

# **Gás contínuo de partículas:**

Cluster expansion nos Ensembles Canônico e  
Grande Canônico

**Thiago Morais Pinto**

Uma tese apresentada para obtenção do grau  
de  
Doutor em Matemática



Departamento de Matemática  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte  
10 de junho de 2014


ATA DA QUINQUAGÉSIMA QUARTA DEFESA DE TESE DO ALUNO THIAGO MORAIS PINTO, REGULARMENTE MATRICULADO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA, DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, REALIZADA NO DIA 10 DE JUNHO DE 2014.

Aos dez dias do mês de junho de 2014, às 15h00, na Sala 3060, reuniram-se os professores abaixo relacionados, formando a Comissão Examinadora homologada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Matemática, para julgar a defesa de tese do aluno **Thiago Morais Pinto**, intitulada: "*Gás contínuo de partículas: Cluster expansion nos ensembles canônico e grande canônico*", requisito final para obtenção do Grau de doutor em Matemática. Abrindo a sessão, o Senhor Presidente da Comissão, Prof. Aldo Procacci, após dar conhecimento aos presentes o teor das normas regulamentares do trabalho final, passou a palavra ao aluno para apresentação de seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores com a respectiva defesa do aluno. Após a defesa, os membros da banca examinadora reuniram-se sem a presença do aluno e do público, para julgamento e expedição do resultado final. Foi atribuída a seguinte indicação: o aluno foi considerado aprovado, por unanimidade. O resultado final foi comunicado publicamente ao aluno pelo Senhor Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a reunião e lavrou a presente Ata, que será assinada por todos os membros participantes da banca examinadora. Belo Horizonte, 10 de junho de 2014.



**PROF. ALDO PROCACCI**

Orientador - (UFMG)



**PROF. CLAUDIO LANDIM**

Examinador - (IMPA)



**PROF. JOÃO CARLOS ALVES BARATA**

Examinador - (USP)



**PROF. ARMANDO GIL MAGALHÃES NEVES**

Examinador - (UFMG)



**PROF. RÉMY DE PAIVA SANCHIS**

Examinador - (UFMG)

À minha mãe, pelo incentivo e apoio ao longo de  
toda a minha vida.

# Agradecimentos

Ao longo de toda minha formação acadêmica, tive o privilégio de conhecer e conviver com uma quantidade significativa de pessoas extraordinárias que direta ou indiretamente contribuíram para a término dessa empreitada.

Seria impossível fazer justiça a todos e citá-los nominalmente, pois tal feito supera em muito a minha limitada capacidade de memória.

À maior parte dessas pessoas, então, só me resta pedir minhas sinceras desculpas e humildemente externar meu profundo agradecimento pelos momentos que compartilhamos.

No entanto, dentre os indivíduos citados acima, existem aqueles que, por razões que fogem ao meu modesto entendimento, acabaram sendo mais próximos e, gradualmente, se transformaram em grandes amigos e/ou referências que serão lembrados para o resto de minha vida.

Não poderia deixar de reconhecer a solidariedade e a amizade sempre expressas pelos parceiros: Daniel, Raul, Vinícius (Neneca), Leila, Clarice, Justino (Piru), Alexandre (Autista) e Fabiana (Fufa); sem os quais os já distantes anos de graduação, e pós-graduação seriam menos enriquecedores, mais tempestuosos e, definitivamente, muito mais sóbrios. E também cumprimentar ao colega Rogério, parceiro de estudos e de orientação, desde os tempos de iniciação científica até meados do doutorado.

Além disso, aproveito esse ensejo para tornar pública a minha admiração e gratidão ao professor Bernardo Nunes Borges de Lima pela dedicação e paciência despendidas em todos os seus cursos bem como no curto período em que fui um dos seus orientandos.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Matemática (DEMAT) da UFOP cujos auxílio e contribuição foram determinantes para a conclusão desse projeto, especialmente, aos amigos de kitnet: Vinícius Vivaldino e Edney.

Assim como, saúdo os professores Cláudio Landim, João Carlos Alves Barata, Armando Gil Magalhães Neves e Rémy de Paiva Sanches que, pronta e generosamente aceitaram o convite para a composição da banca de avaliação da presente

tese de doutorado.

Finalmente, encerro essa singela homenagem manifestando minha profunda estima ao principal responsável pela conclusão desse programa de doutorado, meu orientador: o professor Aldo Procacci.

Sem a sua paciência, bom humor, diligência, otimismo e persistência nada disso seria possível.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Mecânica Estatística de sistemas à alta temperatura e baixa densidade: O método das Cluster Expansions</b>	<b>12</b>
2.1	Notações sobre grafos . . . . .	13
2.2	Cluster expansion para o gás clássico e a Série de Mayer . . . . .	16
2.2.1	O problema combinatório . . . . .	27
2.3	Convergência da Séries de Mayer: Método indireto . . . . .	32
2.3.1	Equações de Kirkwood-Salzburg . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Desigualdades algébricas grafo-árvore</b>	<b>43</b>
3.1	Notações . . . . .	44
3.2	Identidade grafo-árvore de Penrose . . . . .	47
3.3	Identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush . . . . .	53
3.3.1	Desigualdades grafo-árvore via Identidade de Brydges- Federbush . . . . .	59
<b>4</b>	<b>O gás de polímeros abstratos</b>	<b>63</b>
4.1	Introdução . . . . .	63
4.2	O caso hard-core . . . . .	69
4.2.1	Reorganização das séries $\Pi_{\gamma_0}^*(\rho)$ . . . . .	74
4.2.2	Árvores e convergência . . . . .	77
4.2.3	Critérios de convergência . . . . .	80
4.3	Gás de subconjuntos finitos não-sobrepostos de um conjunto enumerável . . . . .	83
4.3.1	Convergência via os critérios dos polímeros abstratos . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Nossos Resultados</b>	<b>87</b>
5.1	Sistemas contínuos de partículas no Ensemble Canônico como um gás de polímeros abstratos . . . . .	87

5.1.1	Sistemas contínuos de partículas: Notações . . . . .	87
5.1.2	Um Teorema no Ensemble Canônico . . . . .	90
5.2	Prova do Teorema 5.1 . . . . .	93
5.2.1	Critério de convergência: Prova do Teorema 5.1, parte ii) . .	94
5.2.2	Energia livre em potências da densidade: Prova do Teo- rema 5.1, parte i) . . . . .	96
5.2.3	Limite superior para a energia livre: prova do Teorema 5.1, parte iii) . . . . .	103
5.3	Novos limites inferiores para o raio de convergência da Série de Mayer em sistemas contínuos de partículas . . . . .	109
5.3.1	Definições . . . . .	109
5.3.2	Novas cotas inferiores para o raio de convergência . . . . .	114
5.3.3	Prova dos Teoremas 5.3 e 5.4 . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Apêndice</b>	<b>123</b>
6.1	O que é Mecânica Estatística? . . . . .	123
6.2	Descrição microscópica versus descrição macroscópica . . . . .	124
6.3	Espaço de fase e ensembles . . . . .	127
6.4	Ensembles Termodinâmicos . . . . .	130
6.4.1	Ensemble Microcanônico . . . . .	130
6.4.2	Ensemble Canônico . . . . .	132
6.4.3	Ensemble Grande Canônico . . . . .	135
6.4.4	Condições sobre energia potencial . . . . .	138

# Capítulo 1

## Introdução

A abordagem rigorosa para sistemas contínuos constituídos por um grande número de partículas interagentes cuja dinâmica é governada pelas leis da Mecânica Clássica tem sido tema de profunda investigação durante as últimas décadas. Em particular, o estudo da fase de baixa densidade, onde o comportamento do sistema deve ser próximo àquele de um gás ideal, deu origem a alguns dos mais notáveis resultados da Física-Matemática. A maioria destes resultados foram obtidos entre 1962 e 1968.

Para tais sistemas, a série de Mayer da pressão (pressão em potências da fugacidade) e a série de virial da pressão (pressão em potências da densidade) eram conhecidas desde a década de 40. J.E. Mayer foi o primeiro a encontrar expressões explícitas para o coeficiente de ordem  $n$  da série de Mayer em termos de uma soma sobre grafos conexos entre os  $n$  vértices das integrais de cluster, e para o coeficiente de ordem  $n$  da série de virial em termos de grafos 2-conexos entre  $n + 1$  vértices das integrais de cluster irredutíveis [27]. No entanto, as questões relacionadas à convergência destas séries foram mantidas sem respostas durante as duas décadas seguintes, pois uma cota superior “direta” do tipo  $C^n$ , onde  $C$  é uma constante, para estes coeficientes de ordem  $n$ , necessária para garantir a analiticidade daquelas séries, era considerada muito difícil de se obter, uma vez que o número de grafos conexos (ou mesmo grafos 2-conexo) entre  $n$  vértices é muito grande (da ordem de  $C^{n^2}$ , onde  $C > 1$ ).

A análise rigorosa da série de Mayer e da série de virial para a pressão de um sistema de partículas começou a produzir resultados com o trabalho de Groeneveld [29] em 1962, onde, pela primeira vez, foi obtida uma cota superior do tipo  $C^n$  para o coeficiente de ordem  $n$  de Mayer-Ursell, porém com a severa restrição de que o potencial em pares considerado era não-negativo. Um ano depois, Penrose [40, 41] e independentemente, Ruelle [17, 18], mostraram que a série



de Mayer de um sistema contínuo de partículas interagindo via um potencial em pares estável e temperado é uma função analítica para pequenos valores da fugacidade, e também obtiveram uma cota inferior para o seu raio de convergência. No ano seguinte, Lebowitz e Penrose [30] determinaram uma cota inferior para o raio de convergência da série de virial (a pressão em função da densidade). Todos estes resultados foram obtidos “indiretamente” (isto é, não se tentou explorar os cancelamentos existentes nas expressões explícitas para os coeficientes como uma soma sobre grafos conexos) via as conhecidas *Equações de Kirkwood-Salzburg* (EKS), que são relações iterativas entre as funções de correlação do sistema, cujo o possível uso para o controle da convergência da série de Mayer e da série de virial foi percebido desde os anos 40, veja [26, 28].

Um método alternativo às KSE foi proposto nos mesmos anos por Penrose [42], que provou a convergência da série de Mayer de um sistema de partículas interagindo via um potencial em pares com um hard-core repulsivo a curtas distâncias (mas, possivelmente, atrativo a grandes distâncias). Para obter este resultado, ele reescreveu a soma sobre os grafos conexos do coeficiente de ordem  $n$  de Mayer-Ursell os agrupando em termos de árvores, obtendo, o primeiro exemplo, até onde sabemos, de uma *Identidade Grafo-Árvore* (IGA). Uma década se passou, quando Brydges e Federbush [16], foram capazes de fornecer, pela segunda vez, uma prova da analiticidade da série de Mayer para a pressão de um gás contínuo cotando diretamente seus coeficientes de ordem  $n$  por meio de um novo tipo de IGA. Posteriormente, tal abordagem direta baseada em IGA foi melhor desenvolvida e sistematizada por diversos autores [1, 8, 9, 15, 16, 20, 50, 53]. Métodos baseados em EKS e IGA são casos particulares do método mais geral, *Cluster Expansion* (CE). IGA são, atualmente, muito mais populares que as antigas EKS, isto se deve, principalmente, a sua flexibilidade e adaptabilidade; mas convém observar que, para sistemas de partículas contínuas interagindo através de um potencial em pares estável e temperado, as cotas obtidas em [17, 18, 30, 40] via EKS nunca foram superadas.

Outra ferramenta muito popular no escopo do método da CE, que precisamos mencionar aqui, é o *Gás de Polímeros Abstratos* (GPA). O gás de polímeros abstratos é, basicamente, um gás de subconjuntos de algum conjunto maior chamados de polímeros que possuem uma fugacidade e interagem por meio de potencial em pares hard-core. Tal modelo, é, de fato, uma ferramenta geral para investigar a analiticidade de funções termodinâmicas de virtualmente todo tipo de sistemas em *lattices* e o seu estudo possui uma longa história que remonta aos anos 60. Na verdade, um gás de subconjuntos de  $\mathbb{Z}^d$ , foi originalmente proposto por Gallavotti e Miracle Solé [24] (como uma ferramenta para o estudo do

modelo de Ising a baixa temperatura) e Gruber e Kunz [14], em que a analiticidade da pressão de um gás a baixas densidades foi provada via métodos das EKS. Este modelo também foi estudado usando-se os métodos IGA, em geral, por Seiler [22] e Cammarota [13]. Em 1986, Kotecký e Preiss [45] propuseram uma generalização deste modelo, em que os polímeros considerados não eram apenas subconjuntos de conjunto dado, e apresentaram uma prova para a convergência da pressão que não era baseada nos métodos da Cluster Expansion usuais, a saber, EKS e IGA. Eles também obtiveram um critério para estimar o raio de convergência que melhoravam aqueles encontrados, até então, por meio da CE. O critério de Kotecký-Preiss foi simplificado e sensivelmente melhorado por Dobrushin [47,48] que o reduziu a um simples argumento indutivo. A beleza da abordagem indutiva para o gás de polímeros formulada por Dobrushin (a que ele chamou, *uma abordagem sem Cluster Expansion*) foi então generalizada e popularizada pelo trabalho de Sokal [3] que apresentou uma extensão do critério de convergência para o gás de polímeros abstratos para interações em pares que não são do tipo hard-core repulsivas. Finalmente, a robustez da Cluster Expansion foi recente revalidada em [43], em que os critérios de Dobrushin e Kotecký-Preiss foram melhorados por meio de IGA argumentos. Além disto, sempre usando como ferramentas IGA's, generalizações adicionais do critério de convergência para o gás de polímeros abstratos para interações em pares que não sejam hard-core e repulsivas foram recentemente dadas em [6,7,49].

Voltando aos sistemas contínuos de partículas, como mencionado acima, todos os resultados rigorosos a respeito da analiticidade na fase de baixa densidade foram obtidos no Ensemble Grande Canônico. Muito recentemente, Pulvirenti e Tsagkarogiannis [21] obtiveram uma prova da analiticidade da energia livre de um sistema de partículas contínuas no Ensemble Canônico. Na sua demonstração, eles combinaram, dentro de método da Cluster Expansion, uma expansão usual de Mayer com a teoria do gás de polímeros abstratos. Neste trabalho, os autores usaram o critério de convergência para o gás de polímeros abstratos dados em [2] e [23]. No entanto, este não é o melhor critério encontrado na literatura. De fato, ele é inferior não apenas ao recente critério de Fernández-Procacci [43], como também, ao critério de Kotecký-Preiss. Além disto, por razões técnicas, em [21], os autores usaram condições de fronteira periódicas (ao contrário das usuais, condições de fronteira livre), e, conseqüentemente, tiveram que impor restrições adicionais sobre o potenciais em pares considerados, além da estabilidade e temperança usuais.

Em [51], revisitamos os cálculos no Ensemble Canônico, propostos por Pulvirenti e Tsagkarogiannis, porém, assumimos somente que as partículas interagem

via um potencial em pares estável e temperado e estão sujeitas à condição de fronteira livre. Usando o critério de Fernández-Procacci para checar a convergência da expansão em polímeros, mostramos a analiticidade da energia livre a baixas densidades no Ensemble Canônico e estabelecemos uma cota inferior para o raio de convergência da série de virial que melhora a cota obtida em [21] e é, surpreendentemente, idêntica à cota inferior para o raio de convergência da série de virial no Ensemble Grande Canônico estabelecido por Lebowitz e Penrose [30] em 1964. Mostramos também que a energia livre de Helmholtz pode ser escrita como uma série em potências da densidade, cujo coeficiente de ordem  $k$  coincide, a menos de termos  $o(N)/N$ , com o coeficiente de virial de ordem  $k$  dividido por  $k + 1$ , de acordo com sua expressão em termos de integrais de cluster conexos originalmente dada por Mayer em 1942 [25]. Por fim, estabelecemos uma cota superior para o coeficiente de virial de ordem  $k$  que sensivelmente melhora, no mínimo a altas temperaturas, a cota obtida por Lebowitz e Penrose em [30].

Complementarmente, cabe ressaltar que em [16], Brydges e Federbush consideraram apenas a classe de potenciais em pares absolutamente integráveis. Tal classe não engloba a maioria dos potenciais fisicamente relevantes, tais como, o potencial em pares hard-core e de Lennard-Jones (ambos não-integráveis, devido a sua divergência à curtas distâncias). No entanto, um recente desenvolvimento da identidade de Brydges-Federbush foi dado em [6,7], dentro do escopo da teoria de gás de polímeros abstratos. Tal abordagem foi utilizada em [7] para construir uma Cluster Expansion válida para polímeros abstratos interagindo via um potencial que não é puramente hard-core. Adicionalmente, os resultados contidos em [6,7] indicam fortemente que o domínio de aplicabilidade da igualdade grafo-árvore de Brydges-Federbush poderia ser estendido para considerar também sistemas contínuos de partículas interagindo através de potenciais que não são absolutamente integráveis.

Para tanto, em [52], utilizamos a identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush sob a luz das generalizações obtidas em [6,7] e mostramos que esta pode ser utilizada para produzir cotas alternativas para importantes classes de potenciais em pares que não foram consideradas no trabalho original de Brydges e Federbush. Mais precisamente, a partir da identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush, derivamos novas desigualdades que aplicadas a classe de potenciais consideradas por Penrose em 1967 (ou seja, potenciais hard-core a curtas distâncias com cauda atrativa) nos levam, claramente, a melhores cotas quando confrontadas aos resultados clássicos obtido por Penrose e Ruelle.

Além disto, nossas desigualdades também nos permitem implementar cotas superiores para uma nova classe de potenciais que engloba o importante caso

de potenciais do tipo Lennard-Jones. No entanto, neste caso, uma comparação direta com os resultados clássicos é muito complicada e, em geral, depende do modelo, uma vez que, deve-se ser capaz de calcular ou cotar as constantes de estabilidade envolvidas nas estimativas para os potenciais considerados. Apesar disto, esperamos que nossas cotas possam promover uma melhoria das cotas clássicas mesmo para potenciais do tipo de Lennard-Jones e planejamos investigar tais questões em um trabalho futuro.

Neste trabalho, descrevemos os resultados apresentados em [51] e [52]. De maneira a tornar a exposição mais simples e organizada, estruturamos nosso texto da seguinte forma:

No Capítulo 2, introduzimos o que foi, historicamente, a primeira aplicação da Cluster Expansion, a saber, a expansão de Mayer para o logaritmo da função de partição, no Ensemble Grande Canônico, de um sistema de partículas a baixa densidade e alta temperatura (gás de partículas), conhecida como Série de Mayer. Também, discutimos os problemas relacionados à convergência desta série formal e como Lebowitz e Penrose estabeleceram indiretamente uma cota inferior para o raio de convergência desta série através das Equações de Kirkwood-Salzburg. Conforme mostramos, embora este método produza a melhor estimativa para o raio de convergência da Série de Mayer encontrada na literatura, o mesmo depende de complicadas manipulações, de modo que, sua adaptação a contextos mais gerais se torna impraticável.

Os métodos práticos para se determinar a convergência da Série de Mayer são apresentados no Capítulo 3 por meio das Identidades Grafo-Árvore de Penrose e Brydges-Federbush, que nos permitem resolver diretamente os problemas combinatórios inerentes a esta série. Também estabelecemos, através da manipulação da identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush, algumas desigualdades necessárias para a demonstração de alguns de nossos resultados.

O Capítulo 4 foi dedicado a teoria do Gás de Polímeros Abstratos, discussão e comparação de seus principais critérios de convergência. Também aplicamos tais critérios ao importante caso do gás de subconjuntos finitos não-sobrepostos de um conjunto enumerável.

Finalmente, no Capítulo 5, enunciamos e provamos os principais resultados em [51] e [52].

Para tornar este trabalho o mais auto-contido possível, acrescentamos ao final, um Apêndice em que explicamos rapidamente como o formalismo dos Ensembles Gibbsianos unifica as descrições da Mecânica Estatística e da Termodinâmica para sistemas macroscópicos.

## Capítulo 2

# Mecânica Estatística de sistemas à alta temperatura e baixa densidade: O método das Cluster Expansions

Os modelos mais simples considerados pela Mecânica Estatística são aqueles em que os seus constituintes são, ou podem ser tratados como, entidades não-interagintes. Apesar da sua importância intrínseca, tais modelos possuem limitações quando aplicados a sistemas que realmente são encontrados na natureza.

Assim, de maneira a obter um contato real entre teoria e experimento, devemos levar em conta as interações entre as partículas que compõem o sistema. No entanto, encontramos, na maioria dos casos, sérias dificuldades de análise. Estas dificuldades são menos severas no caso de sistemas tais como gases à baixa densidade para o qual, o correspondente sistema não-interagente pode servir como uma primeira aproximação (neste caso, a distância média entre as partículas é grande o suficiente, de modo que, podemos desprezar a interação entre as mesmas). As expressões matemáticas para as várias quantidades físicas pertencentes a tal sistema podem ser escritas na forma de *expansões em séries*, cujos primeiros termos descrevem os resultados do sistema ideal correspondente e os termos subsequentes fornecem as correções advindas das interações entre as partículas do sistema real. Um método sistemático para realizar tais expansões, no caso de gases obedecendo às leis da Mecânica Clássica, foi desenvolvido por Mayer e seus colaboradores [25,27], a partir de 1937, e é conhecido como método das "*Cluster Expansions*".

Sua generalização, aplica-se também a gases obedecendo às leis da Mecânica Quântica, foi iniciada por Kanh e Uhlenbeck [11] e aperfeiçoada por Lee e Yang

[31–35].

## 2.1 Notações sobre grafos

Começamos apresentando algumas definições sobre grafos que serão úteis posteriormente. Seja  $V$  um conjunto finito, denotamos por  $|V|$ , o número de elementos de  $V$ . Também, denotaremos por  $P(V)$ , o conjunto das partes de  $V$  (isto é, o conjunto de todos os subconjuntos de  $V$ ) e por  $P^k(V) = \{U \subset V : |U| = k\}$  (ou seja, o conjunto de todos os subconjuntos de  $V$  com cardinalidade  $k$ ). Em particular, quando  $V = \{1, 2, \dots, n\}$ , escrevemos resumidamente,  $P(\{1, 2, \dots, n\}) := P_n$  e  $P^k(\{1, 2, \dots, n\}) := P_n^k$ .

**Definição 2.1.** Um grafo é um par  $g = (V_g, E_g)$ , onde  $V_g$  é um conjunto enumerável e  $E_g \subset P^2(V_g)$ . O conjunto  $V_g$  é chamado de conjunto de vértices de  $g$  e os elementos de  $V_g$  são conhecidos como vértices do grafo  $g$ , enquanto  $E_g$  é chamado de conjunto de elos de  $g$  e os seus elementos, são ditos elos do grafo  $g$ .

Dado um grafo  $g = (V_g, E_g)$ , o conjunto  $\text{Supp } g = \{x \in V_g : \exists e \in E_g \text{ com } x \in e\}$  é chamado como *suporte* de  $g$ . Note que  $\text{Supp } g \subset V_g$ . Sejam  $g = (V_g, E_g)$  e  $f = (V_f, E_f)$  dois grafos, dizemos que  $f \subset g$ , se  $V_f \subset V_g$  e  $E_f \subset E_g$ .

**Definição 2.2.** Um grafo  $g = (V_g, E_g)$  é dito *conexo* se para cada par  $B, C$  de subconjuntos de  $V_g$  tais que  $B \cup C = V_g$  e  $B \cap C = \emptyset$ , existe  $e \in E_g$  tal que  $e \cap B \neq \emptyset$  e  $e \cap C \neq \emptyset$ . Se  $g$  é conexo, então  $\text{Supp } g = V_g$ .

Denotaremos por  $\mathcal{G}_V$ , o conjunto de todos os grafos com conjunto de vértices em  $V$  e por  $G_V$ , o conjunto de todos os grafos conexos com conjunto de vértices  $V$ . Em particular, para  $V = \{1, 2, \dots, n\}$  escreveremos  $\mathcal{G}_n = \mathcal{G}_{\{1, 2, \dots, n\}}$  para representar o conjunto de todos os grafos com conjunto de vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  e por  $G_n = G_{\{1, 2, \dots, n\}}$ , o conjunto de todos os grafos conexos com conjunto de vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Também escreveremos, resumidamente:

$$[n] = \{1, 2, \dots, n\}, \quad (2.1)$$

$$E_n = \{\{i, j\} \in P_n^2\}, \quad (2.2)$$

isto é,  $E_n$  é o conjunto de todos pares não-ordenados  $\{i, j\}$  no conjunto  $[n]$ .

**Definição 2.3.** Um grafo conexo  $\tau \in G_V$  tal que  $|E_\tau| = |V| - 1$  e chamado de grafo *árvore*.

Denotaremos por  $T_V$ , o conjunto de todas as árvores com conjunto de vértices  $V$ . Note que  $T_V \subset G_V$ . O conjunto de todas as árvores no conjunto  $[n]$  será denotado por  $T_n$ .

**Definição 2.4.** *Sejam  $g = (V_g, E_g)$  um grafo e  $x \in V_g$ . O grau (ou número de incidência)  $d_x$  do vértice  $x$  em  $g$  é o número de elos  $e \in E_g$  tais que  $x \in e$ .*

Observe que em uma árvore  $\tau \in T_n$ , os números de incidência  $d_1, d_2, \dots, d_n$  dos vértices  $1, 2, \dots, n$  satisfazem a identidade:

$$d_1 + d_2 + \dots + d_n = 2n - 2, \quad (2.3)$$

isto segue, imediatamente, do fato de que em uma árvore temos exatamente  $n - 1$  elos e cada elo contém dois vértices da árvore. Além disto, temos as seguintes restrições para o número de incidência  $d_i$  de um vértice  $i$  em uma árvore  $\tau$

$$1 \leq d_i \leq n - 1. \quad (2.4)$$

O número de árvores em  $T_n$  pode ser explicitamente calculado usando as fórmulas de Cayley. Tais fórmulas são apresentadas no seguinte Lema:

**Lema 2.1.**

$$\sum_{\substack{\tau \in T_n \\ d_1, d_2, \dots, d_n \text{ fixados}}} 1 = \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i - 1)!}. \quad (2.5)$$

Além disto,

$$|T_n| = \sum_{\tau \in T_n} 1 = n^{n-2}. \quad (2.6)$$

*Demonstração.* Provaremos (2.5) por indução. Note que (2.5) é trivialmente verdadeira para  $n = 2$ . Suponha, agora, que (2.5) é verdadeira para toda árvore com  $n$  vértices e com quaisquer números de incidência  $d_1, d_2, \dots, d_n$  e provaremos que (2.5) também será válida para toda árvore com  $n + 1$  vértices e com quaisquer números de incidência  $d_1, d_2, \dots, d_n, d_{n+1}$ .

Tome uma árvore  $\tau$  com  $n + 1$  vértices e números de incidência nos vértices fixados nos valores  $d_1, d_2, \dots, d_n, d_{n+1}$ . Tal árvore possui no mínimo dois vértices com número de incidência iguais a 1. Sem perda de generalidade, iremos supor que  $d_{n+1} = 1$  (caso contrário, podemos sempre renomear os vértices de  $\tau$ ). Agora, se  $d_{n+1} = 1$ , então existe um elo em  $\tau$  que liga o vértice  $n + 1$  a algum vértice  $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ . Este vértice  $j$  possui seguramente  $d_j \geq 2$ , isto é, há no mínimo outro elo começando em  $j$  que termina em um outro vértice  $k \in \{1, 2, \dots, n\}$ , uma vez que  $\tau$  é conexa. De modo que, podemos contar as árvores com  $n + 1$

vértices e números de incidência  $d_1, d_2, \dots, d_n$  fixados com se segue.

Cada vez que fixamos o elo unindo  $n + 1$  a algum vértice  $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ , contamos todas as árvores em  $\{1, 2, \dots, n\}$  com número de incidência fixados nos valores  $d_1, d_2, \dots, d_{j-1}, d_j - 1, d_{j+1}, \dots, d_n$ , usando a hipótese de indução. A saber,

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{\tau \in T_{n+1} \\ d_1, d_2, \dots, d_{n+1} \text{ fixados}}} 1 = \\
&= \sum_{\substack{j \in \{1, 2, \dots, n\}: \\ d_j \geq 2}} \frac{(n-2)!}{(d_1-1)!(d_2-1)! \cdots (d_{j-1}-1)!(d_j-2)!(d_{j+1}-1)! \cdots (d_n-1)!} = \\
&= \sum_{\substack{j \in \{1, 2, \dots, n\}: \\ d_j \geq 2}} \frac{(n-2)!(d_j-1)}{(d_1-1)! \cdots (d_{j-1}-1)!(d_j-1)!(d_{j+1}-1) \cdots (d_n-1)!(d_{n+1}-1)!} = \\
&= \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^{n+1} (d_i-1)!} \sum_{j=1}^n (d_j-1),
\end{aligned}$$

onde acima reescrevemos,

$$\frac{1}{(d_j-2)!} = \frac{(d_j-1)}{(d_j-1)!(d_{n+1}-1)!},$$

e usando o fato que  $d_{n+1} = 1$  e daí,  $(d_{n+1}-1)! = 0! = 1$ . Agora, por (2.3), temos:

$$\sum_{j=1}^n (d_j-1) = \sum_{j=1}^{n+1} (d_j-1) = \sum_{j=1}^{n+1} d_j - (n+1) = 2(n+1) - 2 - (n+1) = n-1,$$

portanto,

$$\sum_{\substack{\tau \in T_n \\ d_1, d_2, \dots, d_n \text{ fixados}}} 1 = \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^{n+1} (d_i-1)!} (n-1) = \frac{(n-1)!}{\prod_{i=1}^{n+1} (d_i-1)!},$$

e (2.5) está provado. Agora, (2.6) segue diretamente de (2.5). De fato, usando (2.3), (2.4) e (2.5), segue que:

$$\sum_{\tau \in T_n} 1 = \sum_{\substack{d_1, d_2, \dots, d_n: 1 \leq d_i \leq n-1 \\ d_1 + d_2 + \dots + d_n = 2n-2}} \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i-1)!} = \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: 0 \leq s_i \leq n-2 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n = n-2}} \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n s_i!} = n^{n-2},$$

onde na última igualdade acima, usamos o Multinômio de Newton. □



## 2.2 Cluster expansion para o gás clássico e a Série de Mayer

Considere um gás monoatômico composto por  $n$  partículas idênticas, obedecendo às leis da Mecânica Clássica, confinadas em uma caixa  $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$ , cujo volume será denotado por  $|\Lambda|$ . O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{p}_i$  representa o momento de  $i$ -ésima partícula e  $U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ , a energia potencial entre as partículas do sistema.

Assumiremos que as partículas interagem via um potencial em pares  $V(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_j) = V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  depende apenas da distância entre as partículas  $i$  e  $j$ , de modo que, a energia potencial  $U$  do sistema pode ser escrita como:

$$U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (2.8)$$

Admitimos, também, que o potencial em pares  $V(\mathbf{x})$  satisfaz as seguintes propriedades:

- *Estabilidade*: Existe  $B \geq 0$  tal que, para todo  $n \in \mathbb{N}$  e todo  $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \in \mathbb{R}^{3n}$ :

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \geq -Bn. \quad (2.9)$$

- *Temperança*: Existem constantes  $\delta > 0$ ,  $A > 0$  e  $r_0 > 0$  tais que:

$$|V(\mathbf{x})| \leq \frac{A}{\|\mathbf{x}\|^{3+\delta}}, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 : \|\mathbf{x}\| \geq r_0. \quad (2.10)$$

**Observação 2.1.** As condições de estabilidade e temperança de um potencial em pares  $V$  implicam que:

$$C(\beta) = \int_{\mathbb{R}^3} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} < +\infty, \quad \forall \beta > 0. \quad (2.11)$$

*Demonstração.* De fato, sejam  $r_0$ ,  $\delta$  e  $A$  tomados como na definição (2.10).

Dado  $\epsilon > 0$ , existe  $r_\beta^* \geq r_0$ , tal que:

$$\beta |V(\mathbf{x})| \leq \frac{\beta A}{\|\mathbf{x}\|^{3+\delta}} < \epsilon; \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 : \|\mathbf{x}\| \geq r_\beta^*. \quad (2.12)$$

Deste modo, se  $\|\mathbf{x}\| \geq r_\beta^*$ , podemos representar  $e^{-\beta V(\mathbf{x})}$  como:

$$e^{-\beta V(\mathbf{x})} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^n [V(\mathbf{x})]^n}{n!}. \quad (2.13)$$

Logo, pela estimativa de erro para uma série alternada, temos:

$$|e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| \leq \beta |V(\mathbf{x})|, \quad \text{se } \|\mathbf{x}\| \geq r_\beta^*. \quad (2.14)$$

Assim, segue que:

$$\int_{\mathbb{R}^3 \setminus B(r_\beta^*)} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} \leq \beta \int_{\mathbb{R}^3 \setminus B(r_\beta^*)} \frac{A}{\|\mathbf{x}\|^{3+\delta}} d\mathbf{x} = 4\pi A\beta \int_{r_\beta^*}^{+\infty} \frac{1}{r^{1+\delta}} dr < +\infty, \quad (2.15)$$

onde  $B(r_\beta^*)$  denota a bola aberta centrada na origem de raio  $r_\beta^*$ .

Por outro lado, a condição de estabilidade (2.9), para  $n = 2$ , implica que:

$$V(\mathbf{x}) \geq -2B. \quad (2.16)$$

Portanto,

$$\int_{B(r_\beta^*)} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} \leq \int_{B(r_\beta^*)} |e^{2\beta B} - 1| d\mathbf{x} = |e^{2\beta B} - 1| V(B(r_\beta^*)), \quad (2.17)$$

onde  $V(B(r_\beta^*))$  denota o volume da bola  $B(r_\beta^*)$ .

Usando (2.15) e (2.17) na expressão de  $C(\beta)$ , obtemos o resultado.  $\square$

Com o precedente Hamiltoniano, a função de partição do sistema no formalismo do Ensemble Grande Canônico é definida por:

$$\Xi(\beta, \Lambda, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n! h^{3n}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_n \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n e^{-\beta H(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n)}, \quad (2.18)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\beta = (kT)^{-1}$ , com  $T$  representando a temperatura do sistema e  $k$ , a constante de Boltzmann. O parâmetro  $z$  acima conhecido como “fugacidade” do sistema.

Note que o termo  $h^{3n}$  acima, foi escolhido de modo a tornar  $\Xi(\beta, \Lambda, z)$  uma grandeza adimensional<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Veja Apêndice 1 para detalhes

Agora, observe que podemos realizar, facilmente, as integrações com relação aos momentos para reescrever a função de partição  $\Xi$  como:

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)}, \quad (2.19)$$

onde:

$$\lambda = z \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}.$$

A série em (2.19) é denominada função de partição “configuracional” do sistema no Ensemble Grande Canônico e o parâmetro  $\lambda$  é chamado de “atividade configuracional” do sistema (ou simplesmente, “atividade”).

A Termodinâmica do sistema é obtida através da função de partição, por meio da seguinte relação:

$$\beta P_{\Lambda}(\beta, \lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda),$$

onde  $P_{\Lambda}$  representa a pressão do sistema a volume finito.

Mais especificamente, estamos interessados na existência do *limite termodinâmico da pressão*<sup>2</sup>, definido por:

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \beta P_{\Lambda}(\beta, \lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) \equiv \beta P(\beta, \lambda).$$

Pode-se mostrar que, se o potencial em pares  $V(\mathbf{x})$  é estável e temperado, então o limite acima sempre existe e é finito [19].

Conseqüentemente, procuramos por uma expansão em série de potências em  $\lambda$  para o logaritmo de  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$ , válida para pequenos valores de  $\lambda$  e  $\beta$ , que corresponde à região em que o sistema possui baixa densidade e alta temperatura. Tal expansão é sempre possível, devido à estrutura de (2.19). De fato, como uma série de potências em  $\lambda$  esta função possui a seguinte forma:

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + c_1 \lambda + c_2 \lambda^2 + c_3 \lambda^3 + \cdots = 1 + O(\lambda).$$

Assim,  $\ln(1 + O(\lambda))$  pode ser expandido, novamente, em séries de potências de  $\lambda$ . De fato, provaremos o seguinte teorema:

---

<sup>2</sup>Veja Apêndice 1 para detalhes

**Teorema 2.1.** *Seja  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$  definida como em (2.19), então:*

$$\frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n(\beta, \Lambda) \lambda^n, \quad (2.20)$$

onde

$$b_n(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \Phi^T(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_n), \quad (2.21)$$

com

$$\phi^T(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_n) = \begin{cases} \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1] & , \text{ se } n \geq 2 \\ 1 & , \text{ se } n = 1 \end{cases}, \quad (2.22)$$

onde lembramos que  $G_n$  é o conjunto de todos os grafos conexos em  $\{1, 2, \cdots, n\}$  e se  $g \in G_n$ , então o seu conjunto de elos é denotado por  $E_g$ .

A série de potências do lado direito de (2.20) é conhecida como a série de Mayer da pressão e os coeficientes  $b_n(\beta, \Lambda)$  são chamados de coeficientes de ordem  $n$  de Mayer-Ursell (ou integral de cluster conexo de ordem  $n$ ). Por enquanto, a Série de Mayer é apenas uma série formal, uma vez que o teorema não nos diz nada a respeito da convergência desta série.

*Demonstração.* Inicialmente, observamos que o tipo usual de potencial em pares  $V(|\mathbf{x}|) = V(r)$  apresenta a forma qualitativa mostrada na figura abaixo:

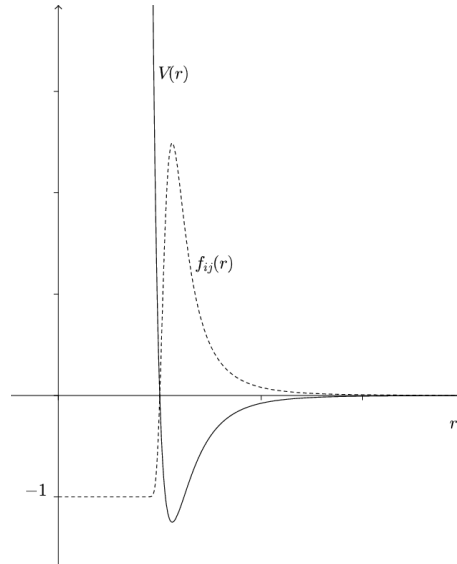


Figura 2.1: Potencial em pares  $V(r)$  e função de Mayer  $f_{ij}(r)$

Note que  $V(r)$  é zero para grandes valores de  $r$ , decresce a valor mínimo negativo a uma distância  $r$  pequena, tipicamente da ordem  $10^{-10}$  m, e então cresce

rapidamente, conforme  $r$  decresce, atingindo valores positivos muito altos para distâncias próximas de zero.

Deste modo, cada termo  $e^{-\beta V(r)}$  aproxima-se da unidade para grandes valores de  $r$ , para os quais  $V(r)$  é zero, de modo que, será conveniente definir a função:

$$f_{i,j}(r) := e^{-\beta V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1 = e^{-\beta V_{i,j}(r)} - 1,$$

que se aproxima de zero, para grandes valores da distância  $r$  entre as partículas  $i$  e  $j$ . Tal função é conhecida como função de Mayer e o seu comportamento qualitativo, correspondente ao potencial  $V(r)$ , também é mostrado na figura 2.1.

Daí, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} = \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{1 \leq i < j \leq n} e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} = \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{1 \leq i < j \leq n} [1 + f_{i,j}(r)]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Agora, expandindo o produtório acima, obtemos:

$$\begin{aligned} &\prod_{1 \leq i < j \leq n} [1 + f_{i,j}(r)] = \\ &= 1 + \sum_{i_1 < j_1} f_{i_1, j_1}(r) + \sum_{i_1 < j_1} \sum_{i_2 < j_2} f_{i_1, j_1}(r) f_{i_2, j_2}(r) + \cdots + \\ &+ \sum_{i_1 < j_1} \sum_{i_2 < j_2} \cdots \sum_{i_k < j_k} \prod_{s=1}^k f_{i_s, j_s}(r) + \cdots + \prod_{i=1}^{n-1} \prod_{\substack{1 < j \leq n \\ j > i}} f_{i,j}(r). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Um modo conveniente de enumerar todos os termos na expansão acima é associar cada termo a um grafo (não necessariamente conexo) no conjunto  $[n]$ , definido da seguinte maneira:

*O conjunto de vértices do grafo é representado por uma coleção de círculos distintos enumerados por  $1, 2, \dots, n$  e adicionamos um elo, neste grafo, ligando o círculo  $i$  ao círculo  $j$  se, e somente se, a função  $f_{i,j}$  ocorre neste termo.*

Observe que qualquer termo em (2.24) pode ser representado por um grafo desta forma e, reciprocamente, todo grafo com conjunto de vértices  $[n]$  corresponde a exatamente um termo da soma (2.24).

Por exemplo, se  $n = 12$ , ao termo:

$$\left\{ f_{1,2}(r)f_{1,4}(r)f_{1,5}(r)f_{2,5}(r)f_{3,6}(r)f_{6,8}(r)f_{7,11}(r)f_{9,11}(r)f_{10,11}(r) \right\}, \quad (2.25)$$

associamos o seguinte grafo:

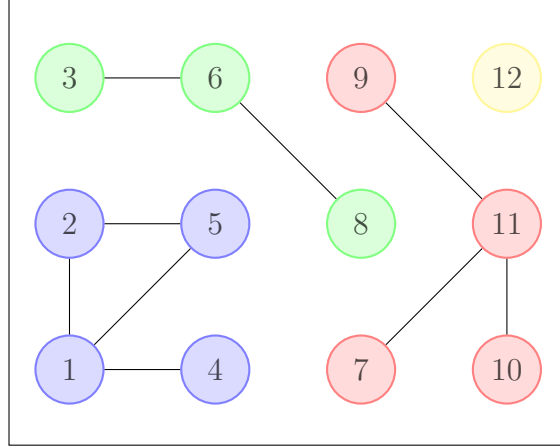


Figura 2.2: O grafo  $g \in \mathcal{G}_{12}$  associado a (2.25)

Deste modo, podemos escrever:

$$\prod_{1 \leq i < j \leq n} [1 + f_{i,j}(r)] = \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} f_{i,j}(r), \quad (2.26)$$

onde  $\mathcal{G}_n$  é o conjunto de todos os grafos (conexos ou não) no conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Note que ao termo 1 da expansão, associamos o grafo vazio, ou seja, o grafo  $g$  tal que  $E_g = \emptyset$ .

Qualquer grafo  $g \in \mathcal{G}_n$  pode, em geral, ser decomposto em unidades menores chamadas *componentes conexas* de  $g$ . Onde cada componente conexa é composta por um subgrafo conexo  $g'$  de  $g$ , ou seja, um grafo tal que  $g' \subset g$  e cujos vértices que estão direta ou indiretamente ligados, através de elos, a todos os outros vértices de  $g'$ . Por exemplo, na Figura 2.2, as componentes conexas do grafo  $g$  estão representadas por vértices de mesma cor.

Isto sugere que podemos reorganizar a soma sobre os grafos  $g \in \mathcal{G}_n$  em (2.26) em termos de grafos conexas no conjunto  $[n]$ .

Para tanto, se  $1 \leq k \leq n$ , denotamos por  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$ , uma partição do conjunto  $[n]$ . Ou seja, para todo  $i, j \in \{1, 2, \dots, k\}$ , temos  $P_i \neq \emptyset$ ,  $P_i \cap P_j = \emptyset$  e  $\cup_{i=1}^k P_i = [n]$ . Representaremos, também, por  $x_{P_i}$ , o conjunto de coordenadas  $x_j$  com  $j \in P_i$  e, por  $\Pi_n$ , o conjunto de todas as partições do conjunto  $[n]$ .

Agora, observe que cada grafo  $g \in \mathcal{G}_n$ , induz naturalmente uma partição  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$  do conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$ , a saber, aquela determinada pelas componentes conexas do grafo  $g$ . Em contrapartida, fixada uma partição  $\{P_1, P_2, \dots, P_s\}$  existem, em geral, diversos grafos  $g' \in \mathcal{G}_n$  cujas componentes conexas coincidem com os átomos da partição dada. Por exemplo,

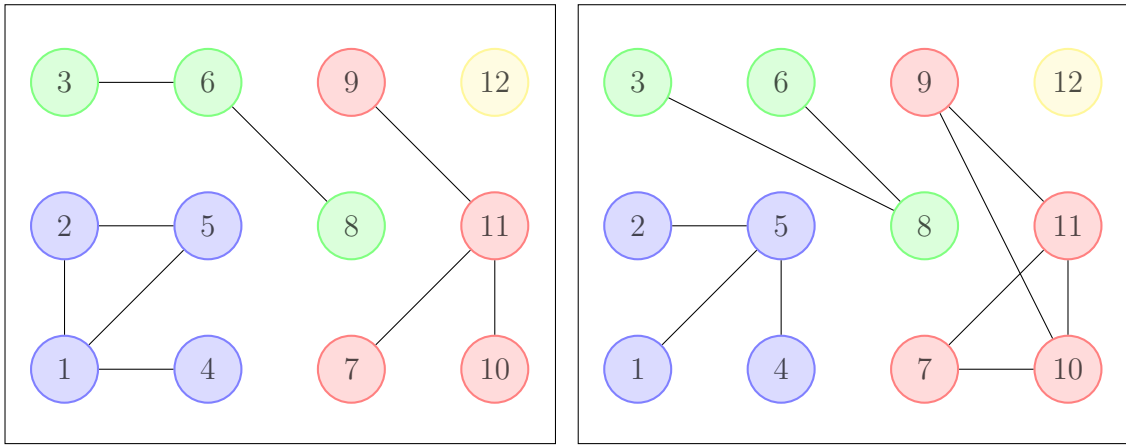


Figura 2.3: Exemplos de dois grafos em  $\mathcal{G}_{12}$  cujas componentes conexas coincidem com os átomos de uma partição do conjunto  $\{1, 2, \dots, 12\}$ . Novamente, representamos os vértices pertencentes a uma mesma componente conexa pela mesma cor.

Definindo, a relação de equivalência

$$g' \sim g \Leftrightarrow g' \text{ e } g \text{ induzem a mesma partição do conjunto } \{1, 2, \dots, n\},$$

ou seja,  $g' \sim g$  se, e somente se, as componentes conexas de  $g'$  e  $g$  denotadas, respectivamente, por  $\{g'_1, g'_2, \dots, g'_k\}$  e  $\{g_1, g_2, \dots, g_k\}$  possuem o mesmo conjunto de vértices, isto é:

$$V_{g'_1} = V_{g_1}; \quad V_{g'_2} = V_{g_2}; \quad \dots; \quad V_{g'_k} = V_{g_k}.$$

Denotando a classe de equivalência de um grafo  $g$  por:

$$\bar{g} = \{g' \in \mathcal{G}_n : g' \sim g\},$$

segue que:

$$\sum_{g \in \mathcal{G}_n} [\dots] = \sum_{\bar{g} \in (\mathcal{G}_n / \sim)} \sum_{g' \in \bar{g}} [\dots],$$

onde  $(\mathcal{G}_n / \sim)$  representa o conjunto de todas as classes de equivalência.

Por outro lado, note que ao somar sobre todas as classes de equivalência da relação  $(\sim)$  estamos, na verdade, realizando uma soma sobre todas as possíveis partições do conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Isto é,

$$\sum_{\bar{g} \in (\mathcal{G}_n / \sim)} [\dots] = \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} [\dots].$$

Além disto, observe que se  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$  é a partição induzida pela classe de equivalência  $\bar{g}$ , então fazer a soma sobre todos os grafos  $g' \in \mathcal{G}_n$  tais que  $g' \in \bar{g}$  é equivalente a somar sobre todos os grafos conexos  $g_i$  com conjuntos de vértices em  $P_i$ . Ou seja,

$$\sum_{g' \in \bar{g}} [\dots] = \sum_{g_1 \in G_{P_1}} \dots \sum_{g_k \in G_{P_k}} [\dots].$$

Consequentemente,

$$\begin{aligned} \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} f_{i,j}(r) &= \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \sum_{g' \in \bar{g}} \prod_{\{i,j\} \in E_{g'}} f_{i,j}(r) = \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \left\{ \left[ \sum_{g_1 \in G_{P_1}} \prod_{\{i_1, j_1\} \in E_{g_1}} f_{i_1, j_1}(r) \right] \dots \left[ \sum_{g_k \in G_{P_k}} \prod_{\{i_k, j_k\} \in E_{g_k}} f_{i_k, j_k}(r) \right] \right\} = \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \prod_{j=1}^k \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}). \end{aligned}$$

Logo:

$$\sum_{g \in \mathcal{G}_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} f_{i,j}(r) = \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\}} \prod_{j=1}^k \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}),$$

onde

$$\phi^T(\mathbf{x}_{P_j}) = \begin{cases} \sum_{g \in G_{P_j}} \prod_{\{i,j\} \in E_g} f_{i,j}(r) & , \text{ se } |P_j| \geq 2 \\ 1 & , \text{ se } |P_j| = 1 \end{cases},$$

observe que, agora,  $\sum_{g \in G_{P_j}}$  corre sobre todos os grafos conexos no conjunto  $P_j$ .

Assim,

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \dots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \prod_{j=1}^k \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}).$$



Note que cada termo  $\phi^T(\mathbf{x}_{P_j})$  depende apenas do conjunto de coordenadas  $\mathbf{x}_i$  com  $i \in P_j$  e uma vez que  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$  forma uma partição do conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$ , podemos escrever:

$$\int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n = \int_{\Lambda^{|P_1|}} d\mathbf{x}_{P_1} \cdots \int_{\Lambda^{|P_k|}} d\mathbf{x}_{P_k},$$

onde denotamos por  $d\mathbf{x}_{P_j} = \prod_{i \in P_j} d\mathbf{x}_i$ . Daí,

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \prod_{j=1}^k \int_{\Lambda^{|P_j|}} \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}) d\mathbf{x}_{P_j}.$$

Observe que o fator

$$\int_{\Lambda^{|P_j|}} \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}) d\mathbf{x}_{P_j} = \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_{|P_j|} \phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{|P_j|}),$$

depende apenas de  $|P_j|$  e não mais de  $\mathbf{x}_i$  (uma vez que as coordenadas espaciais foram integradas) e nem mesmo do conjunto  $P_j$ , pois  $i \in P_j$  é apenas um índice atribuído a uma variável muda. Isto é,

$$\int_{\Lambda^{|P_j|}} \phi^T(\mathbf{x}_{P_j}) d\mathbf{x}_{P_j} = \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_{|P_j|} \phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{|P_j|}) = \varphi(|P_j|),$$

onde os números  $|P_j|$  são inteiros não-negativos submetidos à condição  $\sum_{j=1}^n |P_j| = n$ . Portanto, temos:

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k=1}^n \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \prod_{j=1}^k \varphi(|P_j|).$$

Agora, note que:

$$\begin{aligned} \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \in \Pi_n} \prod_{j=1}^k \varphi(|P_j|) &= \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} : \\ |P_1| = m_1, \dots, |P_k| = m_k}} \prod_{j=1}^k \varphi(m_j) = \\ &= \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \prod_{j=1}^k \varphi(m_j) \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} : \\ |P_1| = m_1, \dots, |P_k| = m_k}} 1 = \\ &= \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \prod_{j=1}^k \varphi(m_j) \left( \frac{n!}{m_1! \cdots m_k!} \right). \end{aligned}$$

Uma vez que

$$\sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} : \\ |P_1| = m_1, \dots, |P_k| = m_k}} 1 = \frac{n!}{m_1! \cdots m_k!},$$

ou seja,  $n!/(m_1! \cdots m_k!)$  é o número de partições do conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$  contendo  $k$  átomos  $P_1, P_2, \dots, P_k$  tais que os números  $|P_1|, |P_2|, \dots, |P_k|$  estão fixados nos valores  $m_1, m_2, \dots, m_k$ , respectivamente.

Também dividimos por  $k!$ , pois a mesma partição  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$  aparece exatamente  $k!$  vezes na soma:

$$\sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} : \\ |P_1| = m_1, \dots, |P_k| = m_k}} .$$

Daí, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \frac{n!}{m_1! \cdots m_k!} \prod_{j=1}^k \varphi(m_j) = \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \frac{1}{m_1! \cdots m_k!} \prod_{j=1}^k \varphi(m_j) = \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \prod_{j=1}^k \frac{\varphi(m_j)}{m_j!} \lambda^{m_j} = \\ &= 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{n=k}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_k : m_i \geq 1 \\ m_1 + \dots + m_k = n}} \prod_{j=1}^k \frac{\varphi(m_j)}{m_j!} \lambda^{m_j} = \\ &= 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \prod_{j=1}^k \left[ \sum_{m_j=1}^{\infty} \frac{\varphi(m_j)}{m_j!} \lambda^{m_j} \right] = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi(m)}{m!} \lambda^m \right]^k . \end{aligned}$$

Logo,

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \varphi(n) \right]^k = \exp \left\{ \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \varphi(n) \right] \right\} .$$

E finalmente,

$$\begin{aligned} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \varphi(n) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \left\{ \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} f_{i,j}(r) \right\} , \end{aligned}$$

que conclui a prova do teorema. □

**Observação 2.2.** O coeficiente de ordem  $n$  de Mayer-Ursell,  $b_n(\beta, \Lambda)$ , definido por:

$$b_n(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \sum_{g \in G_n} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_g} f(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|). \quad (2.27)$$

É uma grandeza adimensional e no limite, quando  $|\Lambda| \rightarrow \infty$ , se aproxima de um valor finito,  $b_n^*(\beta)$ , que é um número independente do tamanho de  $\Lambda$ . Ou seja,

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} b_n(\beta, \Lambda) := b_n^*(\beta). \quad (2.28)$$

*Demonstração.* De fato, fixados um grafo  $g \in G_n$  e uma das  $n$  partículas, na posição  $\mathbf{x}_1$ , digamos, realizamos a integração sobre as  $n - 1$  partículas remanescentes, para determinar:

$$\int_{\Lambda} d\mathbf{x}_2 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_g} f(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|). \quad (2.29)$$

Se o potencial em pares  $V$  é temperado, a maior contribuição para o termo (2.29) provém de configurações em que as  $n$  partículas se encontram mais próximas umas das outras <sup>3</sup>.

Finalmente, integramos sobre a coordenada  $\mathbf{x}_1$  que foi mantida fixada e obtemos um fator  $|\Lambda|$ , que cancela-se com  $|\Lambda|$  no denominador de (2.27).

Deste modo, a dependência do coeficiente  $b_n(\beta, \Lambda)$  relação ao tamanho da caixa nada mais é que um mero “efeito de superfície”, efeito que desaparece quando  $|\Lambda| \rightarrow \infty$ , resultando em um número independente do volume  $b_n^*(\beta)$ .  $\square$

**Observação 2.3.** Pelo Teorema 2.1 e pela Observação 2.2, temos que:

$$\beta P(\beta, \lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \beta P_{\Lambda}(\beta, \lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n^*(\beta) \lambda^n, \quad (2.30)$$

e

$$\rho = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \left( \frac{\lambda}{|\Lambda|} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) \right) = \sum_{n=1}^{\infty} n b_n^*(\beta) \lambda^n. \quad (2.31)$$

As expansões formais (2.30) e (2.31) constituem as famosas **cluster expansions** no formalismo de Mayer-Ursell. Eliminando a atividade  $\lambda$  entre estas equações, obtemos a **equação de estado** dos sistema.

A **cluster expansion** de Mayer-Ursell foi, historicamente, a primeira representação gráfica de uma série perturbativa. Grafos tornaram-se ferramentas indispensáveis em problemas envolvendo muitos corpos e em teoria quântica de campos, em que o análogo de (2.30), conhecido como **linked cluster theorem**, possui uma importância fundamental. Em termos muito gerais, ele afirma que a soma de todos os grafos (conexos ou não) é a exponencial da soma de todos os grafos conexos.

<sup>3</sup>Daí, o adjetivo *cluster*, ou em português, aglomerado

## 2.2.1 O problema combinatório

A convergência da série de Mayer para  $\ln \Xi$  esconde um severo problema combinatório. Para compreender tal problema, vamos tentar obter uma cota superior para o  $n$ -ésimo coeficiente da série de Mayer por dado por:

$$b_n(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \left\{ \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1] \right\}.$$

A maneira mais simples para limitar  $|b_n(\beta, \Lambda)|$  é a seguinte:

$$\begin{aligned} |b_n(\beta, \Lambda)| &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1] \right| \leq \\ &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \sum_{g \in G_n} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_g} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1|. \end{aligned}$$

Observe que se  $V$  é estável, então temos:

$$V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \geq -2B,$$

que é, simplesmente, a condição de estabilidade,  $U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \geq -Bn$ , para o caso  $n = 2$ . Deste modo, o fator,

$$|e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1| \leq \max\{1, e^{2B\beta} - 1\} = 1, \quad (2.32)$$

para  $\beta$  suficientemente pequeno (alta temperatura).

Note que qualquer grafo conexo  $g$ , pertencente ao conjunto  $[n]$ , contém no mínimo uma árvore  $\tau$ . Assim, para cada  $g$ , podemos escolher uma árvore  $\tau(g)$  tal que  $\tau(g) \subset g$ , de acordo com o seguinte procedimento:

Se  $g \in G_n$  com  $|E_g| = n - 1$ , tomamos  $\tau(g) = g$ . No entanto, se  $|E_g| > n - 1$ , fixamos um vértice qualquer  $i_0$  de  $g$  e denotamos por  $\mathcal{D}_g^{(i_0)}(v)$  a distância em elos, no grafo  $g$ , do vértice  $v$  ao vértice fixado  $i_0$ . Uma vez que,  $g$  é um grafo conexo,  $\mathcal{D}_g^{(i_0)}(v)$  é bem definida para todo  $v \in V_g$ .

Agora, excluímos todos os elos  $\{u, v\} \in E_g$ , com  $\mathcal{D}_g^{(i_0)}(u) = \mathcal{D}_g^{(i_0)}(v)$ .

Desta forma, obtemos um novo grafo  $g' \subset g$ , que afirmamos ser conexo. De fato, pela conexidade de  $g$ , para todo  $i \in V_{g'}$ , existe pelo menos um  $v^{(i)} \in V_{g'}$  com

$\mathcal{D}_{g'}^{(i_0)}(v^{(i)}) = \mathcal{D}_{g'}^{(i_0)}(i) - 1$  tal que  $\{i, v^{(i)}\} \in E_{g'}$ .

Assim, indutivamente, podemos encontrar pelo menos uma sequência de vértices  $v_0^{(i)}, v_1^{(i)}, \dots, v_m^{(i)}$ , tais que os elos:

$$\{i = v_0^{(i)}, v_1^{(i)}\}; \{v_1^{(i)}, v_2^{(i)}\}; \dots; \{v_{m-1}^{(i)}, v_m^{(i)} = i_0\},$$

ligam o vértice  $i$  dado ao vértice fixado  $i_0$  em  $g'$ .

Portanto, se  $i$  e  $j$  são vértices quaisquer de  $g'$ , consideramos a sequência  $(u_k)$  definida por:

$$u_k = \begin{cases} v_k^{(i)} & , \text{ se } k \leq m \\ v_{n-(k-m)+1}^{(j)} & , \text{ se } m < k \leq m + n + 1 \end{cases} .$$

De maneira que, a sequência de elos:

$$\{i = u_0 = v_0^{(i)}, u_1 = v_1^{(i)}\}, \dots, \{u_{m-1} = v_{m-1}^{(i)}, u_m = v_m^{(i)} = i_0\},$$

$$\{u_{m+1} = v_n^{(j)} = i_0, u_{m+2} = v_{n-1}^{(j)}\}, \dots, \{u_{m+n} = v_1^{(j)}, u_{m+n+1} = v_0^{(j)} = j\},$$

una os vértices  $i$  e  $j$  em  $g'$ . Logo,  $g'$  é um grafo conexo.

Se  $|E_{g'}| = n - 1$ , definimos  $\tau(g) = g'$ . Caso contrário, existe pelo menos um  $k$  tal que o conjunto

$$E_{g'}^{(k)} = \{v \in V_{g'} : \{v, k\} \in E_{g'} \text{ com } \mathcal{D}_{g'}^{(i_0)}(v) = \mathcal{D}_{g'}^{(i_0)}(k) - 1\},$$

possua cardinalidade  $|E_{g'}^{(k)}| \geq 2$ .

Para este  $k$ , tomamos  $v_*^{(k)} := \min_{v \in E_{g'}^{(k)}} v$ , e deletamos todos os elos da forma  $\{v, k\} \in E_{g'}$  com  $v \in E_{g'}^{(k)}$  e  $v \neq v_*^{(k)}$ .

Deste modo, criamos um novo grafo  $g'' \subset g'$ , conexo por construção.

Se  $|E_{g''}| = n - 1$ , tomamos  $\tau(g) = g''$ . Do contrário, iteramos o passo anterior, gerando uma sequência decrescente de grafos conexos

$$g'' \supset g''' \supset g^{(4)} \supset \dots \supset g^{(s)},$$

e definimos  $\tau(g) = g^{(s)}$ , quando  $|E_{g^{(s)}}| = n - 1$ .

Daí, escolhida a árvore  $\tau(g) \subset g$ , por (2.32), temos:

$$\prod_{\{i,j\} \in E_g} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1| \leq \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau(g)}} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1|.$$

Agora, considere a integral:

$$\int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau(g)}} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1|,$$

sem perda de generalidade, podemos supor que,  $E_{\tau(g)} = \{i_1, j_1\}, \dots, \{i_{n-1}, j_{n-1}\}$ , de modo que:

$$\begin{aligned} & \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau(g)}} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1| = \\ & = \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{k=1}^{n-1} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_{i_k} - \mathbf{x}_{j_k})} - 1|, \end{aligned}$$

e definindo a mudança de coordenadas:

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{x}_{i_k} - \mathbf{x}_{j_k}, \quad \text{para todo } k = 1, 2, \dots, n-1,$$

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{x}_1,$$

segue que:

$$\begin{aligned} & \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{k=1}^{n-1} |e^{-\beta V(\mathbf{x}_{i_k} - \mathbf{x}_{j_k})} - 1| \leq \\ & \leq \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{y}_{n-1} \prod_{k=1}^{n-1} |e^{-\beta V(\mathbf{y}_k)} - 1| = \\ & = |\Lambda| \left[ \int_{\mathbb{R}^3} |e^{-\beta V(\mathbf{y})} - 1| \right]^{n-1}, \end{aligned}$$

onde  $|\Lambda|$  é o volume da caixa  $\Lambda$ .

Pela Observação 2.1, se  $V$  é um potencial em pares estável e temperado, temos:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} = C(\beta) < +\infty.$$

Portanto,

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{n!} \sum_{g \in G_n} 1 = \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{n!} \mathcal{C}_n,$$

onde  $\mathcal{C}_n$  é o número de grafos conexos no conjunto  $[n]$

Deste modo, obtemos:

$$|\beta P_\Lambda(\beta, \lambda)| \leq \sum_{n=1}^{\infty} |b_n(\beta, \lambda)| |\lambda|^n \leq \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[C(\beta)]^n}{n!} \mathcal{C}_n |\lambda|^n.$$

Conseqüentemente, se conseguíssemos encontrar uma boa cota para  $\mathcal{C}_n$ , isto é, uma cota do tipo  $n!M^n$  onde  $M$  é uma constante, mostraríamos que a pressão do sistema a volume infinito é analítica na região:

$$|\lambda|C(\beta)\mathcal{M} < 1,$$

com a restrição (2.32) sobre  $\beta$ .

Infelizmente, não é possível obter uma cota superior deste tipo pois  $\mathcal{C}_n$  satisfaz a seguinte desigualdade:

**Proposição 2.1.** *Para todo  $n \geq 2$ ,*

$$\mathcal{C}_n \geq 2^{\frac{(n-1)(n-2)}{2}}.$$

*Demonstração.* Primeiramente, observe que o número de grafos, conexos ou não-conexos, denotado por  $\mathfrak{C}_n$ , no conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$  é dado por:

$$\mathfrak{C}_n = \sum_{g \in \mathcal{G}} 1 = 2^{\frac{1}{2}n(n-1)}.$$

De fato, podemos construir uma correspondência um-a-um entre o conjunto dos grafos em  $\mathcal{G}_n$  e o conjunto  $\Omega_n$  de sequência  $\{\sigma_{i,j}\}_{\{i,j\} \in P_n^2}$  com  $\sigma_{\{i,j\}} = \{0, 1\}$  seguindo a seguinte regra:

$$\sigma_{\{i,j\}} = \begin{cases} 1 & , \text{ se } \{i,j\} \in g \\ 0 & , \text{ se } \{i,j\} \notin g \end{cases}.$$

Daí, um grafo  $g \in \mathcal{G}_n$  pode ser visto como uma sequência ordenada de  $n(n-1)/2$  números que podem ser escolhidos como 0 ou 1. Deste modo, o número total de grafos é igual ao número de tais sequências que é claramente  $2^{n(n-1)/2}$ .

Agora, é fácil obter uma cota inferior para  $\mathcal{C}_n = |\mathcal{G}_n|$ . Considere o subconjunto  $\tilde{\Omega}_n \subset \Omega_n$  formado pelas sequências  $\{\sigma_{\{i,j\}}\}_{\{i,j\} \in P_n^2}$  tais que:

$$\sigma_{\{1,2\}} = 1, \sigma_{\{2,3\}} = 1, \dots, \sigma_{\{n-1,n\}} = 1,$$

isto é,  $\tilde{\Omega}_n$  é composto pelas sequências em que os primeiros  $n-1$  elos são fixados, enquanto os  $n(n-1)/2 - (n-1) = (n-1)(n-2)/2$  restantes são arbitrários.

Claramente, qualquer grafo correspondente a uma sequência em  $\tilde{\Omega}$  é conexo por construção, pois o mesmo conterá a árvore  $\tau = \{1, 2\}, \{2, 3\}, \dots, \{n-1, n\}$  e  $|\tilde{\Omega}_n| = (n-1)(n-2)/2$ . Logo,

$$\mathcal{C}_n \geq 2^{(n-1)(n-2)/2}.$$

□

A cota acima mostra que não podemos controlar a convergência absoluta da série de Mayer se não explorarmos cuidadosamente os cancelamentos que ocorrem no fator:

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1] \right|.$$

Na próxima seção, mostraremos como este problema combinatório foi resolvido, indiretamente, através das Equações de Kirkwood-Salzburg.



## 2.3 Convergência da Séries de Mayer: Método indireto

### 2.3.1 Equações de Kirkwood-Salzburg

O primeiro método para resolver o problema combinatório inerente à convergência da série de Mayer é baseado em uma técnica indireta. Em tal abordagem, definimos uma classe infinita de funções de sistemas, chamadas *funções de correlação*, e mostramos que elas podem ser expressas via uma expansão absolutamente convergente cujo o raio de convergência é menor ou igual ao raio de convergência da série de Mayer.

Para tanto, usamos o fato de que a energia potencial de um sistema contendo  $n$  partículas,  $U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ , é descrita através de um potencial em pares  $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$  e que pode ser decomposta na soma da interação de uma das partículas com todas as restantes  $W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_{j=2}^n V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_j)$  com a energia potencial  $U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$  entre as demais  $n - 1$  partículas e aplicamos um argumento indutivo sobre o número de partículas do sistema.

Consideramos um sistema de partículas dentro de uma caixa  $\Lambda$  e interagindo via um potencial em pares  $V$  estável e temperado. Para  $n \geq 1$ , definimos as funções de correlações do sistema da seguinte forma:

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) := \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+m}}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}, \quad (2.33)$$

onde usamos a convenção que:

$$U(x_1) = 0, \quad (2.34)$$

e para  $n = 0$

$$\rho_0(\emptyset; \lambda) = 1. \quad (2.35)$$

Podemos interpretar os números  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$  como a densidade de probabilidade de encontrar no sistema  $n$  partículas nas posições  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n$  independentemente de onde estão localizadas as partículas  $\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m$ .

É importante salientar que as funções  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ , por construção, são simétricas pela permutação das posições  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ , ou seja, se:

$$\sigma : \{1, 2, \dots, n\} \rightarrow \{1, 2, \dots, n\},$$

$$i \mapsto \sigma(i),$$

é uma função bijetiva, então:

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \rho_n(\mathbf{x}_{\sigma(1)}, \mathbf{x}_{\sigma(2)}, \dots, \mathbf{x}_{\sigma(n)}; \lambda). \quad (2.36)$$

Observe também que, devido a estabilidade da energia potencial, o numerador e denominador de (2.33) são funções analíticas de  $\lambda$  em todo  $\mathbb{C}$ . Consequentemente,  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$  é uma função meromorfa de  $\lambda$ , ou seja, analítica em todo plano complexo, exceto nos zeros da função de partição  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$ . E portanto,  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$  possui um raio de convergência no mínimo igual a menor distância da origem a uma das raízes de  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$ . Por outro lado, usando a Regra de Cadeia, temos:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \frac{\partial}{\partial \lambda} \Xi(\beta, \Lambda, \lambda). \quad (2.37)$$

Considere agora a função de correlação em um ponto  $\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda)$  dada por:

$$\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) = \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{1+m}}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}. \quad (2.38)$$

Daí, podemos escrever:

$$\int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) d\mathbf{x}_1 = \frac{\lambda}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}. \quad (2.39)$$

Usando a definição de  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$ , segue que:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_2 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_{n+1} e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{n+1})}.$$

Substituindo (2.37) na equação (2.39), temos:

$$\int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) d\mathbf{x}_1 = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda). \quad (2.40)$$

Em contrapartida, note que:

$$\frac{1}{|\Lambda|} \int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) d\mathbf{x}_1 = \frac{\lambda}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} c_m(\beta, \Lambda) \lambda^m,$$

onde:

$$c_m(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} e^{-\beta U(\mathbf{x}_1; \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}.$$

Agora, pela Observação 2.2, temos:

$$c_m(\beta, \Lambda) = b_{m+1}(\beta, \Lambda),$$

onde  $b_{m+1}(\beta, \Lambda)$  são números finitos independentes do tamanho de  $\Lambda$  e tais que:

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} c_m(\beta, \Lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} b_{m+1}(\beta, \Lambda) = b_{m+1}^*(\beta).$$

Assim, garantimos a existência do limite:

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) d\mathbf{x}_1 = \frac{\lambda}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} b_{m+1}^*(\beta) \lambda^m.$$

Logo, o limite termodinâmico da pressão no Ensemble Grande Canônico pode ser representado por:

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \int_0^\lambda \xi^{-1} \left( \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \xi) d\mathbf{x}_1 \right) d\xi. \quad (2.41)$$

Uma vez que, a função  $\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda)$  é meromorfa, o lado direito da equação (2.41) também o é, possuindo o mesmo raio de convergência de  $\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda)$ .

Portanto, estimando o raio de convergência da expansão de  $\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda)$  em potências de  $\lambda$ , obteremos uma cota inferior para o raio de convergência de

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda).$$

Para tanto, escrevemos a expansão em série de potências de  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$  como:

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \rho_{n,l}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \lambda^{n+l}. \quad (2.42)$$

Note que pela convenção (2.35), temos:

$$1 = \rho_0(\emptyset; \lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \rho_{0,l}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \lambda^l, \quad (2.43)$$

cuja solução é:

$$\rho_{0,l}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \delta_{0,l}, \quad (2.44)$$

onde  $\delta_{i,j}$  é o delta de Kronecker.

Agora, observe que:

$$\int_{\Lambda} \rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) d\mathbf{x}_1 = \lambda \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \int_{\Lambda} \rho_{1,l}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \right] \lambda^l. \quad (2.45)$$

Através da expansão em série de Mayer para  $\ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$ , segue que:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\lambda^l}{l!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_{l+1} \Phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{l+1}). \quad (2.46)$$

Usando as equações (2.40), (2.45) e (2.46), temos:

$$\int_{\Lambda} \rho_{1,l-1}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \frac{l}{l!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_l \Phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_l) \quad (l \geq 1). \quad (2.47)$$

Pode-se agora calcular facilmente o primeiro termo na expansão (2.42) pela divisão em (2.33). De fato, uma vez que  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + O(\lambda)$ , segue que também  $\Xi^{-1}(\beta, \Lambda, \lambda) = 1 + O(\lambda)$  e portanto o primeiro termo em (2.33) é o primeiro termo que aparece no numerador. Logo,

$$\rho_{n,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = e^{-\beta U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)}. \quad (2.48)$$

Podemos encontrar relações de recorrência para os coeficientes de ordem maior  $\rho_{n,l}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ ,  $l \geq 1$ . Para tal fim, observe que podemos decompor a energia potencial  $U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)$  como:

$$U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m) = W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) + \sum_{j=1}^m V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j) + U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m), \quad (2.49)$$

onde:

$$W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_{i=2}^n V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_i).$$

Substituindo (2.49) em (2.33), temos:

$$\begin{aligned}
\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) &= \\
&= \frac{\lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1+m}}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m e^{-\beta [\sum_{j=1}^m V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j) + U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)]} = \\
&= \frac{\lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1+m}}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m \prod_{j=1}^m [(e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1) + 1] e^{-\beta U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}.
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Expandindo o produtório  $\prod_{j=1}^m [(e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1) + 1]$ , temos:

$$\begin{aligned}
& \prod_{j=1}^m [(e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1) + 1] = \\
& 1 + \sum_{j_1=1}^m [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_{j_1})} - 1] + \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ 1 \leq j_1 < j_2 \leq m}} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_{j_1})} - 1] [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_{j_2})} - 1] + \dots + \prod_{j=1}^m [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] = \\
& = \sum_{s=0}^m \sum_{\substack{j_1, \dots, j_s \\ 1 \leq j_1 < j_2 < \dots < j_s \leq m}} \prod_{k=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_{j_k})} - 1].
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Substituindo (2.51) na equação (2.50), obtemos:

$$\begin{aligned}
\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) &= \\
&= \frac{\lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1+m}}{m!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m \sum_{s=0}^m \sum_{\substack{j_1, \dots, j_s \\ 1 \leq j_1 < j_2 < \dots < j_s \leq m}} \prod_{k=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_{j_k})} - 1] e^{-\beta U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}.
\end{aligned}$$

Note que acima o termo com  $s = 0$  corresponde a 1. Dado que as variáveis  $\mathbf{y}$  possuem índices mudos, para qualquer termo da soma acima sobre os índices  $j_1, \dots, j_s$ , podemos renomear as variáveis  $\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m$  de maneira que:

$$\mathbf{y}_{j_1} = \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_{j_s} = \mathbf{y}_s,$$

e observando que

$$\sum_{\substack{j_1, \dots, j_s \\ 1 \leq j_1 < j_2 < \dots < j_s \leq m}} 1 = \frac{m!}{s!(m-s)!},$$

e o fato que  $U(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_p)$  é simétrico sobre permutações de suas variáveis, obtemos:

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) =$$

$$= \frac{\lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^{n-1+m} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_m \sum_{s=0}^m \frac{1}{s!(m-s)!} \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] e^{-\beta U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_m)}.$$

Podemos permutar a soma sobre  $m$  e  $s$ , notando que

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{s=0}^m \cdots = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{m=s}^{\infty} \cdots,$$

fazendo  $t = m - s$  e a renomeação apropriada das variáveis mudas  $y$ , temos:

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \frac{\lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_s \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1+s+t}}{t!} \varphi_t(x_2, \dots, x_n, y_1, \dots, y_s),$$

onde

$$\varphi_t(x_2, \dots, x_n, y_1, \dots, y_s) = \int_{\Lambda} d\mathbf{y}'_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}'_t e^{-\beta U(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_s, \mathbf{y}'_1, \dots, \mathbf{y}'_t)},$$

ou seja,

$$\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \lambda e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_s \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] \rho_{n-1+s}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_s; \lambda). \quad (2.52)$$

A equação acima é conhecida como a Equação de Kirkwood-Salzburg. Substituindo (2.42) em (2.52), temos:

$$e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_s \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] \sum_{r=0}^{\infty} \rho_{n-1+s,r}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_s) \lambda^{s+r},$$

e igualando os coeficientes com a mesma potência de  $\lambda$ , obtemos:

$$\rho_{n,k}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)} \sum_{s=0}^k \frac{1}{s!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_s \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] \rho_{n-1+s, k-s}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_s). \quad (2.53)$$

Tal equação é válida para  $n \geq 1$  e  $k \geq 0$ . No caso particular em que  $n = 0$ , pela convenção (2.44), a equação acima é trivialmente verdadeira. Note que quando  $n = 1$ , a fórmula (2.53) degenera-se em:

$$\rho_{1,k}(\mathbf{x}_1) = \sum_{s=0}^k \frac{1}{s!} \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{y}_s \prod_{j=1}^s [e^{-\beta V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{y}_j)} - 1] \rho_{s,k-s}(\emptyset, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_s). \quad (2.54)$$

Assim, de maneira a estimar o raio de convergência das funções de correlação  $\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ , e conseqüentemente o de  $\ln(\Xi_{\Lambda}(\beta, \Lambda, \lambda))$ , temos que calcular cotas superiores efetivas para os coeficientes da expansão (2.53).

Para tanto, observe que dado um par de índices  $(n, k)$ , seja  $l = n + k$ , a equação (2.53) nos diz que  $\rho_{n,k}$  é uma função dos  $\rho_{i,j}$  tais que  $i + j = l - 1$ . Portanto, é natural procurar por uma cota sobre  $\rho_{n,k}$  através de indução sobre  $n + k$ . A saber, procuramos uma cota superior da forma:

$$|\rho_{n,l-n}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)| \leq K_{n,l-n} \quad (n = 1, 2, \dots, l), \quad (2.55)$$

e faremos a indução sobre o inteiro  $l$ . Primeiramente, note que, por (2.44), podemos impor:

$$K_{0,l} = \delta_{0,l}. \quad (2.56)$$

Adicionalmente, por (2.48) e (2.34), temos:

$$K_{1,0} = 1. \quad (2.57)$$

Agora, para  $l > 1$ , procederemos por indução em  $l$ . Assuma que (2.55) é verdadeira para todo  $l \leq M - 1$ , onde  $M - 1$  é qualquer inteiro positivo, então por (2.53), temos:

$$|\rho_{n,M-n}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)| \leq e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)} \sum_{s=0}^{M-n} \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{n-1+s, M-n-s}, \quad (2.58)$$

onde

$$C(\beta) = \int_{\mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x}. \quad (2.59)$$

Para cotar o fator  $e^{-\beta W(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)}$  em (2.58), faremos uso da simetria da função  $\rho_{n,M-n}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$  sobre a permutação de  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n$ .

Sejam  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$  e  $\sigma_{1 \rightleftharpoons i}$ , a permutação em  $\{1, 2, \dots, n\}$ , tal que  $\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(1) = i$ ,  $\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(i) = 1$  e  $\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(k) = k$  para todo  $k \neq 1, i$ , isto é,  $\sigma_{1 \rightleftharpoons i}$  apenas troca  $i$  com 1. Então, por estabilidade, para no mínimo um  $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ , teremos:

$$W(\mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(1)}; \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(2)}, \dots, \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(n)}) \geq -2B. \quad (2.60)$$

De fato,

$$\sum_{i=1}^n W(\mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(1)}; \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(2)}, \dots, \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons i}(n)}) = 2U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \geq -2nB,$$

e isto implica imediatamente (2.60) para no mínimo um  $j$ . Deste modo, escolhendo a permutação  $\sigma_{1 \rightleftharpoons j}$  que satisfaz (2.60), temos:

$$|\rho_{n, M-n}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)| = |\rho_{n, M-n}(\mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(1)}; \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(2)}, \dots, \mathbf{x}_{\sigma_{1 \rightleftharpoons j}(n)})| \leq e^{2\beta B} \sum_{s=0}^{M-n} \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{n-1+s, M-n-s}.$$

Portanto, (2.55) também vale para  $l = M$  desde que:

$$K_{n, M-n} \geq e^{2\beta B} \sum_{s=0}^{M-n} \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{n-1+s, M-n-s}. \quad (2.61)$$

Logo, provamos por indução que (2.55) vale para todo  $l \geq 1$ , se  $K_{n, l-n}$  satisfaz (2.57) e (2.61) para todos valores não-negativos de  $n$  e  $l$ , e também para  $l = 0$  aplicando a convenção (2.56).

Para determinar o melhor valor de  $K_{n, l-n}$ , devemos resolver o conjunto de equações:

$$K_{n, M-n} = e^{2\beta B} \sum_{s=0}^{M-n} \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{n-1+s, M-n-s}, \quad (2.62)$$

com

$$K_{0, l} = \delta_{0, l}, \quad (2.63)$$

e

$$K_{1, 0} = 1. \quad (2.64)$$

Tais equações são recursivas. A saber, os coeficientes  $K_{n, M-n}$  são funções dos coeficientes  $K_{j-1, M-j}$  ( $j = 1, 2, \dots, M-1$ ) de modo que (2.62), (2.63) e (2.64) determinam todos os coeficientes  $K_{n, M-n}$ .



Nestas condições, a única solução de (2.62) é dada por:

$$K_{n,l} = e^{2\beta B(n+l-1)} n(n+l)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!}. \quad (2.65)$$

De fato, pela expressão (2.65), temos:

$$K_{n-1+s,l-s} = e^{2\beta B(n+l-2)} (n-1+s)(n+l-1)^{l-s-1} \frac{[C(\beta)]^{l-s}}{(l-s)!},$$

e segue que:

$$\begin{aligned} K_{n,l} &= e^{2\beta B} \sum_{s=0}^l \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{n-1+s,l-s} = \\ &= e^{2\beta B} \sum_{s=0}^l \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s e^{2\beta B(n+l-2)} (n-1+s)(n+l-1)^{l-s-1} \frac{[C(\beta)]^{l-s}}{(l-s)!} = \\ &= e^{2\beta B(n+l-1)} (n+l-1)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!} \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{(n-1+s)}{(n+l-1)^s} = \\ &= e^{2\beta B(n+l-1)} (n+l-1)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!} \left[ \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{(n-1)}{(n+l-1)^s} + \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{s}{(n+l-1)^s} \right]. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Agora, note que:

$$\sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{(n-1)}{(n+l-1)^s} = (n-1) \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{1}{(n+l-1)^s} = (n-1) \left[ 1 + \frac{1}{(n+l-1)} \right]^l = \frac{(n-1)(n+l)^l}{(n+l-1)^l}. \quad (2.67)$$

Por outro lado, sabemos que:

$$(1+x)^l = \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} x^s.$$

Assim,

$$l(1+x)^{l-1} = \frac{d}{dx}(1+x)^l = \frac{d}{dx} \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} x^s = \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} s x^{s-1}. \quad (2.68)$$

Fazendo  $x = \frac{1}{n+l-1}$  em (2.68), temos:

$$\sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{s}{(n+l-1)^s} = \frac{1}{n+l-1} \sum_{s=0}^l \binom{l}{s} \frac{s}{(n+l-1)^{s-1}} = \frac{l(n+l)^{l-1}}{(n+l-1)^l}. \quad (2.69)$$

De (2.67) e (2.69) em (2.66), temos:

$$K_{n,l} = e^{2\beta B(n+l-1)} n(n+l)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!}.$$

Portanto, os coeficientes da série de potências em  $\lambda$  em (2.42) podem ser cotados por:

$$|\rho_{n,l}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)| \leq e^{2\beta B(n+l-1)} n(n+l)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!}. \quad (2.70)$$

Isto implica que (2.42) possui raio de convergência no mínimo

$$R \geq \frac{1}{e^{2\beta B+1} C(\beta)}.$$

Para tanto, observe que a função de correlação  $|\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)|$ , veja (2.42) e (2.70), é no mínimo menor ou igual a:

$$\begin{aligned} |\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)| &\leq |\lambda|^n \sum_{l=0}^{\infty} e^{2\beta B(n+l-1)} n(n+l)^{l-1} \frac{[C(\beta)]^l}{l!} |\lambda|^l = \\ &= |\lambda|^n e^{2\beta B(n-1)} \left[ 1 + n \sum_{l=1}^{\infty} (n+l)^{l-1} \frac{(e^{2\beta B} C(\beta) |\lambda|)^l}{l!} \right] \\ &= |\lambda|^n e^{2\beta B(n-1)} \left[ 1 + n \sum_{l=1}^{\infty} \left(1 + \frac{n}{l}\right)^{l-1} \frac{l^{l-1}}{l!} (e^{2\beta B} C(\beta) |\lambda|)^l \right] \\ &\leq |\lambda|^n e^{2\beta B(n-1)} \left[ 1 + n \sum_{l=1}^{\infty} e^n e^l (e^{2\beta B} C(\beta) |\lambda|)^l \right] \\ &= |\lambda|^n e^{2\beta B(n-1)} \left[ 1 + n e^n \sum_{l=1}^{\infty} (e^{2\beta B+1} C(\beta) |\lambda|)^l \right]. \end{aligned}$$

Note, ainda, que acima usamos a cota  $\frac{n^n}{n!} \leq \frac{e^n}{\sqrt{2\pi n}}$  e o fato que a sequência crescente  $(1 + n/l)^l$  tende a  $e^n$ , quando  $l \rightarrow \infty$ .

É também interessante calcular a cota obtida para os coeficientes de Mayer-Ursell utilizando a equação (2.58). Primeiramente, observe que por (2.53) para o caso particular  $n = 1$ :

$$|\rho_{1,M-1}(\mathbf{x}_1)| \leq \sum_{s=0}^{M-1} \frac{1}{s!} [C(\beta)]^s K_{s,M-1-s}, \quad (2.71)$$

observe que, neste caso, o fator  $e^{-\beta W(x_1; x_2, \dots, x_n)}$  é igual a 1. Então, usando (2.62) e (2.65), temos:

$$|\rho_{1,l-1}(\mathbf{x}_1)| \leq e^{-2\beta B} K_{1,l-1} = e^{2\beta B(l-2)} l^{l-2} \frac{[C(\beta)]^{l-1}}{(l-1)!}.$$

Relembrando a definição dos coeficientes de Mayer-Ursell e usando (2.47), teremos:

$$\begin{aligned} n|b_n(\beta, \Lambda)| &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \left| \frac{n}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \Phi^T(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \right| = \\ &= \frac{1}{|\Lambda|} \left| \int_{\Lambda} \rho_{1,n-1}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \right| \leq e^{2\beta B(n-2)} n^{n-2} \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{(n-1)!}. \end{aligned}$$

Ou seja,

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq e^{2\beta B(n-2)} n^{n-2} \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{n!}. \quad (2.72)$$

Esta cota é válida para todo potencial em pares estável  $V(\mathbf{x})$  tal que  $C(\beta)$ , definido em (2.59), seja finito.

## Capítulo 3

# Desigualdades algébricas grafo-árvore

No Capítulo anterior, mostramos como determinar uma cota inferior para o raio de convergência da série de Mayer, indiretamente, através das Equações de Kirkwood-Salzburg e um processo indutivo que nos permitiu estabelecer cotas superiores para as *funções de correlação* do sistema. É importante salientar que as cotas superiores, dadas em [40] e [19], assim obtidas, para os coeficientes  $b_n$ 's, definidos via um potencial em pares  $V$  estável e tais que  $C(\beta) < \infty$ , permanecem, até onde sabemos, como as melhores encontradas na literatura.

No entanto, esta técnica é baseada em complicadas manipulações algébricas, que, de certo modo, restringe o seu domínio de aplicabilidade a contextos menos gerais.

No que segue, apresentamos o método alternativo para se explorar o problema combinatório relacionado à convergência da série de Mayer. Este procedimento consiste em obter formulações alternativas para as expressões dos coeficientes  $\phi^T(x_1, \dots, x_n)$ , definidos em (2.22), dadas através de uma soma sobre árvores no conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$  e, conforme veremos, isso nos possibilita analisar esta questão diretamente.

Uma vez que, as expressões alternativas para  $\phi^T$  são essencialmente algébricas, antes de introduzi-las, devemos estabelecer algumas notações preliminares. Lembre-se que denotamos por  $[n] = \{1, 2, \dots, n\}$  e por  $E_n$ , o conjunto de todos os pares não-ordenados em  $[n]$ . Também usaremos a notação  $E_X$  para denotar o conjunto de todos os pares não-ordenados no conjunto  $X \subset [n]$ .

### 3.1 Notações

**Definição 3.1.** Uma interação em pares no conjunto  $[n]$  é um mapa  $V : E_n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$  que associa a todo par  $\{i, j\} \in E_n$ , um número denotado por  $V_{ij} \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$  (com a convenção que  $i < j$ ).

**Definição 3.2.** Sejam  $V$  uma interação em pares em  $[n]$  e  $\{i, j\} \in E_n$ . Se  $V_{ij} = +\infty$ , dizemos que o par  $\{i, j\}$  é incompatível e escrevemos  $i \not\sim j$ . Se  $V_{ij} < +\infty$ , dizemos que  $\{i, j\}$  é compatível e escrevemos  $i \sim j$ .

Um conjunto  $X \subset [n]$  é chamado compatível se  $i \sim j$ , para todo  $\{i, j\} \in E_X$ . Caso contrário, o conjunto  $X$  será chamado incompatível. Ou seja, um conjunto  $X$  será incompatível, se existir pelo menos um  $\{i, j\} \in E_X$  tal que  $i \not\sim j$ .

**Definição 3.3.** Uma interação em pares  $V$  no conjunto  $X$  é dita *hard-core* se, para todo  $\{i, j\} \in E_X$ , a interação assume apenas os valores:

$$V_{ij} = \{0, +\infty\}.$$

**Definição 3.4.** Uma interação em pares  $V$  é chamada *estável*, se para todo  $i \in \mathbb{N}$  existe  $B_i \geq 0$  tal que, para todo  $X \in P_{<\infty}(\mathbb{N})$  (conjunto das partes finitas de  $\mathbb{N}$ ) com  $|X| \geq 2$ , temos:

$$\sum_{\{j,k\} \in E_X} V_{jk} \geq - \sum_{l \in X} B_l, \quad (3.1)$$

onde,  $|X|$  denota a cardinalidade do conjunto  $X$ .

As constantes  $B_i$  são chamadas *constantes de estabilidade* associadas a  $V$ . Note que, se  $B = \max_{i \in [n]} B_i$ , então uma interação em pares estável é tal, que para todo  $X \subset [n]$ , com  $|X| \geq 2$ , temos:

$$\sum_{\{j,k\} \subset E_X} V_{jk} \geq -B|X|, \quad (3.2)$$

que coincide com a definição usual de estabilidade, veja Equação (2.9). Observe que, na prática, basta checar a condição (3.1) para aqueles conjuntos  $X$  que não contenham pares incompatíveis, pois, se  $X$  é um conjunto incompatível, o lado esquerdo de (3.1) assume o valor  $+\infty$ .

**Lema 3.1.** *Seja  $V$  um potencial em pares estável. Então, para todo  $X \subset [n]$ , existe no mínimo um  $i \in X$  tal que:*

$$W(i, X \setminus \{i\}) := \sum_{\substack{j \in X \\ i \neq j}} V_{ij} \geq -2B_i \geq -2B, \quad (3.3)$$

onde  $B = \max_{i \in X} B_i$ .

*Demonstração.* Se  $V$  é estável, então para todo  $X \subset [n]$ , temos:

$$\sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \in X} \sum_{\substack{j \in X \\ i \neq j}} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \in X} W(i, X \setminus \{i\}) \geq - \sum_{i \in X} B_i,$$

sendo a última desigualdade devido à estabilidade. Isto implica que:

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i \in X} [W(i, X \setminus \{i\}) + 2B_i] \right\} \geq 0.$$

Portanto, existe pelo menos um  $i \in X$  tal que  $W(i, X \setminus \{i\}) \geq -2B_i$ .  $\square$

**Definição 3.5.** *Uma interação em pares  $V$  é dita ultra-estável se, para todo  $i \in [n]$ , existe  $B_i \geq 0$  tal que, para todo conjunto compatível  $X \in [n]$  com  $|X| \geq 2$ , temos:*

$$\sum_{j \in X \setminus \{i\}} V_{ij} \geq -2B_i \geq -2B, \quad (3.4)$$

onde novamente  $B = \max_{i \in [n]} B_i$ .

Observe que se a condição (3.4) é automaticamente satisfeita se  $i$  é incompatível com algum  $j \in X$ , de modo que, podemos nos limitar a pares  $(i, X)$ , tais que  $i \sim j$ , para todo  $j \in X$  e  $j' \sim j$ , para todo  $j', j \in X$ .

É importante salientar que a ultraestabilidade implica estabilidade. Para demonstrar este fato, suponha que  $V : E_n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$  obedeça à condição (3.4) e considere  $Y \subset [n]$  um conjunto compatível, então para qualquer  $i \in Y$ , temos:

$$\sum_{j \in Y \setminus \{i\}} V_{ij} \geq -2B_i,$$

e deste modo,

$$\sum_{\{i,j\} \in E_Y} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \in Y} \sum_{j \in Y \setminus \{i\}} V_{ij} \geq - \sum_{i \in Y} B_i.$$

No entanto, a recíproca é falsa, existem potenciais estáveis que não são ultra-estáveis, vide [19] e [5] para um exemplo não-algébrico.

**Definição 3.6.** Uma interação em pares  $V$  em  $[n]$  é dita repulsiva se, para todo  $\{i, j\} \in E_n$ , temos:

$$V_{ij} \geq 0.$$

**Definição 3.7.** Uma interação em pares  $V$  em  $[n]$  é dita limitada se, para todo  $\{i, j\} \in E_n$ , temos:

$$|V_{ij}| < +\infty.$$

**Definição 3.8.** Uma interação em pares  $V$  em  $[n]$  será chamada de Ruelle-estável se,  $V = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)}$ , onde  $\Phi^{(1)}$  é uma interação em pares repulsiva e  $\Phi^{(2)}$  é uma interação em pares limitada e estável, e ambas estão definidas no conjunto  $[n]$ .

**Definição 3.9.** Dada uma interação em pares  $V$  em  $[n]$ , chamamos de energia potencial originada por  $V$ , a função  $U : P_n \rightarrow \mathbb{R}$  definida como se segue. Para todo  $X \subset [n]$ ,

$$U(X) = \begin{cases} \sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij} & , \text{ se } |X| \geq 2 \\ 0 & , \text{ caso contrário} \end{cases},$$

onde,  $P_n$  é o conjunto das partes de  $[n]$ .

**Definição 3.10.** O fator de Gibbs da energia potencial  $U$  é a função:

$$\begin{aligned} e^{-U} : P_{<\infty}(\mathbb{N}) &\rightarrow \mathbb{R}, \\ X &\mapsto e^{-U(X)} = \prod_{\{i,j\} \in E_X} e^{-V_{ij}}. \end{aligned}$$

**Definição 3.11.** Os coeficientes de Mayer-Ursell é o mapa

$$\begin{aligned} \phi_U^T : P_{<\infty}(\mathbb{N}) &\rightarrow \mathbb{R}, \\ X &\mapsto \phi_U^T(X), \end{aligned}$$

cujo valor é determinado pelas  $2^{|X|}$  equações:

$$e^{-U(X)} = \sum_{r=1}^{|X|} \sum_{\{Y_1, Y_2, \dots, Y_r\} \in \Pi_r(X)} \phi_U^T(Y_1) \phi_U^T(Y_2) \cdots \phi_U^T(Y_r), \quad \phi_U^T(\emptyset) = 1, \quad (3.5)$$

onde  $\Pi_r(X)$  representa o conjunto de todas as partições  $\{Y_1, Y_2, \dots, Y_r\}$  do conjunto  $X$  em exatamente  $r$  subconjuntos.

**Observação 3.1.** Uma vez que,  $U(X) = \sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij}$ , é possível inverter as equações (3.5) e escrever os coeficientes de Mayer-Ursell explicitamente. Isto é realizado por meio de uma expansão de Mayer do fator de Gibbs. De fato, para todo  $X \subset \mathbb{N}$ , podemos escrever:

$$e^{-U(X)} = \prod_{\{i,j\} \in E_X} [(e^{-V_{ij}} - 1) + 1] = 1 + \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1),$$

e reescrevendo a soma acima em termos das componentes conexas de cada grafo  $g \in \mathcal{G}_n$ , temos:

$$e^{-U(X)} = \sum_{r=1}^{|X|} \sum_{\{Y_1, Y_2, \dots, Y_r\} \in \Pi_r(X)} K_U(Y_1) K_U(Y_2) \cdots K_U(Y_r), \quad (3.6)$$

com

$$K_U(X) = \begin{cases} \sum_{g \in \mathcal{G}_X} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) & , \text{ se } |X| \geq 2 \\ 1 & , \text{ caso contrário} \end{cases}. \quad (3.7)$$

Comparando (3.5) e (3.6), obtemos  $K_U(X) = e^{-U(X)}$ , e daí, por (3.7), temos:

$$\phi_U^T(X) = K_U(X) = \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1). \quad (3.8)$$

Conforme vimos anteriormente, a expressão (3.8) não é conveniente se estamos interessados em determinar a convergência absoluta da série de Mayer. Nas próximas seções, mostraremos expressões alternativas para os coeficientes de Mayer-Ursell definidas através de somas sobre árvores no conjunto  $[n]$ .

## 3.2 Identidade grafo-árvore de Penrose

Esta identidade será obtida construindo-se um mapa entre  $G_n$  (conjunto de todos os grafos conexos com vértices em  $[n]$ ) e  $T_n$  (o conjunto de todas as árvores em  $[n]$ ).

Este mapa é definido, de modo que, a cada grafo conexo associamos uma única árvore, e cada árvore define um único grafo “maximal”, dentre aqueles mapeados nela.

Primeiramente, escolhemos um dos vértices no conjunto  $[n]$  para ser a raiz  $i_0$  da futura árvore (sem perda de generalidade, podemos sempre supor que  $i_0 = 1$ ).

Escolhida a raiz 1, para todo  $g \in G_n$ , denotamos por  $d_g(i)$ , a distância em  $g$  da raiz ao vértice  $i$ , definida como o número de elos do menor caminho ligando a raiz ao vértice  $i$ .



Construímos a árvore  $m(g)$ , a partir do grafo  $g \in G_n$ , via o mapa definido pelas regras abaixo <sup>1</sup>:

**(m.1)** Deletamos todos os elos  $\{i, j\} \in E_g$  com  $d_g(i) = d_g(j)$ .

Após esta operação, obtemos um novo grafo  $g'$  que ainda é conexo (existe, pelo menos, um caminho ligando todos os vértices, a saber, aquele passando pela raiz), com  $d_{g'}(i) = d_g(i)$  para todos os vértices  $i \in [n]$ . Além disto, cada elo  $\{i, j\} \in E_{g'}$  é tal que  $|d_{g'}(i) - d_{g'}(j)| = 1$ .

**(m.2)** Para qualquer vértice diferente da raiz, isto é,  $i \neq 1$ , considere o conjunto:

$$U_i = \{j \in [n] : \{j, i\} \in E_{g'} \text{ e } d_{g'}(j) = d_{g'}(i) - 1\}.$$

Agora, para todo  $i \in V_{g'}$ , deletamos do grafo  $g'$ , todos os elos  $\{j, i\} \in E_{g'}$  com  $j \in U_i$ , exceto um, digamos,  $\{j_0, i\}$ , onde  $j_0 = \min\{j : j \in U_i\}$ .

O grafo resultante,  $g'' = m(g) \subseteq g$ , é conexo, por construção, e possui a propriedade de que para todo  $i \neq 1$ , existe um *único* caminho unindo o vértice  $i$  à raiz 1. Deste modo,  $g'' = m(g)$  não possui ciclos e, portanto, é uma árvore com  $m(g) \in T_n$ . Note que o mapa  $m$  é sobrejetivo de  $G_n$  em  $T_n$ .

Por exemplo, se  $g \in G_6$ , é como o grafo mostrado abaixo, então:

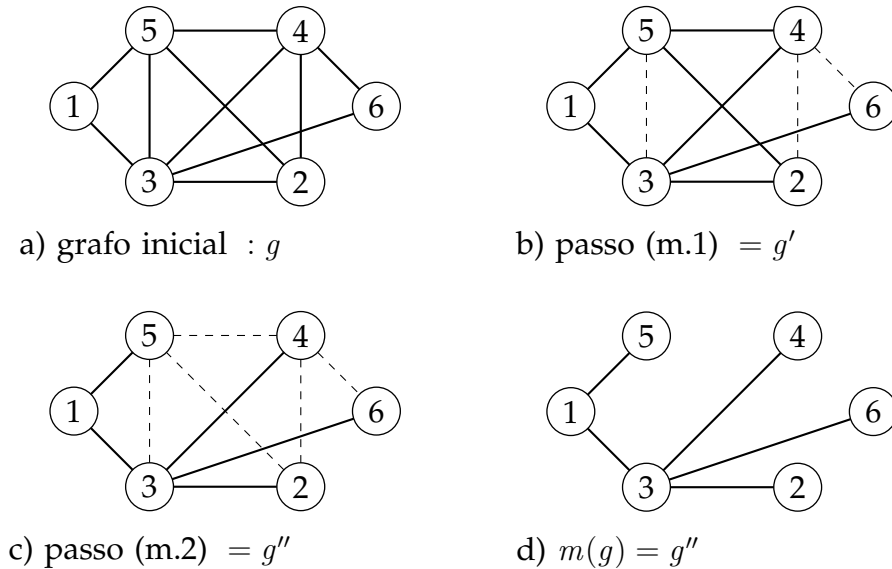


Figura 3.1: Um exemplo do mapa  $m$ .

<sup>1</sup>Este mapa é idêntico aquele usado em 2.2.1

Definiremos também um mapa  $p : T_n \rightarrow G_n$  que associa a cada árvore  $\tau \in T_n$  um grafo “maximal”,  $p(\tau)$ , no sentido que se  $g \in G_n$  é tal que  $m(g) = \tau$ , então  $g \subseteq p(\tau)$ .

Para tanto, observamos que se  $\tau \in T_n$  é uma árvore cuja raiz está fixada no vértice 1, então os vértices de  $\tau \in T_n$  pode ser tratados como *parcialmente ordenados*, de modo que, cada vértice  $i$  de  $\tau$  possui um único *antecessor*, denotado por  $i'$ , isto é, para todo vértice  $i$  pertencente a  $\tau$ , existe um único vértice  $i'$  em  $\tau$  tal que  $\{i', i\} \in E_\tau$  e  $d_\tau(i') = d_\tau(i) - 1$ , onde  $d_\tau(k)$  denota a distância em elos, na árvore  $\tau$ , da raiz 1 ao vértice  $k$ . Nestas condições, também, diremos que o vértice  $i$  é um *descendente* do vértice  $i'$ . Se um dado vértice  $k$  possui  $s_k$  descendentes, estes serão representados por,  $k^1, k^2, \dots, k^{s_k}$ .

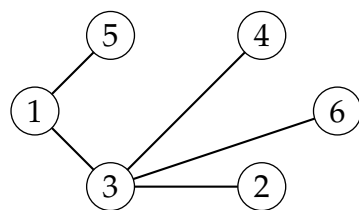
Considere o mapa  $p$  que a cada árvore  $\tau \in T_n$  associa o grafo  $p(\tau) \in G_n$ , obtido a partir de  $\tau$  pela adição de elos  $\{i, j\}$ , ligando os vértices  $i$  e  $j$  na árvore que satisfazem uma das seguintes condições:

**(p.1)**  $d_\tau(i) = d_\tau(j)$ .

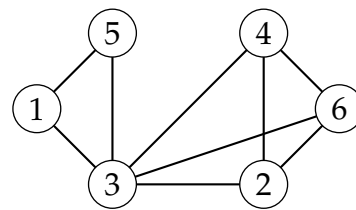
**(p.2)**  $d_\tau(j) = d_\tau(i) - 1$  e  $j > i'$ .

Observe que, na construção de  $p(\tau)$ , incluímos exatamente aqueles elos que seriam “deletados” pelo mapa  $m(p(\tau))$ .

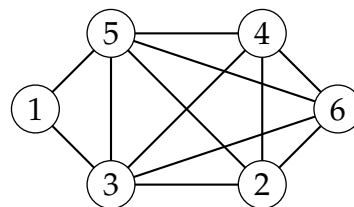
Por exemplo, se  $\tau \in T_6$ , é uma árvore como a mostrada abaixo, teríamos:



a) árvore inicial :  $\tau$



b) passo (p.1) :  $\tau'$



c) passo (p.2) :  $\tau'' = p(\tau)$

A identidade de Penrose afirma que:

**Teorema 3.1 (Identidade de Penrose).** Para qualquer  $\{V_{ij}\}_{1 \leq i < j \leq n}$  com  $V_{ij} \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ . Vale a seguinte igualdade:

$$\sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = \sum_{\substack{\tau \in T_n \\ (E_{p(\tau)} \setminus E_\tau) \cap E_n^\infty = \emptyset}} \exp \left\{ - \sum_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} V_{kl} \right\} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1),$$

onde  $E_n^\infty = \{\{i,j\} \in E_n : i \infty j\}$ .

*Demonstração.* Primeiramente, observe que  $\sum_{g \in G_n} [\dots] = \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{g \in G_n \\ m(g) = \tau}} [\dots]$ .

Assim, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) &= \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{g \in G_n \\ m(g) = \tau}} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = \\ &= \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1) \sum_{\substack{g \in G_n \\ m(g) = \tau}} \prod_{\{k,l\} \in E_g \setminus E_\tau} (e^{-V_{kl}} - 1). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Uma vez que, para todo grafo  $g \in G_n$ , temos  $\tau \subseteq g \subseteq p(\tau)$ , o último somatório da equação (3.9), vai de  $\tau$  a  $p(\tau)$  e podemos interpretá-lo com uma expansão de Mayer da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{g \in G_n \\ m(g) = \tau}} \prod_{\{k,l\} \in E_g \setminus E_\tau} (e^{-V_{kl}} - 1) &= \sum_{\tau \subseteq g \subseteq p(\tau)} \prod_{\{k,l\} \in E_g \setminus E_\tau} (e^{-V_{kl}} - 1) = \\ &= \prod_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} \left[ 1 + (e^{-V_{kl}} - 1) \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Substituindo (3.10) em (3.9), temos:

$$\begin{aligned} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1) \prod_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} e^{-V_{kl}} &= \\ &= \sum_{\tau \in T_n} \exp \left\{ - \sum_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} V_{kl} \right\} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1) = \\ &= \sum_{\substack{\tau \in T_n \\ (E_{p(\tau)} \setminus E_\tau) \cap E_n^\infty = \emptyset}} \exp \left\{ - \sum_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} V_{kl} \right\} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1). \end{aligned}$$

Observe que, quando  $(E_{p(\tau)} \setminus E_\tau) \cap E_n^\infty \neq \emptyset$ , existe um elo  $\{i, j\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau$  tal que  $i \approx j$ , de modo que o fator,  $\exp \left\{ - \sum_{\{k,l\} \in E_{p(\tau)} \setminus E_\tau} V_{k,l} \right\}$ , é nulo. □

Esta identidade é particularmente útil no caso em que a interação  $V_{ij}$  é puramente *hard-core*, isto é, se  $V_{ij}$  assume valores no conjunto  $\{0, +\infty\}$ .

**Definição 3.12.** *Seja  $V_{ij}$  uma interação hard-core no conjunto  $[n]$ . Denotamos por  $g_V$ , o grafo com conjunto de vértices em  $[n]$  e conjunto de elos  $E_{g_V} = \{\{i, j\} \in P_n^2 : V_{ij} = +\infty\}$ .*

**Definição 3.13.** *Dada uma interação em pares hard-core  $\{V_{ij}\}_{1 \leq i < j \leq n}$  no conjunto  $[n]$ , definimos o conjunto de árvores de Penrose em  $[n]$  como um subconjunto  $P_n^{g_V} \subseteq T_n$ , cujos elementos  $\tau \in P_n^{g_V}$ , satisfazem as seguintes condições:*

- t.0)** Se  $\{i, j\} \in E_\tau$ , então  $i \approx j$ , ou seja,  $\{i, j\} \in E_{g_V}$ .
- t.1)** Se  $i$  e  $j$  são dois vértices de  $\tau$ , tais que  $d_\tau(i) = d_\tau(j)$ , então  $i \sim j$  e  $\{i, j\} \notin E_{g_V}$ .
- t.2)** Se  $i$  e  $j$  são dois vértices de  $\tau$ , tais que  $d_\tau(j) = d_\tau(i) - 1$  e  $j > i'$  (lembre-se que  $i'$  denota o antecessor de  $i$ ), então  $\{i, j\} \notin E_{g_V} \Leftrightarrow i \sim j$ .

Temos o seguinte resultado:

**Corolário 3.1.** *Para toda interação em pares hard core  $\{V_{ij}\}_{1 \leq i < j \leq n}$ , vale a seguinte identidade:*

$$\sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = \sum_{\substack{g \in G_n \\ g \subseteq g_V}} (-1)^{|E_g|} = (-1)^{n-1} \sum_{\tau \in P_n^{g_V}} 1. \quad (3.11)$$

*Demonstração.* Primeiramente, observe que  $(e^{-V_{ij}} - 1) = 0$  sempre que  $i \sim j$ , ou seja, se  $\{i, j\} \notin E_{g_V}$ , assim podemos somar apenas sobre os grafos  $g$ 's tais que  $g \subseteq g_V$ . Se  $g_V$  não é conexo, então qualquer fator na soma sobre os grafos conexos  $g$  conterà no mínimo um elo  $\{i, j\} \in E_g$  tal que  $\{i, j\} \notin E_{g_V}$ . Deste modo, quando  $g_V$  não é conexo, temos:

$$\sum_{\substack{g \in G_n \\ g \subseteq g_V}} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = 0.$$

Se  $g_V$  é conexo, consideramos novamente o mapa  $p$  que associa a cada árvore  $\tau \subseteq g_V$  o grafo maximal  $p(\tau)$  dentre aqueles tais que  $m(g) = \tau$ .

$$\begin{aligned}
& \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = \sum_{\substack{g \in G_n \\ g \subseteq g_V}} (-1)^{|E_g|} = \\
& = \sum_{\tau \in T_n} (-1)^{|E_\tau|} \sum_{\substack{g \in G_n \\ g \subseteq g_V \\ m(g) = \tau}} (-1)^{|E_g| - |E_\tau|} = \\
& = (-1)^{n-1} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{g \in G_n \\ g \subseteq g_V \\ m(g) = \tau}} \prod_{\{k,l\} \in E_g \setminus E_\tau} (-1) = \\
& = (-1)^{n-1} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{\tau \subseteq g \subseteq p(\tau) \\ g \subseteq g_V}} \prod_{\{k,l\} \in E_g \setminus E_\tau} (-1) = \\
& = (-1)^{n-1} \sum_{\substack{\tau \in T_n \\ \tau \subseteq g_V}} [1 + (-1)]^{|E_{p(\tau)}| - |E_\tau|} = \\
& = (-1)^{n-1} \sum_{\substack{\tau \in T_n \\ \tau \subseteq g_V \\ p(\tau) = \tau}} 1,
\end{aligned}$$

onde acima, usamos um argumento análogo aquele utilizado em (3.10).

A condição  $\tau \subseteq g_V$  é equivalente a **t.0**) e  $p(\tau) = \tau$  ocorre se, e somente se, as condições da Definição 3.13, **t.1**) e **t.2**), são satisfeitas.  $\square$

### 3.3 Identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush

**Teorema 3.2** (Identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush). *Seja  $V$  um potencial em pares limitado em  $[n]$ , isto é, (tal que  $|V_{ij}| < +\infty$  para todo  $\{i, j\} \in E_n$ ). Então, vale a seguinte identidade:*

$$\sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) = \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}}, \quad (3.12)$$

onde:

- $\mathbf{t}_n$  denota um conjunto de  $n - 1$  parâmetros interpolantes  $\mathbf{t}_n \equiv (t_1, \dots, t_{n-1}) \in [0, 1]^{n-1}$ .
- o símbolo  $\mathbf{X}_n$  denota um conjunto de sequências “crescentes” de  $n-1$  subconjuntos,  $\mathbf{X}_n \equiv X_1, \dots, X_{n-1}$  tais que  $\forall i, X_i \subset [n]$ ,  $X_i \subset X_{n-1}$ ,  $|X_i| = i$  e  $X_1 = \{1\}$ .
- o fator  $\mathbf{t}_n(\{i, j\})$ , dependente de  $\mathbf{X}_n$ , é definido como:

$$\mathbf{t}_n(\{i, j\}) = t_1(\{i, j\}) t_2(\{i, j\}) \cdots t_{n-1}(\{i, j\}),$$

com

$$t_k(\{i, j\}) = \begin{cases} t_k \in [0, 1], & \text{se } i \in X_k \text{ e } j \notin X_k \text{ ou vice-versa} \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

- a medida

$$\int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n)[\dots] = \int_0^1 dt_1 \cdots \int_0^1 dt_{n-1} \sum_{\substack{\mathbf{X}_n \\ \text{compatível com } \tau}} t_1^{b_1-1} \cdots t_{n-1}^{b_{n-1}-1}[\dots],$$

onde  $\mathbf{X}_n$  compatível com  $\tau$  significa que  $\forall i \in I_{n-1}$ ,  $X_i$  contém exatamente  $i-1$  elos de  $\tau$  e  $b_i$  é o número de elos de  $\tau$  que contêm um vértice em  $X_i$  e o outro em  $[n] \setminus X_i$ .

Observe que a hipótese de que  $V$  é um potencial em pares limitado é uma condição necessária para que o lado direito de (3.12) faça sentido. No entanto, o Teorema 3.2 implica, imediatamente, o seguinte Corolário:

**Corolário 3.2.** *Seja  $V$  um potencial em pares em  $[n]$  não necessariamente limitado (ou seja, podemos ter  $V_{ij} = +\infty$  para algum  $\{i, j\} \in E_n$ ). Então, a seguinte igualdade é válida:*

$$\sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) = \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H}, \quad (3.13)$$

onde  $V_{ij}^H$  é o potencial em pares limitado em  $[n]$  dado por:

$$V_{ij}^H = \begin{cases} H, & \text{se } V_{ij} = +\infty \\ V_{ij}, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (3.14)$$

*Demonstração.* De fato, pelo Teorema 3.2, temos que para todo  $H \in \mathbb{R}$ :

$$\sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} = \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1),$$

então, segue que:

$$\begin{aligned} \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) &= \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) = \\ &= \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H}. \end{aligned}$$

□

**Prova do Teorema 3.2.** Definindo

$$V([n]) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} V_{ij} = \sum_{\{i,j\} \in E_n} V_{ij},$$

e para todo subconjunto  $X \subset [n]$ ,

$$V(X) = \begin{cases} \sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij}, & \text{se } |X| \geq 2 \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Os coeficientes de Ursell serão dados por:

$$K(X) = \begin{cases} \sum_{g \in G_X} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1), & \text{se } |X| \geq 2 \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Tais coeficientes são a *única* solução do conjunto de equações:

$$e^{-V(X)} = \sum_{r=1}^n \sum_{\{Y_1, Y_2, \dots, Y_r\} \in \Pi_r(X)} K(Y_1) K(Y_2) \cdots K(Y_r), \quad \forall X \subset [n], \quad (3.15)$$

onde  $\Pi_r(X)$  representa o conjunto de todas as partições de  $X$  contendo  $r$  átomos.

Também denotaremos um elo em  $[n]$  por  $\lambda$ , isto é, um subconjunto de  $[n]$  tal que  $|\lambda| = 2$ . Deste modo, para qualquer  $X \subset [n]$  com  $|X| \geq 2$ ,  $V(X) = \sum_{\lambda \in E_X} V_\lambda$ .

Dada uma seqüência crescente de subconjuntos  $\mathbf{X}_l \equiv X_1, X_2, \dots, X_l$  tal que  $\forall i, X_i \subset X_{i+1} \subseteq X$ ,  $|X_i| = i$  e  $X_1 = \inf\{j \in X\}$ . Seja

$$W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l) \equiv W_X(X_1, X_2, \dots, X_l; t_1, t_2, \dots, t_l) = \sum_{\lambda \in E_X} t_1(\lambda)t_2(\lambda) \cdots t_l(\lambda)V_\lambda,$$

onde

$$t_s(\{i, j\}) = \begin{cases} t_s \in [0, 1], & \text{se } i \in X_s \text{ e } j \notin X_s \text{ ou vice-versa} \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Se,  $t_s(\{i, j\}) = t_s$ , resumidamente, diremos que o elo  $\{i, j\}$  "cruza" o conjunto  $X_s$ .

Agora, observe que podemos decompor  $W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l)$  como:

$$\begin{aligned} W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l) &= W_X(X_1, X_2, \dots, X_l; t_1, t_2, \dots, t_l) = \sum_{\lambda \in E_X} t_1(\lambda)t_2(\lambda) \cdots t_{l-1}(\lambda)t_l(\lambda)V_\lambda = \\ &= \sum_{\lambda \text{ cruza } X_l} t_1(\lambda)t_2(\lambda) \cdots t_{l-1}(\lambda)t_l V_\lambda + \sum_{\lambda \text{ não cruza } X_l} t_1(\lambda)t_2(\lambda) \cdots t_{l-1}(\lambda)V_\lambda. \end{aligned}$$

Consequentemente,  $W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l)$  satisfaz as seguintes propriedades:

$$W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l | t_l = 0) = W_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1}) + V(X \setminus X_l),$$

$$W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l | t_l = 1) = W_X(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1}),$$

$$\frac{\partial}{\partial t_l} W_X(\mathbf{X}_l; \mathbf{t}_l) = \sum_{\lambda_l \text{ cruza } X_l} t_1(\lambda_l)t_2(\lambda_l) \cdots t_{l-1}(\lambda_l)V_{\lambda_l}. \quad (3.16)$$

A estratégia da prova será, basicamente, decompor o fator  $e^{-V(X)}$  como uma soma sobre partições do conjunto  $X$  por meio de um procedimento iterativo que passamos a descrever abaixo:

Primeiramente, observe que as Equações (3.16) para  $l = 1$  se tornam:

$$W_X(X_1; t_1 | t_1 = 0) = V(X \setminus X_1),$$

$$W_X(X_1; t_1 | t_1 = 1) = V(X),$$

$$\frac{\partial}{\partial t_1} W_X(X_1; t_1) = \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} V_{\lambda_1}.$$



Assim, usando o Teorema Fundamental do Cálculo, podemos reescrever o termo  $e^{-V(X)}$  como:

$$\begin{aligned} e^{-V(X)} &= e^{-W_X(X_1; t_1 | t_1=1)} = \int_0^1 dt_1 \frac{\partial}{\partial t_1} e^{-W_X(X_1; t_1)} + e^{-W_X(X_1; t_1 | t_1=0)} \\ &= \left\{ \int_0^1 dt_1 e^{-W_X(X_1; t_1)} \left( -\frac{\partial}{\partial t_1} W_X(X_1; t_1) \right) \right\} + e^{-V(X \setminus X_1)} \\ &= \left\{ \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} (-V_{\lambda_1}) \int_0^1 dt_1 e^{-W_X(X_1; t_1)} \right\} + e^{-V(X \setminus X_1)}. \end{aligned}$$

Agora, para cada  $\lambda_1$  na soma acima, tomamos  $X_2 = X_1 \cup \lambda_1$  e usamos, novamente, o Teorema Fundamental do Cálculo e as Equações (3.16) com  $l = 2$ , ou seja:

$$W_X(X_1, X_2; t_1, t_2 | t_2 = 0) = W_{X_2}(X_1; t_1) + V(X \setminus X_2),$$

$$W_X(X_1, X_2; t_1, t_2 | t_2 = 1) = W_X(X_1; t_1),$$

$$\frac{\partial}{\partial t_2} W_X(X_1, X_2; t_1, t_2) = \sum_{\lambda_2 \text{ cruza } X_2} t_1(\lambda_2) V_{\lambda_2},$$

para reescrever a expressão acima para  $e^{-V(X)}$  como:

$$\begin{aligned} e^{-V(X)} &= \left\{ \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} (-V_{\lambda_1}) \int_0^1 dt_1 e^{-W_X(X_1; t_1)} \right\} + e^{-V(X \setminus X_1)} = \\ &= \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} (-V_{\lambda_1}) \int_0^1 dt_1 \left\{ \left[ \int_0^1 dt_2 \frac{\partial}{\partial t_2} e^{-W_X(\mathbf{X}_2; t_2)} \right] + e^{-W_X(\mathbf{X}_2; t_2 | t_2=0)} \right\} + e^{-V(X \setminus X_1)} = \\ &= \left\{ \sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \sum_{\{\lambda_2 \text{ cruza } X_2\}} (-V_{\lambda_1})(-V_{\lambda_2}) \int_0^1 dt_1 \int_0^1 dt_2 t_1(\lambda_2) e^{-W_X(\mathbf{X}_2; t_2)} \right\} + \\ &\quad + \left\{ \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} \int_0^1 dt_1 e^{-W_{X_2}(\mathbf{X}_1; t_1)} e^{-V(X \setminus X_2)} \right\} + e^{-V(X \setminus X_1)}. \end{aligned}$$

Analogamente, para cada  $\lambda_2$  na soma acima, tomamos  $X_3 = X_2 \cup \lambda_2$  e aplicamos novamente as Equações (3.16) à expressão anterior, resultando em:

$$e^{-V(X)} =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \sum_{\{\lambda_2 \text{ cruza } X_2\}} \sum_{\{\lambda_3 \text{ cruza } X_3\}} (-V_{\lambda_1})(-V_{\lambda_2})(-V_{\lambda_3}) \int_0^1 dt_1 \int_0^1 dt_2 \int_0^1 dt_3 t_1(\lambda_2)[t_1(\lambda_3)t_2(\lambda_3)] e^{-W_X(\mathbf{X}_3; \mathbf{t}_3)} + \\
&+ \sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \sum_{\{\lambda_2 \text{ cruza } X_2\}} (-V_{\lambda_1})(-V_{\lambda_2}) \int_0^1 dt_1 \int_0^1 dt_2 t_1(\lambda_2) e^{-W_{X_3}(\mathbf{X}_2; \mathbf{t}_2)} e^{-V(X \setminus X_3)} + \\
&+ \sum_{\lambda_1 \text{ cruza } X_1} (-V_{\lambda_1}) \int_0^1 dt_1 e^{-W_{X_2}(\mathbf{X}_1; \mathbf{t}_1)} e^{-V(X \setminus X_2)} + e^{-V(X \setminus X_1)}.
\end{aligned}$$

Podemos iterar este procedimento por  $n-1$  vezes (lembre-se que  $X \subseteq X_n = [n]$ ), obtendo a seguinte igualdade:

$$\begin{aligned}
e^{-V(X)} &= \sum_{l=1}^n \sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \cdots \sum_{\{\lambda_{l-1} \text{ cruza } X_{l-1}\}} \prod_{j=1}^{l-1} (-V_{\lambda_j}) \int_0^1 dt_1 \cdots \int_0^1 dt_{l-1} \times \\
&\times \prod_{k=1}^{l-2} t_1(\lambda_{k+1}) \cdots t_k(\lambda_{k+1}) e^{-W_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1})} e^{-V(X \setminus X_l)}, \tag{3.17}
\end{aligned}$$

subordinada às seguintes convenções:

- O termo, na soma acima, correspondente a  $l = 1$  é igual  $e^{-V(X \setminus X_1)}$ .
- $V(X \setminus X_s) = 0$ , para  $s = n - 1$  e  $s = n$ .
- $\prod_{k=1}^{l-2} t_1(\lambda_{k+1}) \cdots t_k(\lambda_{k+1}) = 1$ , para  $l = 1$  e  $l = 2$ .

Lembre-se que a soma  $\sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \cdots \sum_{\{\lambda_{l-1} \text{ cruza } X_{l-1}\}}$  foi construída de maneira que  $X_{j+1} = X_j \cup \lambda_j$ . Isto significa que  $\{\lambda_1, \dots, \lambda_{l-1}\}$  forma um grafo-árvore pertencente ao conjunto  $T_{X_l}$ , e, por construção, a sequência  $\mathbf{X}_l$  assim obtida satisfaz a relação de compatibilidade enunciada no Teorema 3.2. Portanto, esta soma pode ser reorganizada como:

$$\sum_{\{\lambda_1 \text{ cruza } X_1\}} \sum_{\{\lambda_2 \text{ cruza } X_2\}} \cdots \sum_{\{\lambda_{l-1} \text{ cruza } X_{l-1}\}} = \sum_{\substack{X_l \subseteq X : |X_l|=l \\ \{\inf i : i \in X\} \in X_l}} \sum_{\tau \in T_{X_l}} \sum_{\substack{\mathbf{X}_{l-1} \\ \text{compatível com } \tau}}.$$

No lado direito da expressão acima, temos primeiro a soma sobre todas as sequências de subconjuntos de  $X_l$  compatíveis com um grafo-árvore  $\tau$  dado, então somamos sobre todas as árvores em  $X_l$  e finalmente fazemos a soma sobre as possíveis subconjuntos  $X_l$ .

O fator  $\prod_{k=1}^{l-2} t_1(\lambda_{k+1}) \cdots t_k(\lambda_{k+1})$  depende da árvore  $\tau$  e da sequência  $X_1, \dots, X_{l-1}$  compatível com  $\tau$  e pode ser reescrito para uma árvore fixada  $\tau$  e dada sequência

fixada compatível  $X_1, \dots, X_{l-1}$ , ou seja, para uma dada escolha dos elos  $\lambda_1, \dots, \lambda_{l-1}$ ; como:

$$\prod_{k=1}^{l-2} t_1(\lambda_{k+1}) \cdots t_k(\lambda_{k+1}) = t_1^{b_1-1} \cdots t_{l-1}^{b_{l-1}-1},$$

onde  $b_i$  é o número de elos em  $\tau$  que cruzam  $X_i$ . Isto porque  $t_i(\lambda) = t_i$  apenas para os elos  $\lambda_j$  que cruzam  $X_i$  e, por construção,  $\lambda_i$  sempre cruza  $X_i$ .

Deste modo, a Equação (3.17) pode ser reescrita de uma forma mais compacta:

$$\begin{aligned} e^{-V(X)} &= \sum_{l=1}^n \sum_{\substack{X_l \subseteq X : |X_l|=l \\ \{\inf i : i \in X\} \in X_l}} \sum_{\tau \in T_{X_l}} \prod_{\lambda \in E_\tau} (-V_\lambda) \int_0^1 dt_1 \cdots \int_0^1 dt_{l-1} \times \\ &\times \sum_{\substack{\mathbf{X}_l \\ \text{compatível com } \tau}} t_1^{b_1-1} \cdots t_{l-1}^{b_{l-1}-1} e^{-W_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1})} e^{-V(X \setminus X_l)}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Definindo,  $Q(X_l) = 1$ , quando  $|X_l| = 1$ , e:

$$Q(X_l) = \sum_{\tau \in T_{X_l}} \prod_{\lambda \in E_\tau} (-V_\lambda) \int_0^1 dt_1 \cdots \int_0^1 dt_{l-1} \sum_{\substack{\mathbf{X}_l \\ \text{compatível com } \tau}} t_1^{b_1-1} \cdots t_{l-1}^{b_{l-1}-1} e^{-W_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1})} e^{-V(X \setminus X_l)},$$

se  $|X_l| \geq 2$ , a Equação (3.18) se torna:

$$e^{-V(X)} = \sum_{l=1}^n \sum_{\substack{X_l \subseteq X : |X_l|=l \\ \{\inf i : i \in X\} \in X_l}} Q(X_l) e^{-V(X \setminus X_l)}. \quad (3.19)$$

Usando recursivamente a Equação (3.19), obtemos:

$$e^{-V(X)} = \sum_{r=1}^n \sum_{\{Y_1, Y_2, \dots, Y_r\} \in \Pi_r(X)} Q(Y_1) Q(Y_2) \cdots Q(Y_r), \quad (3.20)$$

onde  $\Pi_r(X)$  é o conjunto de todas as partições de  $X$  contendo  $r$  átomos.

Comparando as Equações (3.15) e (3.20), concluímos que para todo  $X \subset [n]$ , temos:

$$K(X) = Q(X). \quad (3.21)$$

Em particular, para  $X = [n]$ , (3.21) se torna:

$$e^{-V([n])} = Q([n]) = \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) =$$

$$= \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-W_{I_n}(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n)}, \quad (3.22)$$

que é exatamente a identidade grafo-árvore dada em (3.12) e o Teorema está provado.  $\square$

**Observação 3.2.** A medida  $d\mu_\tau(\mathbf{X}_{n-1}; \mathbf{t}_{n-1})$  em (3.12) é uma medida de probabilidade. Isto é, para toda árvore  $\tau$ , temos a seguinte igualdade:

$$\int_0^1 dt_1 \cdots \int_0^1 dt_{n-1} \sum_{\substack{\mathbf{X}_n \\ \text{compatível com } \tau}} t_1^{b_1-1} t_2^{b_2-1} \cdots t_{n-1}^{b_{n-1}-1} = 1. \quad (3.23)$$

Para cada árvore  $\tau$  fixada, começamos integrando  $t_{n-1}$  em (3.23) (que é igual a 1, pois devemos ter necessariamente  $b_{n-1} = 1$ ), então somamos sobre todos os possíveis  $X_{n-1}$  (que também é igual a 1), agora, integramos  $t_{n-2}$  e, posteriormente, somamos sobre os possíveis  $X_{n-2}$ , e assim por diante. Observe que para cada  $i$ , fixada a árvore  $\tau$  e  $X_1, X_2, \dots, X_i$ ; o conjunto  $X_{i+1}$  pode ser escolhido exatamente de  $b_i$  maneiras, portanto  $\sum_{X_{i+1}} = b_i$  e a integração em  $dt_i$  resulta no fator  $\int_0^1 dt_i t_i^{b_i-1} = 1/b_i$ . Daí, a cada passo, somar sobre os todos os possíveis conjuntos  $X_i$  e depois integrar em  $dt_i$  sempre produzirá o fator 1. Iterando até  $i=2$  e lembrando que  $X_1$  está fixado no ponto  $\{1\}$ , segue (3.23).

### 3.3.1 Desigualdades grafo-árvore via Identidade de Brydges- Federbush

**Proposição 3.1.** Seja  $V$  um potencial em pares limitado em  $[n]$ , então para qualquer  $\tau \in T_n$ , temos:

$$\prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |e^{-V_{ij}} - 1| = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}}. \quad (3.24)$$

*Demonstração.* Considere na Equação (3.12) o potencial  $V_{ij}^\tau$  definido como:

$$V_{ij}^\tau = \begin{cases} V_{ij}, & \text{se } \{i, j\} \in E_\tau \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Então, no lado esquerdo da Equação (3.12), todos os termos da soma sobre os grafos  $g \in G_n$  se anulam, exceto quando  $g = \tau$ . O mesmo ocorre com o lado direito da Equação.  $\square$

**Proposição 3.2.** Seja  $V_{ij}$  ( $1 \leq i < j \leq n$ ) uma potencial em pares estável, então, para todo  $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$  e todo  $(t_1, t_2, \dots, t_{n-1}) \in [0, 1]^{n-1}$

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i, j\}) V_{ij} \geq - \sum_{i=1}^n V_{ii}. \quad (3.25)$$

*Demonstração.* Para todo  $X$  e  $X_l$  subconjuntos de  $[n]$ , definimos:

$$\tilde{V}(X) = \sum_{i \in X} V_{ii} + \sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij},$$

e também

$$\tilde{W}_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1}) = \sum_{i \in X_l} V_{ii} + W_{X_l}(\mathbf{X}_{l-1}; \mathbf{t}_{l-1}),$$

então:

$$\tilde{V}(X) \geq 0 \iff V(X) \geq - \sum_{i \in X} V_{ii},$$

$$\tilde{W}_{X_n}(\mathbf{X}_{n-1}; \mathbf{t}_{n-1}) \geq 0 \iff W_{X_n}(\mathbf{X}_{n-1}; \mathbf{t}_{n-1}) \geq - \sum_{i \in X_n} V_{ii}.$$

Se  $s$  é um inteiro positivo, provaremos a seguinte identidade:

$$\tilde{W}_{X_{s+1}}(\mathbf{X}_s; \mathbf{t}_s) = \sum_{r=1}^s \sum_{k=0}^{s-r} (1-t_k)t_{k+1} \cdots t_{k+r}(1-t_{k+r+1}) \tilde{V}(X_{k+r+1} \setminus X_k), \quad (3.26)$$

com  $t_0 = t_{s+1} = 0$  e  $X_0 = \emptyset$ .

Para isto, procederemos através de indução. Primeiramente, note que não é difícil verificar (3.26) para  $s = 1$  e  $s = 2$ . Agora, suponha que (3.26) é válida para  $s - 1$ , mostraremos que ela também é válida para  $s$ . De fato, observe que podemos reescrever  $\tilde{W}_{X_{s+1}}(\mathbf{X}_s; \mathbf{t}_s)$  como:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{X_{s+1}}(\mathbf{X}_s; \mathbf{t}_s) &= V(X_1) + t_1 I_{t_2, t_3, \dots, t_s}(X_1; X_s \setminus X_1) + \\ &+ \tilde{W}_{X_{s+1} \setminus X_1}(X_2 \setminus X_1, X_3 \setminus X_1, \dots, X_s \setminus X_1, t_2, t_3, \dots, t_s), \end{aligned}$$

onde  $I_{t_2, t_3, \dots, t_s}(X_1; X_s \setminus X_1)$  representa a interação entre  $X_1$  e  $X_s \setminus X_1$ . Por exemplo, se  $X_1 = \{1\}$ ,  $X_2 = \{1, 2\}$ ,  $\dots$ ,  $X_s = \{1, 2, 3, \dots, s\}$ , então:

$$I_{t_2, t_3, \dots, t_s}(X_1; X_s \setminus X_1) = V_{12} + t_2 V_{13} + t_2 t_3 V_{14} + \cdots + t_2 t_3 \cdots t_s V_{1s+1}.$$

Agora, note que:

$$V(X_1) + I_{t_2, t_3, \dots, t_s}(X_1; X_s \setminus X_1) = \sum_{j=2}^{s+1} t_2 \cdots t_{j-1} (1-t_j) [V(X_j) \setminus (V(X_j \setminus X_1))],$$

onde convencionamos  $t_2 \cdots t_{j-1} (1-t_j) = (1-t_2)$  quando  $j = 2$ .

Deste modo,

$$W_{X_{s+1}}(X_1, X_2, \dots, X_s; t_1, t_2, \dots, t_s) = (1-t_1)V(X_1) +$$

$$\begin{aligned}
& +(1-t_1)W_{X_{s+1}\setminus X_1}(X_2 \setminus X_1, \dots, X_s \setminus X_1; t_2, \dots, t_s) + \\
& +t_1 \left\{ W_{X_{s+1}\setminus X_1}(X_2 \setminus X_1, \dots, X_s \setminus X_1; t_2, \dots, t_s) + \right. \\
& \left. + \sum_{j=2}^{s+1} t_2 \cdots t_{j-1} (1-t_j) [V(X_j) \setminus (V(X_j \setminus X_1))] \right\}.
\end{aligned}$$

Uma vez que, assumimos que (3.26) é verdadeira para  $s-1$ , podemos expandir  $W_{X_{s+1}\setminus X_1}(X_2 \setminus X_1, \dots, X_s \setminus X_1; t_2, \dots, t_s)$  usando (3.26) (procurando cuidadosamente pelos índices certos); e substituindo na expressão acima, a indução está completa. Agora, se  $V$  é um potencial em pares estável então  $\tilde{V}(X) \geq 0$  para todo  $X \subset I_n$ , mas por (3.26),  $\tilde{W}_{X_{s+1}}(\mathbf{X}_s; \mathbf{t}_s)$  é uma soma de termos não-negativos. Logo, temos que  $\tilde{W}_{X_{s+1}}(\mathbf{X}_s; \mathbf{t}_s) \geq 0$  e Proposição está provada.  $\square$

**Corolário 3.3.** *Seja  $V$  um potencial em pares repulsivo em  $[n]$ , então a seguinte desigualdade é válida:*

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |e^{-V_{ij}^H} - 1|. \quad (3.27)$$

*Demonstração.* Pelo Teorema 3.2 e Corolário 3.2, temos que:

$$\begin{aligned}
& \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) \right| = \\
& = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} \right| \leq \\
& \leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} = \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} w_\tau^H,
\end{aligned}$$

onde:

$$w_\tau^H \equiv \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H}.$$

Como  $V_{ij} \geq 0$ , por hipótese, temos:

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H \geq \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H.$$

Daí, segue que:

$$w_\tau^H \leq \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left| e^{-V_{ij}^H} - 1 \right|,$$

onde na última linha usamos a Proposição 3.1 e a Equação (3.24). Deste modo, uma vez que:

$$w_\tau^H \leq \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left| e^{-V_{ij}^H} - 1 \right|,$$

temos:

$$\begin{aligned} \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) \right| &\leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} w_\tau^H \leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left| e^{-V_{ij}^H} - 1 \right| = \\ &= \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left| e^{-V_{ij}^H} - 1 \right|. \end{aligned}$$

□

# Capítulo 4

## O gás de polímeros abstratos

### 4.1 Introdução

O modelo do *gás de polímeros abstratos* é construído especificando-se um conjunto enumerável qualquer,  $\mathcal{P}$ , cujos elementos serão chamados polímeros.

A cada polímero  $\gamma \in \mathcal{P}$ , associamos um número complexo  $z_\gamma$  (um número real em situações físicas) que será interpretado como a *atividade* do polímero  $\gamma$ . Denotaremos por  $z = \{z_\gamma\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$  e para qualquer  $\Lambda \subset \mathcal{P}$ ,  $z_\Lambda = \{z_\gamma\}_{\gamma \in \Lambda}$ .

Em situações gerais, polímeros interagem via um potencial em pares. A saber, a energia  $U$  de uma configuração  $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$  de  $n$  polímeros é dada por:

$$U(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j),$$

onde  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  é uma função simétrica em  $\mathcal{P} \times \mathcal{P}$  tomando valores em  $\mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ .

Note que, não assumimos que o potencial seja sempre atrativo ou repulsivo. Assim, o sinal de  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  pode ser positivo para alguns pares e negativo para outros.

Um potencial em pares  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  induz uma relação  $\mathcal{R}_V \subseteq \mathcal{P} \times \mathcal{P}$ . A saber, dizemos que um par  $(\gamma, \gamma')$  pertence a  $\mathcal{R}_V$  se, e somente se,  $V(\gamma, \gamma') = +\infty$ . Deste modo,  $\mathcal{R}_V$  define uma relação simétrica em  $\mathcal{P} \times \mathcal{P}$ , por hipótese.

Quando  $(\gamma, \gamma') \in \mathcal{R}_V$ , isto é,  $V(\gamma, \gamma') = +\infty$ , escrevemos  $\gamma \approx \gamma'$  e dizemos que  $\gamma$  e  $\gamma'$  são *incompatíveis*. Caso contrário, se  $(\gamma, \gamma') \notin \mathcal{R}_V$ , dizemos que os polímeros  $\gamma$  e  $\gamma'$  são *compatíveis* e o denotaremos por  $\gamma \sim \gamma'$ . Observe que, se  $V$  é definido de modo que  $\mathcal{R}_V$  é reflexiva, então teremos  $\gamma \approx \gamma$ , para todo  $\gamma \in \mathcal{P}$ .

A relação  $\mathcal{R}_V$  induzida por  $V$  é chamada de *relação de incompatibilidade*.

Fixemos agora um conjunto finito  $\Lambda \subset \mathcal{P}$  (“volume”). Se  $z_\gamma \geq 0$ ,  $\forall \gamma \in \mathcal{P}$ , definimos a probabilidade de ocorrer a configuração  $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n$  por:



$$\text{Prob}(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) = \frac{1}{\Xi_\Lambda} z_{\gamma_1} z_{\gamma_2} \dots z_{\gamma_n} e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j)},$$

onde, a constante de normalização,  $\Xi_\Lambda$ , é a função de partição do Ensemble Grande Canônico no volume  $\Lambda$ , dada por:

$$\Xi_\Lambda(z_\Lambda) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} z_{\gamma_1} z_{\gamma_2} \dots z_{\gamma_n} e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j)}. \quad (4.1)$$

Note que, as configurações em que existe um par  $\gamma_i \approx \gamma_j$  possuem probabilidade zero de ocorrer, isto é, elas são proibidas.

Uma vez que, o potencial em pares  $V$  não é puramente repulsivo ou atrativo, vamos requerer que a energia potencial  $U$  seja estável em um sentido análogo àquele usado para um sistema contínuo de partículas. Por esta razão, redefinimos as condições de estabilidade e ultraestabilidade para o gás de polímeros abstratos da seguinte forma:

**Definição 4.1.** Um potencial  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  é estável se, existe uma função  $B(\gamma) \geq 0$  tal que, para todo  $n \in \mathbb{N}$  e toda  $n$ -upla  $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n$ , temos:

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j) \geq -\sum_{i=1}^n B(\gamma_i). \quad (4.2)$$

Observe que se algum par  $(\gamma_i, \gamma_j)$  é incompatível, então a desigualdade é trivialmente satisfeita.

**Definição 4.2.** Um potencial  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  é ultra-estável se, existe uma função  $B(\gamma) \geq 0$  tal que, para todo  $n$  e toda  $n$ -upla  $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n$ , **não contendo pares incompatíveis**, temos:

$$\sum_{j=2}^n V(\gamma_1, \gamma_j) \geq -2B(\gamma_1). \quad (4.3)$$

Como antes, é fácil mostrar que a ultraestabilidade implica estabilidade. Embora, a recíproca não seja verdadeira.

**Definição 4.3.** Um potencial  $V(\gamma, \gamma')$  é dito repulsivo se, para todo  $(\gamma, \gamma') \in \mathcal{P} \times \mathcal{P}$ , temos:

$$V(\gamma, \gamma') \geq 0.$$

**Definição 4.4.** Um potencial  $V(\gamma_i, \gamma_j)$  é puramente hard-core se,  $V(\gamma, \gamma') = +\infty$ , para todo  $(\gamma, \gamma') \in \mathcal{R}_V$ ;  $V(\gamma, \gamma') = 0$ , para todo  $(\gamma, \gamma') \notin \mathcal{R}_V$ . E além disso, a relação de incompatibilidade  $\mathcal{R}_V$  definida por  $V$  for reflexiva, ou seja, se tivermos  $V(\gamma, \gamma') = +\infty$ ,  $\forall \gamma \in \mathcal{P}$ .

**Observação 4.1.** A condição de estabilidade implica, novamente, na convergência de  $\Xi_\Lambda$ . De fato,

$$|\Xi(z_\Lambda)| \leq 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \left[ \sum_{\gamma \in \Lambda} |z_\gamma| e^{B(\gamma)} \right]^n \leq \exp \left\{ \sum_{\gamma \in \Lambda} |z_\gamma| e^{B(\gamma)} \right\} \leq |\Lambda| \max_{\gamma \in \Lambda} e^{|z_\gamma| e^{B(\gamma)}},$$

onde  $|\Lambda|$  denota a cardinalidade de  $\Lambda$ . Observe que, na verdade, a estabilidade é uma condição suficiente para analiticidade de  $\Xi_\Lambda$  em todo o conjunto  $\mathbb{C}^{|\Lambda|}$ .

A “pressão” do gás de polímeros a volume finito  $\Lambda$  é definida por:

$$P_\Lambda(z_\Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \log \Xi_\Lambda(z_\Lambda). \quad (4.4)$$

Tomando o limite quando  $\Lambda \rightarrow \mathcal{P}$ , espera-se que a pressão  $P_\Lambda(z_\Lambda)$  convirja, pelo menos, quando  $z$  pertença a algum polidisco  $\{z_\gamma : |z_\gamma| \leq \rho_\gamma\}_{\gamma \in \Lambda}$ , com  $\rho = \{\rho_\gamma\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$  sendo alguma função positiva,  $\rho : \mathcal{P} \mapsto \mathbb{R}^+ : \gamma \rightarrow \rho_\gamma$ , independente de  $\Lambda$ . Assim, em princípio, seria possível encontrar uma cota superior para  $|P(z_\Lambda)|$  uniforme em  $\Lambda$ .

É possível escrever a pressão (4.4) como uma série formal por meio da expansão de Mayer do fator de Gibbs,  $\exp \left\{ - \sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j) \right\}$ . Primeiramente, observe que:

$$e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j)} = \sum_{k=1}^n \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \\ \text{partição de } [n]}} \phi_U^T(P_1; \gamma_{P_1}) \cdots \phi_U^T(P_k; \gamma_{P_k}), \quad (4.5)$$

onde,  $\{P_1, P_2, \dots, P_k\}$  representa uma partição do conjunto  $[n]$  e

$$\phi_U^T(P; \gamma_P) = \begin{cases} \sum_{g \in \mathcal{G}_P} \prod_{\{i, j\} \in E_g} (e^{-V(\gamma_i, \gamma_j)} - 1) & , \text{ se } |P| \geq 2 \\ 1 & , \text{ se } |P| = 1 \end{cases}. \quad (4.6)$$

Assim, podemos escrever a função de partição  $\Xi_\Lambda$ , como:

$$\begin{aligned} \Xi_\Lambda(z_\Lambda) &= 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} z_{\gamma_1} z_{\gamma_2} \cdots z_{\gamma_n} e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j)} = \\ &= 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} z_{\gamma_1} z_{\gamma_2} \cdots z_{\gamma_n} \sum_{k=1}^n \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \\ \text{partição de } [n]}} \prod_{i=1}^k \phi_U^T(P_i; \gamma_{P_i}). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Agora, observe que partições do conjunto  $[n]$  induzem partições nas configurações dos polímeros  $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n$ . Portanto, podemos reescrever (4.7), como:

$$\Xi_\Lambda(z_\Lambda) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{k=1}^n \sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \\ \text{partição de } [n]}} \prod_{i=1}^k \left[ \sum_{\gamma_{P_i} \in \Lambda^{|P_i|}} \phi_U^T(P_i; \gamma_{P_i}) \prod_{h \in P_i} z_{\gamma_h} \right],$$

onde, se  $P_i = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$ , então  $\gamma_{P_i}$  é uma notação reduzida para  $\gamma_{P_i} = (\gamma_{p_1}, \gamma_{p_2}, \dots, \gamma_{p_m})$ .

Por outro lado, temos:

$$\sum_{\gamma_{P_i} \in \Lambda^{|P_i|}} \phi_U^T(P_i; \gamma_{P_i}) \prod_{h \in P_i} z_{\gamma_h} = \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_{|P_i|}) \in \Lambda^{|P_i|}} \phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_{|P_i|}) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_{|P_i|}} \equiv \phi_{|P_i|}(z_\Lambda), \quad (4.8)$$

isto porque,  $(\gamma_{p_1}, \dots, \gamma_{p_m})$ , é arbitrário e portanto só depende da cardinalidade do conjunto  $P_i$ . Daí,

$$\sum_{\substack{\{P_1, P_2, \dots, P_k\} \\ \text{partição de } [n]}} \prod_{i=1}^k \phi_{|P_i|}(z_\Lambda) = \frac{1}{k!} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k: n_i > 0 \\ n_1, \dots, n_k = n}} \frac{n!}{n_1! \cdots n_k!} \prod_{i=1}^k \phi_{n_i}(z_\Lambda).$$

E segue que:

$$\begin{aligned} \Xi_\Lambda(z_\Lambda) &= 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{k=1}^n \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k: n_i > 0 \\ n_1, \dots, n_k = n}} \frac{n!}{k! n_1! \cdots n_k!} \prod_{i=1}^k \phi_{n_i}(z_\Lambda) \\ &= 1 + \sum_{k \geq 1} \frac{1}{k!} \sum_{n=k}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k: n_i > 0 \\ n_1, \dots, n_k = n}} \prod_{i=1}^k \frac{\phi_{n_i}(z_\Lambda)}{n_i!} \\ &= 1 + \sum_{k \geq 1} \frac{1}{k!} \sum_{n_1=1}^{\infty} \cdots \sum_{n_k=1}^{\infty} \prod_{i=1}^k \frac{\phi_{n_i}(z_\Lambda)}{n_i!} \\ &= 1 + \sum_{k \geq 1} \frac{1}{k!} \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_n(z_\Lambda)}{n!} \right)^k. \end{aligned}$$

Por (4.8), temos:

$$\phi_n(z_\Lambda) = \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} \phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n}.$$

E portanto:

$$\log \Xi_\Lambda(z_\Lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} \phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n}, \quad (4.9)$$

com

$$\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = \begin{cases} \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V(\gamma_i, \gamma_j)} - 1) & , \text{ se } n \geq 2 \\ 1 & , \text{ se } n = 1 \end{cases},$$

onde,  $\sum_{g \in G_n}$  é a soma sobre todos os grafos conexos em  $[n]$ .

A Equação (4.9) só faz sentido para aqueles  $z \in \mathbb{C}^{\mathcal{P}}$  em que a série, do lado direito de (4.9), converge absolutamente. Estudaremos a convergência absoluta desta série, definindo:

$$|\log \Xi|_{\Lambda}(\rho_{\Lambda}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} |\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)| \rho_{\gamma_1} \cdots \rho_{\gamma_n}, \quad (4.10)$$

para  $\rho \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ . Observe que

$$|\log \Xi_{\Lambda}(z_{\Lambda})| \leq |\log \Xi|_{\Lambda}(\rho_{\Lambda}),$$

para todo  $z \in \mathbb{C}^{|\Lambda|}$  no polidisco  $\{z_{\gamma} : |z_{\gamma}| \leq \rho_{\gamma}\}_{\gamma \in \Lambda}$ .

Então, se provarmos que a série (4.10) converge, para todo  $\Lambda$ , em algum valor de  $\rho = \{\rho_{\gamma}\}_{\gamma \in \mathcal{P}} \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ , provaremos que (4.9) converge absolutamente, para todo  $\Lambda$ , no polidisco  $\{z_{\gamma} : |z_{\gamma}| \leq \rho_{\gamma}\}_{\gamma \in \Lambda}$ .

Definiremos também outra função diretamente ligada a (4.9). Fixado  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$ , seja:

$$|\Sigma_{\gamma_0}|(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n \\ \exists i: \gamma_i = \gamma_0}} |\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)| \rho_{\gamma_1} \cdots \rho_{\gamma_n}. \quad (4.11)$$

Agora, note que:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n \\ \exists i: \gamma_i = \gamma_0}} &= \sum_{(\gamma_1 = \gamma_0, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} + \sum_{(\gamma_1, \gamma_2 = \gamma_0, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} + \cdots + \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n = \gamma_0) \in \mathcal{P}^n} \\ &= \sum_{(\gamma_1 = \gamma_0, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \frac{n}{m_{\gamma_0}(\gamma_1, \dots, \gamma_n)}, \end{aligned}$$

onde:

$$m_{\gamma_0}(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = |\{i \in [n] : \gamma_i = \gamma_0\}|.$$

Assim, podemos reescrever (4.11), como:

$$|\Sigma|_{\gamma_0}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \frac{|\phi^T(\gamma_0, \dots, \gamma_n)|}{m_{\gamma_0}(\gamma_1, \dots, \gamma_n) + 1} \rho_{\gamma_0} \cdots \rho_{\gamma_n}.$$

Portanto, será conveniente definir a função:

$$|\Pi|_{\gamma_0}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} |\phi^T(\gamma_0, \dots, \gamma_n)| \rho_1 \cdots \rho_n. \quad (4.12)$$

Note que as séries (4.11) e (4.12) estão diretamente relacionadas, pois:

$$|\Sigma|_{\gamma_0}(\rho) = \rho_{\gamma_0} \int_0^1 |\Pi|_{\gamma_0}(\rho(\alpha)) d\alpha,$$

com

$$\rho_{\gamma}(\alpha) = \begin{cases} \rho_{\gamma}, & \text{se } \gamma \neq \gamma_0 \\ \alpha \rho_{\gamma}, & \text{se } \gamma = \gamma_0 \end{cases}.$$

Além disto, temos que:

$$|\Sigma|_{\gamma_0}(\rho) \leq \rho_{\gamma_0} |\Pi|_{\gamma_0}(\rho),$$

e para todo  $\{z_{\gamma} : |z_{\gamma}| \leq \rho_{\gamma}\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$ ,

$$|P_{\Lambda}(z_{\Lambda})| = \frac{1}{|\Lambda|} |\log \Xi_{\Lambda}(z_{\Lambda})| \leq \sup_{\gamma_0 \in \mathcal{P}} \rho_{\gamma_0} |\Pi|_{\gamma_0}(\rho).$$

Logo, se somos capazes de mostrar a convergência de  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  para algum valor da função  $\rho \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ , também mostraremos a convergência absoluta da pressão  $|P_{\Lambda}(z_{\Lambda})|$ , para todo  $\Lambda$ , quando  $z$  está no polidisco  $\{z_{\gamma} : |z_{\gamma}| \leq \rho_{\gamma}\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$  e que neste polidisco vale o seguinte cota uniforme em  $\Lambda$ :

$$|P_{\Lambda}(z_{\Lambda})| \leq \sup_{\gamma_0 \in \mathcal{P}} \rho_{\gamma_0} |\Pi|_{\gamma_0}(\rho).$$

Portanto, doravante, vamos nos ocupar com a convergência absoluta da série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  definida em (4.12).

Para entender o significado físico das séries  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  e  $|\Sigma|_{\gamma_0}(\rho)$  considere as seguintes funções definidas em um conjunto finito  $\Lambda \subset \mathcal{P}$ :

$$\Sigma_{\gamma_0}(z_{\Lambda}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n \\ \exists i: \gamma_i = \gamma_0}} \phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n},$$

e

$$\Pi_{\gamma_0}(z_{\Lambda}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} \phi^T(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n}.$$

Estas equações estão diretamente relacionadas com  $\log \Xi_{\Lambda}(z_{\Lambda})$ . Para tanto, observe que:

$$\Pi_{\gamma_0}(z_{\Lambda}) = \frac{\partial}{\partial z_{\gamma_0}} \log \Xi_{\Lambda}(z_{\Lambda}),$$

e

$$\Sigma_{\gamma_0}(z_\Lambda) = \log \Xi_\Lambda(z_\Lambda) - \log \Xi_{\Lambda \setminus \gamma_0}(z_\Lambda).$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \Sigma_{\gamma_0}(z_\Lambda) &= \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi_\Lambda(z_\Lambda(\alpha)) d\alpha = z_{\gamma_0} \int_0^1 \frac{\partial}{\partial z_{\gamma_0}} \log \Xi_\Lambda(z_\Lambda(\alpha)) d\alpha \\ &= z_{\gamma_0} \int_0^1 \Pi_{\gamma_0}(z_\Lambda(\alpha)) d\alpha, \end{aligned}$$

onde

$$z_{\gamma_0}(\alpha) = \begin{cases} z_\gamma, & \text{se } \gamma \neq \gamma_0 \\ \alpha z_\gamma, & \text{se } \gamma = \gamma_0 \end{cases}.$$

## 4.2 O caso hard-core

Estudaremos agora o gás de polímeros abstratos interagindo via um potencial puramente hard-core. Como antes, dizemos que um par  $(\gamma, \gamma')$  é *incompatível* se, e somente se,  $V(\gamma, \gamma') = +\infty$  e escrevemos  $\gamma \approx \gamma'$ . Por outro lado, se  $V(\gamma, \gamma') = 0$ , dizemos que o par  $(\gamma, \gamma')$  é *compatível* e o denotamos por  $\gamma \sim \gamma'$ . Observe que, pela Definição 4.4, devemos ter  $\gamma \approx \gamma$ , para todo  $\gamma \in \mathcal{P}$ .

A função de partição do gás de polímeros com potencial hard-core é dada por:

$$\Xi_\Lambda(z_\Lambda) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n} e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} V(\gamma_i, \gamma_j)}.$$

Lembre-se que esta função é analítica em todo  $\mathbb{C}^{|\Lambda|}$ , uma vez que admite a seguinte cota:

$$|\Xi_\Lambda(z_\Lambda)| \leq e^{\sum_{\gamma \in \Lambda} |z_\gamma|}.$$

A “pressão” do gás de polímeros hard-core a volume finito  $\Lambda$  é definida por:

$$P_\Lambda(z_\Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \log \Xi_\Lambda(z_\Lambda).$$

Como visto na seção anterior, podemos escrever:

$$\log \Xi_\Lambda(z_\Lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \Lambda^n} \phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) z_{\gamma_1} \cdots z_{\gamma_n},$$

onde  $\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)$  é definido em (4.9).

Agora, dada uma  $n$ -upla,  $(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n$ , podemos sempre definir um grafo  $G(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{G}_n$  com um elo  $\{i, j\}$  se, e somente se,  $\gamma_i \approx \gamma_j$ . No caso do gás de polímeros hard-core (veja a demonstração do Corolário 3.1), temos para  $n \geq 2$ :

$$\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = \begin{cases} \sum_{\substack{g \in \mathcal{G}_n \\ g \subseteq G(\gamma_1, \dots, \gamma_n)}} (-1)^{|E_g|} & , \text{ se } G(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{G}_n \\ 0 & , \text{ se } G(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \notin \mathcal{G}_n \end{cases},$$

novamente,  $\mathcal{G}_n$  é o conjunto de todos os grafos conexos ou não-conexos no conjunto  $[n]$  e  $G_n$  é o conjunto de todos os grafos conexos em  $[n]$ .

Pelo Corolário 3.1, podemos reescrever  $\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)$ , se  $G(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in G_n$ , como:

$$\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = (-1)^{n-1} \sum_{\substack{\tau \in T_n: \tau \subseteq G(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \\ p(\tau) = \tau}} 1.$$

Conforme dissemos na seção anterior, para mostrar a convergência absoluta da pressão precisamos, apenas, considerar a função definida em (4.12).

Agora, reorganizaremos a série  $|\Pi_{\gamma_0}|(\rho)$ , usando as ideias contidas no Corolário 3.1. Para tanto, passamos a recordar algumas definições necessárias.

Denotaremos por  $T_n^0$  o conjunto de todas as árvores indexadas com conjunto de vértices  $\{0, 1, \dots, n\}$  para as quais o vértice 0 foi escolhido como raiz. Lembramos que o conjunto de vértices  $V_\tau$  em uma árvore com raiz,  $\tau \in T_n^0$ , admite naturalmente uma ordem parcial, denotada por  $\prec$ , introduzida da seguinte maneira:

*Dados dois vértices distintos  $u$  e  $v$  de  $\tau$ , dizemos que  $v$  é um descendente de  $u$  or  $u$  é antecessor de  $v$ , e escrevemos que  $u \prec v$ , se existe um caminho da raiz 0 ao vértice  $v$  que contenha  $u$ .*

Se  $\{u, v\}$  é um elo de uma árvore com raiz fixada  $\tau$ , então  $v \prec u$  ou  $u \prec v$ . De modo que, todo elo  $\{u, v\}$  em uma árvore com raiz fixada é dirigido, isto é, é um par ordenado, e escrevemos  $(u, v)$  quando  $u \prec v$ . Seja  $(u, v)$  um elo dirigido em uma árvore com raiz fixada  $\tau$ , então  $u$  é chamado de *antecessor* (ou *pai*) e  $v$  é chamado de *sucessor* (ou *descendente*). Observe que, todo vértice em uma árvore  $\tau \in T_n^0$ , diferente da raiz 0, possui um e somente um, antecessor. Vértices de  $\tau$  com mesmo antecessor são chamados *irmãos*.

Também, usaremos as seguintes notações:

Dado qualquer vértice  $v \neq 0$  em  $\tau \in T_n^0$ , denotamos por  $d_\tau(v)$ , o seu *número de geração*, que é a distância, em elos de  $\tau$ , do único caminho unindo a raiz ao vértice  $v$ . Nas mesmas condições, escrevemos  $v'$ , para representar o antecessor

do vértice  $v$ . Se o vértice  $v$ , possui  $s_v$  descendentes, estes serão denotados por,  $v^1, v^2, \dots, v^{s_v}$ . Se  $s_v = 0$ , o vértice  $v$  é chamado de *extremidade* de  $\tau$ . Finalmente, note que os descendentes de um vértice  $v$  de  $\tau \in T_n^0$  podem ser naturalmente ordenados seguindo a ordem de seus índices, e convencionadamente, ordenaremos  $v^1, v^2, \dots, v^{s_v}$ , de modo que,  $v^1 < v^2 < \dots < v^{s_v}$ . Doravante, trataremos os elementos  $\tau \in T_n^0$  como árvores ordenadas, no sentido que, todos os descendentes de qualquer vértice  $v$  de  $\tau$  são ordenados de acordo com seus índices, isto é,  $v^1 < v^2 < \dots < v^{s_v}$ .

Agora, fixado  $(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^{n+1}$ , de modo que,  $G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)$  (isto é, o grafo cujos vértices estão no conjunto  $\{0, 1, \dots, n\}$  e com conjunto de elos dados por  $E(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) = \{\{i, j\} : \gamma_i \approx \gamma_j\}$ ) seja conexo.

Seja

$$T_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} = \{\tau \in T_n^0 : \tau \subset G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)\}.$$

Lembramos que aqui  $d_\tau(i)$  denota a distância (em elos) da raiz 0 ao vértice  $i$  e que o antecessor de  $i$  é representado por  $i'$ .

**Definição 4.5.** O conjunto das árvores de Penrose de  $G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)$ , denotadas por  $P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}$ , é formado pelas árvores  $\tau \in T_n^0$  tais que:

(t.0) Se  $\{i, j\} \in E_\tau$ , então  $\{i, j\} \in E(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \Leftrightarrow \gamma_i \approx \gamma_j$ .

(t.1) Se dois vértices  $i$  e  $j$ , são tais que  $d_\tau(i) = d_\tau(j)$ , então  $\{i, j\} \notin E(\gamma_0, \dots, \gamma_n) \Leftrightarrow \gamma_i \sim \gamma_j$ .

(t.2) Se dois vértices  $i$  e  $j$ , são tais que  $d_\tau(j) = d_\tau(i) - 1$  e  $j > i'$ , então  $\{i, j\} \notin E(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \Leftrightarrow \gamma_i \sim \gamma_j$ .

Novamente, o Corolário 3.1 nos diz que:

$$|\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)| = \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)}(\tau),$$

onde  $\mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)}$  é a função característica do conjunto das árvores de Penrose  $P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)$  em  $T_n^0$ , isto é,

$$\mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)}(\tau) = \begin{cases} 1, & \text{se } \tau \in P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n) \\ 0, & \text{se } \tau \notin P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n) \end{cases}.$$



Também usando o Corolário 3.1, podemos reescrever (4.9), como:

$$\begin{aligned}
|\Pi|_{\gamma_0}(\rho) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n^0} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n^0} \phi_{\gamma_0}(\tau), \tag{4.13}
\end{aligned}$$

onde

$$\phi_{\gamma_0}(\tau) = \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \mathbb{1}_{P_G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n).$$

Isto mostra que a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  da Equação (4.12) pode ser reorganizada como uma soma sobre árvores com índices. Note que o fato de  $\phi_{\gamma_0}(\tau)$  depender dos índices da árvore  $\tau$  se deve a condição (t.2) das árvores de Penrose.

Mostraremos agora que novas cotas para  $|\phi^T(\gamma_1, \dots, \gamma_n)|$  podem ser obtidas escolhendo-se novas famílias de árvores  $\bar{P}_G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)$  tais que:

$$P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} \subset \bar{P}_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} \subset T_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)},$$

com

$$T_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} = \{\tau \in T_n^0 : \tau \subset G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)\}.$$

Abaixo, daremos três possíveis escolhas para  $\bar{P}_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}$ . Cada uma delas produz um critério diferente de convergência para a Cluster Expansion do gás de polímeros abstratos.

**Definição 4.6.** O conjunto de árvores fracamente Penrose de  $G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)$ , denotadas por  $P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*$  é formado por aquelas árvores  $\tau \in T_n^0$  com conjunto de elos  $E_\tau$  tais que:

(t.0) Se  $\{i, j\} \in E_\tau$  então  $\gamma_i \approx \gamma_j$ , isto é,  $\tau \subset G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)$ .

(t.1)\* Se  $i$  e  $j$  são irmãos, então  $\gamma_i \sim \gamma_j$ .

**Definição 4.7.** O conjunto de árvores de Dobrushin de  $G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)$ , denotadas por  $P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{Dob}$  é formado por aquelas árvores  $\tau \in T_n^0$  com conjunto de elos  $E_\tau$  tais que:

(t.0) se  $\{i, j\} \in E_\tau$  então  $\gamma_i \approx \gamma_j$ .

(t.1)<sup>D</sup> se  $i$  e  $j$  são irmãos, então  $\gamma_i \neq \gamma_j$ , isto é,  $\gamma_i \sim \gamma_j$  ou  $\gamma_i \approx \gamma_j$ .

**Definição 4.8.** O conjunto de árvores de Kotecký-Preiss de  $G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)$ , denotadas por  $P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{KP}$  é formado por aquelas árvores  $\tau \in T_n^0$  com conjunto de vértices  $E_\tau$  tais que:

(t.0) se  $\{i, j\} \in E_\tau$  então  $\gamma_i \approx \gamma_j$ .

Pelas definições acima, segue que:

$$P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} \subset P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^* \subset P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{Dob} \subset P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{KP} \subset T_{G(\gamma_0, \dots, \gamma_n)}.$$

Em particular, a Definição 4.8 implica:

$$P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{KP} = T_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}.$$

Assim,

$$|\phi^T(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)| \leq |P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*| = \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*} \quad (4.14)$$

$$\leq |P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{Dob}| = \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{Dob}} \quad (4.15)$$

$$\leq |P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{KP}| = \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{\tau \in T_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}}. \quad (4.16)$$

Daí, podemos limitar a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  usando (4.14) que é a melhor das três cotas obtidas. Então,

$$\begin{aligned} |\Pi|_{\gamma_0}(\rho) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} |\phi^T(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)| \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n) \\ &\leq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \sum_{\tau \in T_n^0} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_0^n} \sum_{(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n). \end{aligned}$$

Portanto,

$$|\Pi|_{\gamma_0}(\rho) \leq \Pi_{\gamma_0}^*(\rho), \quad (4.17)$$

onde

$$\Pi_{\gamma_0}^*(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_0^n} \phi_{\gamma_0}^*(\tau, \rho), \quad (4.18)$$

com

$$\phi_{\gamma_0}^*(\tau, \rho) = \sum_{(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^*} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n).$$

Da mesma maneira, podemos usar as cotas (4.15) e (4.16) para encontrar duas séries que também limitam (4.12). A saber,

$$\Pi_{\gamma_0}^{Dob}(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_0^n} \phi_{\gamma_0}^{Dob}(\tau, \rho), \quad (4.19)$$

e

$$\Pi_{\gamma_0}^{KP} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n^0} \phi_{\gamma_0}^{KP}(\tau, \rho), \quad (4.20)$$

com

$$\phi_{\gamma_0}^{Dob}(\tau, \rho) = \sum_{(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{Dob}} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n),$$

e

$$\phi_{\gamma_0}^{KP}(\tau, \rho) = \sum_{(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_{G(\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n)}^{KP}} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n).$$

É importante enfatizar que diferente de  $\phi_{\gamma_0}(\tau)$  definido em (4.13), os três fatores  $\phi_{\gamma_0}^{*, Dob, KP}(\tau, \rho)$  não dependem das etiquetas da árvore  $\tau$  mas apenas de sua estrutura topológica, assim os termos da série  $\Pi_{\gamma_0}^0$  podem ser agrupados em termos das árvores com raiz que agora **não possuem** índices. Isto é o que faremos na próxima seção. Para concluir, vamos relembrar que as equações (4.18)-(4.20), implicam que:

$$|\Pi|_{\gamma_0}(\rho) \leq \Pi_{\gamma_0}^*(\rho) \leq \Pi_{\gamma_0}^{Dob}(\rho) \leq \Pi_{\gamma_0}^{KP}(\rho).$$

#### 4.2.1 Reorganização das séries $\Pi_{\gamma_0}^*(\rho)$

Agora, reorganizaremos a soma sobre as árvores  $\tau \in T_n^0$ , aparecendo na Equação (4.18), em termos de árvores conhecidas por *árvores planares com raiz*. O que torna isto possível é o fato de  $\phi_{\gamma_0}^*$  não depender da maneira como as etiquetas de  $\tau$  são distribuídas. A cada árvore  $\tau \in T_n^0$ , podemos associar um desenho no plano chamado *árvore planar com raiz de  $\tau$* . Este desenho é obtido colocando-se os antecessores à esquerda dos seus sucessores, sendo estes ordenados de cima para baixo, consistentemente, de acordo com a ordem de seus índices, isto é, colocamos em primeiro lugar, o vértice de menor índice, e o vértice de maior índice ocupa a última posição.

Desta forma, estamos definindo um mapa  $m : \tau \mapsto m(\tau)$  que associa a cada árvore  $\tau \in T_n^0$  um único desenho  $t = m(\tau)$  no plano, chamado de *árvore planar com raiz* associada a  $\tau$ . Denotaremos por  $\mathcal{T}_n^0$ , o conjunto de todas as árvores planares com raiz contendo  $n$  vértices e por  $\mathbb{T}^{0,k}$  o conjunto de todas as árvores planares com raiz cujo número de geração máximo é  $k$  e também por  $\mathcal{T}^0$  o conjunto de todas as árvores planares com raiz. Note que,  $\mathcal{T}^0 = \cup_{n \geq 0} \mathcal{T}_n^0 = \cup_{k \geq 0} \mathbb{T}^{0,k}$ .

Um elemento  $t \in \mathcal{T}_n^0$  pode ser visto como uma classe de equivalência de elementos  $\tau \in T_{n+1}^0$ , a saber, dizemos que  $\tau'$  é equivalente a  $\tau$  se,  $m(\tau') = t = m(\tau)$ , ou seja, se elas produzem a mesma árvore planar com raiz. Podemos também definir esta equivalência por meio de permutações no conjunto de índices  $\{1, 2, \dots, n\}$ ,

dizendo que  $\tau' \in T_n^0$  é equivalente a  $\tau \in T_n^0$  se, existe uma permutação  $\sigma$  no conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$  preservando a ordem dos descendentes de cada vértice de  $\tau$  de maneira que  $\tau' = \sigma(\tau)$  (onde  $\sigma(\tau)$  é o grafo com conjunto de vértices dado por  $V_{\sigma(\tau)} = \{0, \sigma(1), \dots, \sigma(n)\}$  e conjunto de elos  $E_{\sigma(\tau)} = \{\{\sigma(i), \sigma(j)\} : \{i, j\} \in E_\tau\}$ ).

O conjunto de todas as classes de equivalência é o conjunto das árvores planares com  $n$  vértices diferentes da raiz.

Obviamente, o mapa  $m : \tau \mapsto m(\tau) = t$  não é injetivo e a cardinalidade da pré-imagem de uma árvore planar com raiz  $t$ , isto é, o número de maneiras que os  $n$  vértices diferentes da raiz podem ser indexados de forma a respeitar a ordem “cima para baixo” em todos os vértices de  $\tau$ , é dado por:

$$|\{\tau \in T_{n+1}^0 : m(\tau) = t\}| = \frac{n!}{\prod_{i \geq 0} s_i!},$$

onde  $i \geq 0$  significa que os vértices  $i \in V_\tau$  são tomados de acordo com a ordem parcial estabelecida anteriormente.

De fato, observe que  $n!$  é o número de todas as permutações no conjunto  $\{1, 2, \dots, n\}$ , enquanto para cada vértice  $v$ ,  $s_v!$  são as permutações dos seus descendentes. De modo que,  $n! / \prod_{i \geq 0} s_i!$  é o número de permutações dos vértices de  $\tau$  diferentes da raiz, que não alteram a ordem dos descendentes em cada vértice.

Deste modo, o número de árvores  $\tau \in T_n^0$  que pertencem a mesma classe de equivalência  $t$ , ou seja, aquelas associadas a mesma árvore planar com raiz, é:

$$|[t]| = \frac{n!}{\prod_{i \geq 0} s_i!},$$

onde  $t = [t]$  é a árvore planar com raiz associada a  $\tau$  caracterizada pela sequência  $\{s_i\}_{i \geq 0}$ .

Enfatizamos que toda árvore planar com raiz  $t \in T_n^0$  pode ser representada de maneira única como uma sequência hierárquica de inteiros, construída da seguinte forma:

Primeiramente, associamos um inteiro  $s_0 \in \mathbb{N} \cup \{0\}$  à raiz fixada 0. Se  $s_0 = 0$ , então  $t$  é a árvore trivial composta apenas da raiz. Se  $s_0 \geq 1$ , isto significa que, a árvore bifurca em  $s_0$  ramos que ligam a origem 0 a outros  $s_0$  vértices, denotados por,  $v_0^1, v_0^2, \dots, v_0^{s_0}$  (descendentes da raiz), que, por convenção, são representados de cima para baixo, de acordo com a ordem de seus índices, na árvore  $t$ . Para continuar a construção de  $t$ , agora associamos a cada um dos vértices  $v_0^1, \dots, v_0^{s_0}$ , respectivamente, os inteiros não-negativos,  $s_{v_0^1}, s_{v_0^2}, \dots, s_{v_0^{s_0}}$ , significando que o vértice  $v_0^i$  bifurca em  $s_{v_0^i}$  ramos com  $i = 1, 2, \dots, s_0$  (se  $s_{v_0^i} = 0$ , o processo termina) e, assim por diante, até que o vértice de índice  $v_0^{s_0}$  bifurque em  $s_{v_0^{s_0}}$  ramos.

Em seguida, iteramos este procedimento. Consequentemente, qualquer árvore planar com raiz  $t$  pode ser representada de maneira única por uma sequência hierárquica de inteiros não-negativos:

$$\{s_0\}, \{s_{v_0^1}, s_{v_0^2}, \dots, s_{v_0^{s_0}}\}, \dots, \{0, 0, \dots, 0\}.$$

Deste modo, denotaremos abreviadamente uma árvore planar com raiz como:

$$t = \{s_v\}_{v \geq 0}.$$

Agora, observe que o fator  $\phi_{\gamma_0}^*(\tau, \rho)$  depende apenas da árvore planar com raiz associada a  $\tau$ . Daí, podemos escrever:

$$\phi_{\gamma_0}^*(\tau, \rho) = \phi_{\gamma_0}^*([\tau], \rho) = \phi_{\gamma_0}^*(t, \rho) = \prod_{v \geq 0} \left[ \sum_{\substack{(\gamma_{v^1}, \gamma_{v^2}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v} \\ \gamma_{v^i} \sim \gamma_{v^j}}} \rho(\gamma_{v^1}) \cdots \rho(\gamma_{v^{s_v}}) \right].$$

Note que, em cada vértice  $v$ , a soma sobre os polímeros  $\gamma_{v^1}, \gamma_{v^2}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}$  associados aos descendentes de  $v$ , depende do polímero  $\gamma_v$ . Portanto, a ordem do produto na equação acima é relevante e, este é organizado de forma a respeitar a ordem parcial sobre a árvore, ou seja, os antecessores são considerados antes que seus descendentes na expansão do produtório. Convencionaremos que, para um vértice  $v$  tal que  $s_v = 0$ , o fator entre colchetes é igual a 1.

Podemos agora reorganizar o lado direito de (4.18) como segue:

$$\begin{aligned} \Pi_{\gamma_0}^*(\rho) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in \mathcal{T}_n^0} \phi_{\gamma_0}^*(\tau, \rho) = \sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \sum_{\tau \in t} \phi_{\gamma_0}^*(t, \rho) \\ &= \sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \phi_{\gamma_0}^*(t, \rho) \sum_{\tau \in t} 1 = \sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \phi_{\gamma_0}^*(t, \rho) |[\tau]| \\ &= \sum_{n \geq 0} \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \left[ \prod_{v \geq 0} \frac{1}{s_v!} \right] \phi_{\gamma_0}^*(t, \rho) \\ &= \sum_{n \geq 0} \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \prod_{v \geq 0} \left[ \frac{1}{s_v!} \sum_{\substack{(\gamma_{v^1}, \gamma_{v^2}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v} \\ \gamma_{v^i} \sim \gamma_{v^j}}} \rho(\gamma_{v^1}) \cdots \rho(\gamma_{v^{s_v}}) \right]. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\Pi_{\gamma_0}^*(\rho) = \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \frac{1}{s_v!} \sum_{(\gamma_{v^1}, \gamma_{v^2}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_{v^i} \sim \gamma_{v^i}\}} \prod_{1 \leq i < j \leq s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_{v^i} \sim \gamma_{v^j}\}} \rho(\gamma_{v^1}) \cdots \rho(\gamma_{v^{s_v}}) \right\}. \quad (4.21)$$

De modo completamente análogo, obtemos:

$$\Pi_{\gamma_0}^{Dob}(\rho) = \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \frac{1}{s_v!} \sum_{(\gamma_{v1}, \gamma_{v2}, \dots, \gamma_{vs_v}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_v \approx \gamma_{vi}\}} \prod_{1 \leq i < j \leq s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_{vi} \neq \gamma_{vj}\}} \rho(\gamma_{v1}) \cdots \rho(\gamma_{vs_v}) \right\}, \quad (4.22)$$

e também

$$\Pi_{\gamma_0}^{KP}(\rho) = \sum_{t \in \mathcal{T}_n^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \frac{1}{s_v!} \sum_{(\gamma_{v1}, \gamma_{v2}, \dots, \gamma_{vs_v}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_v \approx \gamma_{vi}\}} \rho(\gamma_{v1}) \cdots \rho(\gamma_{vs_v}) \right\}. \quad (4.23)$$

## 4.2.2 Árvores e convergência

Dadas duas funções  $\mu = \{\mu_\gamma\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$  e  $\nu = \{\nu_\gamma\}_{\gamma \in \mathcal{P}}$  em  $(0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ , dizemos que  $\mu < \nu \Leftrightarrow \mu_\gamma < \nu_\gamma$ , para todo  $\gamma \in \mathcal{P}$ .

Vamos considerar, para todo  $n \in \mathbb{N}$  e para todo  $(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^{n+1}$ , números  $b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n)$  tais que,  $b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \geq 0$ . Uma vez que,  $b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n)$  são dados, podemos definir a seguinte função:

$$\varphi^b : (0, +\infty)^{\mathcal{P}} \rightarrow (0, +\infty]^{\mathcal{P}} : u \mapsto \varphi^b(u),$$

cujas entradas são:

$$[\varphi^b(u)](\gamma) \doteq \varphi_\gamma^b(u) = 1 + \sum_{n \geq 1} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} b_n(\gamma; \gamma_1, \dots, \gamma_n) u(\gamma_1) \cdots u(\gamma_n). \quad (4.24)$$

Definimos também o conjunto

$$\mathcal{D}^b = \{u : \mathcal{P} \rightarrow (0, +\infty)^{\mathcal{P}}; \varphi_\gamma^b(u) < +\infty, \forall \gamma \in \mathcal{P}\}.$$

Deste modo, a restrição de  $\varphi$  a  $\mathcal{D}^b$  define uma função em  $(0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ , isto é:

$$\varphi_\gamma^b(u) < +\infty, \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}, \quad \text{sempre que } u \in \mathcal{D}^b. \quad (4.25)$$

Note que, se  $u \in \mathcal{D}^b$  e  $u' < u$ , então  $u' \in \mathcal{D}^b$ .

Seja  $\mu : \mathcal{P} \rightarrow (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  uma função no conjunto  $\mathcal{D}^b$ , definimos:

$$r = \frac{\mu}{\varphi^b(\mu)},$$

cujas entradas são dadas por;

$$r(\gamma) = \frac{\mu(\gamma)}{\varphi_\gamma^b(\mu)}, \quad \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.26)$$

Por construção,  $r \in \mathcal{D}^b$ . E também  $r(\gamma) > 0$ , para todo  $\gamma \in \mathcal{P}$  pois, se  $\mu \in (0, +\infty)^\mathcal{P}$  e  $\mu \in \mathcal{D}^b$  o que implica  $\varphi_\gamma^b(\mu) < +\infty$ , para todo  $\gamma \in \mathcal{P}$ .

Considere agora, para qualquer  $\rho \in \mathcal{D}^b$ , o mapa  $T^\rho = \rho\varphi^b$  dado por:

$$T^\rho : \mathcal{D}^b \rightarrow (0, +\infty]^\mathcal{P} : u \mapsto T^\rho(u),$$

com entradas

$$[T^\rho(u)](\gamma) \doteq T_\gamma^\rho(u) = \rho(\gamma)\varphi_\gamma^b(u), \quad \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.27)$$

De (4.26) e (4.27) segue que:

$$\mu = T^r(\mu). \quad (4.28)$$

Ou seja,  $\mu$  é um ponto fixo para o mapa  $T^r$ . Assim, por (4.28), para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$ , temos:

$$\begin{aligned} \mu(\gamma_0) &= T_{\gamma_0}^r(\mu) = \\ &= r(\gamma_0) + r(\gamma_0) \sum_{\gamma_1 \in \mathcal{P}} b_1(\gamma_0; \gamma_1)\mu(\gamma_1) + r(\gamma_0) \sum_{(\gamma_1, \gamma_2) \in \mathcal{P}^2} b_2(\gamma_0; \gamma_1, \gamma_2)\mu(\gamma_1)\mu(\gamma_2) + \dots \\ &\quad \dots + r(\gamma_0) \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n)\mu(\gamma_1) \dots \mu(\gamma_n) + \dots \end{aligned} \quad (4.29)$$

A equação (4.29), pode ser visualizada da seguinte forma:

$$\bullet_{\gamma_0} \doteq \mu(\gamma_0) = T_{\gamma_0}^r(\mu) \doteq \circ_{\gamma_0} + \circ_{\gamma_0} \text{---} \bullet_{\gamma_1} + \circ_{\gamma_0} \begin{array}{l} \nearrow \bullet_{\gamma_1} \\ \searrow \bullet_{\gamma_2} \end{array} + \dots + \circ_{\gamma_0} \begin{array}{l} \nearrow \bullet_{\gamma_1} \\ \bullet_{\gamma_2} \\ \vdots \\ \searrow \bullet_{\gamma_n} \end{array} + \dots$$

onde

$$\circ_{\gamma_0} = r(\gamma_0),$$

e, para qualquer  $n \geq 1$

$$\begin{array}{c} \bullet \gamma_1 \\ \bullet \gamma_2 \\ \vdots \\ \bullet \gamma_n \end{array} \begin{array}{l} / \\ / \\ / \\ / \\ / \end{array} \begin{array}{c} \circ \gamma_0 \\ \circ \gamma_0 \\ \circ \gamma_0 \\ \circ \gamma_0 \\ \circ \gamma_0 \end{array} = r(\gamma_0) \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n} b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \mu(\gamma_1) \dots \mu(\gamma_n).$$

A iteração  $[T^r]^2(\mu) = T^r(T^r(\mu))$  corresponde a trocar cada uma das bolas pretas pelo diagrama correspondente da expansão de  $T^r$ .

Isto leva a árvores planares com raiz de no máximo três gerações, sendo que nos vértices das primeiras duas gerações temos bolas brancas e nos vértices da terceira geração temos bolas pretas. A  $k$ -ésima iteração leva a todas as possíveis árvores planares com raiz tendo no máximo  $k+1$  gerações, sendo que nos vértices das  $k$  primeiras gerações temos bolas brancas e bolas pretas nos vértices da  $(k+1)$ -ésima geração. Vamos denotar por  $\mathcal{T}^{0,k}$  o conjunto de todas as árvores com raiz zero contendo no máximo  $k$  gerações. Um argumento indutivo direto mostra que:

$$[T^r]_{\gamma_0}^k(\mu) = r(\gamma_0) \left[ \sum_{l=0}^{k-1} \Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) + R_{\gamma_0}^{(k)}(r, \mu) \right], \quad (4.30)$$

com

$$\Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) = \sum_{t \in \mathcal{T}^{0,l}} \prod_{v \succ 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v^1}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v}} b_{s_v}(\gamma_0; \gamma_{v^1}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) r(\gamma_{v^1}) \dots r(\gamma_{v^{s_v}}) \right\}, \quad (4.31)$$

e

$$R_{\gamma_0}^{(k)}(r, \mu) = \sum_{t \in \mathcal{T}^{0,k}} \prod_{v \succ 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v^1}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v}} b_{s_v}(\gamma_0; \gamma_{v^1}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \chi_{\gamma_{v^1}}^{t, v^1} \dots \chi_{\gamma_{v^{s_v}}}^{t, v^{s_v}} \right\}, \quad (4.32)$$

onde

$$\chi_{\gamma_v}^{t,v} = \begin{cases} r(\gamma), & \text{se } d(v) < k \\ \rho(\gamma), & \text{se } d(v) = k \end{cases}, \quad (4.33)$$

onde  $d(v)$  é o número de geração de  $v$  em  $t$  e assumimos que  $b_0(\gamma_v) = 1$ . Por (4.29), temos:

$$[T^r]_{\gamma_0}^k(\mu) = \mu(\gamma_0),$$

que implica imediatamente, por meio de (4.30),

$$r(\gamma_0) \sum_{l=0}^{k-1} \Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) \leq \mu(\gamma_0), \quad \text{para todo } k \in \mathbb{N}. \quad (4.34)$$

Esta equação implica imediatamente o seguinte lema.



**Lema 4.1.** *Sejam  $\mu : \mathcal{P} \rightarrow (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  tal que  $\mu \in \mathcal{D}^b$  e  $\varphi_{\gamma}^b(\mu)$  a função definida por (4.24) e (4.25). Considere  $r \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  como definido em (4.26). Então para todo  $\rho \leq r$ :*

*A série*

$$\Phi_{\gamma_0}^b(\rho) \doteq \sum_{t \in \mathcal{T}^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v1}, \dots, \gamma_{v^{sv}}) \in \mathcal{P}^{sv}} b_{sv}(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_{v^{sv}}) \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_{v^{sv}}) \right\}, \quad (4.35)$$

*converge para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$  e admite os seguintes limites:*

$$\Phi_{\gamma_0}^b(\rho) \leq \Phi_{\gamma_0}^b(r) \leq \varphi_{\gamma_0}^b(\mu), \quad \forall \gamma_0 \in \mathcal{P}.$$

*Demonstração.* Por (4.34), temos:

$$r(\gamma_0) \sum_{l=0}^n \Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) \leq T_{\gamma_0}^{n+1}(\mu), \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

mas, por definição, temos para qualquer  $k \in \mathbb{N}$  que  $T_{\gamma_0}^k(\mu) = \mu(\gamma_0)$ . Então obtemos

$$r(\gamma_0) \sum_{l=0}^n \Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) \leq \mu(\gamma_0), \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

mas por (4.26), vem:

$$\sum_{l=0}^n \Phi_{\gamma_0}^{(l)}(r) \leq \varphi_{\gamma_0}^b(\mu), \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

e por monotonicidade, para qualquer  $\rho \leq r$ , temos

$$\Phi_{\gamma_0}^b(\rho) \leq \Phi_{\gamma_0}^b(r) \leq \varphi_{\gamma_0}^b(\mu).$$

□

## 4.2.3 Critérios de convergência

### Critério de Fernández-Procacci

Escolhemos

$$b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) = b_n^{FP}(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \doteq \frac{1}{n!} \prod_{i=1}^n \mathbb{1}_{\{\gamma_0 \approx \gamma_i\}} \prod_{1 \leq i < j \leq n} \mathbb{1}_{\{\gamma_i \sim \gamma_j\}}, \quad (4.36)$$

e deste modo

$$\varphi_{\gamma_0}^{b^{FP}}(\mu) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n \\ \gamma_0 \approx \gamma_i \\ \gamma_i \sim \gamma_j}} \mu(\gamma_1) \cdots \mu(\gamma_n) = \Xi_{\mathcal{P}_{\gamma_0}}(\mu). \quad (4.37)$$

Então, o Lema anterior nos diz que a série

$$\Phi_{\gamma_0}^{b^{FP}}(r) = \sum_{t \in \mathcal{T}^0} \prod_{v \neq 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v^1}, \dots, \gamma_{v^{s_v}}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \frac{1}{s_v!} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_v \approx \gamma_{v^i}\}} \prod_{1 \leq i < j \leq s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_i \sim \gamma_j\}} r(\gamma_{v^1}) \cdots r(\gamma_{v^{s_v}}) \right\}, \quad (4.38)$$

converge. Comparando (4.22) com (4.38) é imediato ver que;

$$\Pi_{\gamma_0}^*(\rho) = \Phi_{\gamma_0}^{b^{FP}}(\rho).$$

O que nos dá imediatamente o seguinte critério de convergência para a cluster expansions.

**Teorema 4.1.** Escolha  $\mu \in \mathcal{D}^b \subset (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  e seja  $r^* \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  definido por:

$$r^*(\gamma_0) = \frac{\mu(\gamma_0)}{\Xi_{\mathcal{P}_{\gamma_0}}(\mu)}, \quad \gamma_0 \in \mathcal{P}. \quad (4.39)$$

Se  $\rho$  é tal que

$$\rho(\gamma) \leq r^*(\gamma), \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.40)$$

Então, a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  definida em (4.12) é finita para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$  e

$$|\Pi|_{\gamma_0}(\rho) \leq \Xi_{\mathcal{P}_{\gamma_0}}(\mu), \quad (4.41)$$

e portanto

$$\rho(\gamma_0) |\Pi|_{\gamma_0}(\rho) \leq \mu(\gamma_0), \quad (4.42)$$

para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$ .

*Demonstração.* Pelo Lema anterior (4.1), é imediato ver que a série  $\Pi_{\gamma_0}^*(\rho)$  definida em (4.18) é finita para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$  e com  $\rho$  tal que  $\rho \leq r^*$ , sendo  $r^*$  definido em (4.39). Além disso,

$$\Pi_{\gamma_0}^*(\rho) \leq \Xi_{\mathcal{P}_{\gamma_0}}(\mu),$$

para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$ . Por (4.17), o mesmo vale para a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$ .  $\square$

## Critério de Dobrushin

Agora, escolhemos

$$b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) = b_n^{Dob}(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \doteq \frac{1}{n!} \prod_{i=1}^n \mathbb{1}_{\{\gamma_0 \approx \gamma_i\}} \prod_{1 \leq i < j \leq n} \mathbb{1}_{\{\gamma_i \neq \gamma_j\}},$$

deste modo

$$\varphi_{\gamma_0}^{b^{Dob}}(\mu) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n \\ \gamma_0 \approx \gamma_i \\ \gamma_i \neq \gamma_j}} \mu(\gamma_1) \cdots \mu(\gamma_n) = \prod_{\gamma \sim \gamma_0} [1 + \mu(\gamma)]. \quad (4.43)$$

Novamente, o Lema anterior (4.1) nos diz que a série

$$\Phi_{\gamma_0}^{b^{Dob}}(r) = \sum_{t \in \mathcal{T}^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v1}, \dots, \gamma_{vs_v}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \frac{1}{s_i!} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_v \approx \gamma_{vi}\}} \prod_{1 \leq i < j \leq n} \mathbb{1}_{\{\gamma_{vi} \sim \gamma_{vj}\}} r(\gamma_{v1}) \cdots r(\gamma_{vs_v}) \right\}, \quad (4.44)$$

converge. Comparando (4.23) e (4.44), temos:

$$\Pi_{\gamma_0}^{Dob}(\rho) = \Phi_{\gamma_0}^{b^{Dob}}(\rho).$$

Deste modo, chegamos ao seguinte critério de convergência para cluster expansions.

**Corolário 4.1** (Dobrushin). *Escolha  $\mu \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  e considere  $r^{Dob}$  definido por*

$$r^{Dob}(\gamma) = \frac{\mu(\gamma)}{\prod_{\bar{\gamma} \approx \gamma} [1 + \mu(\bar{\gamma})]}. \quad (4.45)$$

Seja  $\rho \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  tal que

$$\rho(\gamma) \leq r^{Dob}(\gamma) = \frac{\mu(\gamma)}{\prod_{\bar{\gamma} \approx \gamma} [1 + \mu(\bar{\gamma})]} \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.46)$$

Então, a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  definida em (4.12) é finita para cada  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$  e

$$|\Pi|_{\gamma}(\rho) \leq \prod_{\bar{\gamma} \approx \gamma} [1 + \mu(\bar{\gamma})], \quad (4.47)$$

ou

$$\rho(\gamma) |\Pi|_{\gamma}(\rho) \leq \mu(\gamma), \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.48)$$

### Critério de Kotecký-Preiss

Finalmente, se escolhermos

$$b_n(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) = b_n^{KP}(\gamma_0; \gamma_1, \dots, \gamma_n) \doteq \frac{1}{n!} \prod_{i=1}^n \mathbb{1}_{\{\gamma_0 \approx \gamma_i\}},$$

e

$$\varphi_{\gamma_0}^{b^{KP}}(\mu) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}^n \\ \gamma_0 \approx \gamma_i \quad 1 \leq i \leq n}} \mu(\gamma_1) \cdots \mu(\gamma_n) = \exp\left[\sum_{\gamma \approx \gamma_0} \mu(\gamma)\right]. \quad (4.49)$$

Novamente, o Lema anterior (4.1) nos diz que a série

$$\Phi_{\gamma_0}^{b^{KP}}(r) = \sum_{t \in \mathcal{T}^0} \prod_{v \geq 0} \left\{ \sum_{(\gamma_{v1}, \dots, \gamma_{vs_v}) \in \mathcal{P}^{s_v}} \frac{1}{s_i!} \prod_{i=1}^{s_v} \mathbb{1}_{\{\gamma_v \approx \gamma_{vi}\}} r(\gamma_{v1}) \cdots r(\gamma_{vs_v}) \right\}, \quad (4.50)$$

converge para todo  $\rho \leq r$ . Comparando (4.24) e (4.50) temos:

$$\Pi_{\gamma_0}^{KP}(\rho) = \Phi_{\gamma_0}^{b^{KP}}(\rho).$$

Então, chegamos ao critério de Kotecký e Preiss, a saber:

**Corolário 4.2** (Kotecký-Preiss). Escolha  $\mu \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  e considere  $r^{KP} \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  definido por:

$$r_{\gamma_0}^{KP} = \frac{\mu(\gamma_0)}{\exp[\sum_{\gamma \sim \gamma_0} \mu(\gamma)]}. \quad (4.51)$$

Seja  $\rho \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$  tal que

$$\rho \leq r_{\gamma}^{KP} = \frac{\mu(\gamma)}{\exp[\sum_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} \mu(\tilde{\gamma})]}. \quad (4.52)$$

Então a série  $|\Pi|_{\gamma_0}(\rho)$  definida em (4.12) é finita para todo  $\gamma_0 \in \mathcal{P}$  e

$$|\Pi|_{\gamma}(\rho) \leq \exp\left[\sum_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} \mu(\tilde{\gamma})\right], \quad (4.53)$$

ou

$$\rho(\gamma) |\Pi|_{\gamma}(\rho) \leq \mu(\gamma), \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.54)$$

Em suma, os três critérios apresentados são da forma

$$\rho(\gamma) \leq r(\gamma) = \frac{\mu(\gamma)}{\varphi_{\gamma}(\mu)}, \quad (4.55)$$

com

$$\varphi_{\gamma}(\rho) = \begin{cases} \exp[\sum_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} \mu(\tilde{\gamma})] & \text{(Kotecký-Preiss)} \\ \prod_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} (1 + \mu(\tilde{\gamma})) & \text{(Dobrushin)} \\ \Xi_{\mathcal{P}_{\gamma}}(\mu) & \text{(Fernández-Procacci)} \end{cases}. \quad (4.56)$$

Além disso, para todo  $\mu \in (0, +\infty)^{\mathcal{P}}$ , temos:

$$\Xi_{\mathcal{P}_{\gamma}}(\mu) \leq \prod_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} (1 + \mu(\tilde{\gamma})) \leq \exp\left[\sum_{\tilde{\gamma} \sim \gamma} \mu(\tilde{\gamma})\right].$$

Isto implica que:

$$r_{\gamma}^* \geq r_{\gamma}^{Dob} \geq r_{\gamma}^{KP}.$$

Portanto, o critério dado pelo Teorema (4.1) dá a melhor estimativa do raio de convergência para a cluster expansions entre os três propostos.

### 4.3 Gás de subconjuntos finitos não-sobrepostos de um conjunto enumerável

Agora estudaremos um caso particular do gás de polímeros abstratos que frequentemente aparece em aplicações da Mecânica Estatística.

Sejam  $\mathbb{V}$  um conjunto infinito enumerável qualquer, e o espaço de polímeros definido por:

$$\mathcal{P}_{\mathbb{V}} = \{R \subset \mathbb{V} : |R| < \infty\}.$$

Em  $\mathcal{P}_{\mathbb{V}}$ , considere a relação de incompatibilidade dada por:

$$\gamma \approx \gamma' \iff \gamma \cap \gamma' \neq \emptyset.$$

Note que agora os polímeros possuem uma cardinalidade  $|\gamma|$ , de modo que, podemos falar em polímeros grandes ou pequenos. Como antes, associamos a cada polímero  $\gamma$  uma atividade  $\rho(\gamma) \in [0, \infty)$ . Aqui, permitiremos também que  $\rho(\gamma) = 0$  para algum  $\gamma$ . Por exemplo, na expansão de polímeros de alta temperatura para sistemas de spins, teremos  $\mathcal{P}_{\mathbb{V}}$  para um conjunto apropriado  $\mathbb{V}$  e  $\rho(\gamma) = 0$  sempre que  $|\gamma| = 1$ .

Usualmente, em aplicações,  $\mathbb{V}$  é o conjunto de vértices de um grafo infinito,  $\mathbb{G} = (\mathbb{V}, \mathbb{E})$ , com conjunto de elos  $\mathbb{E}$ . Por exemplo, se  $\mathbb{V} = \mathbb{Z}^d$ , então  $\mathbb{E}$  é o conjunto dos primeiros vizinhos em  $\mathbb{Z}^d$ . Quando  $\mathbb{V}$  é o conjunto de vértices de um grafo  $\mathbb{G}$ , então  $\mathbb{V}$  possui uma estrutura métrica natural induzida pela distância sobre o grafo  $\mathbb{G}$ . Tal estrutura métrica em  $\mathbb{V}$  nos permite dizer o quão “espalhado” se encontra um dado polímero (dizemos que um polímero é “espalhado” se todos os pontos estão distantes uns dos outros) e também, podemos dizer quando dois polímeros  $\gamma$  e  $\gamma'$  estão próximos ou afastados. De modo que, a partir do contexto abstrato podemos passar para realizações mais concretas que possuem uma estrutura mais rica. A saber, se supomos que os polímeros são subconjuntos finitos de um conjunto enumerável  $\mathbb{V}$  com relação de incompatibilidade dada por  $\approx = \cap$ , qualquer polímero possui uma atividade e cardinalidade, e podemos fazer a distinção entre polímeros grandes e pequenos. Mais ainda, se  $\mathbb{V}$  é o conjunto de vértices de algum grafo  $\mathbb{G}$ , podemos perguntar sobre a distância entre polímeros e dizer o quão espalhado um dado polímero se encontra.

Apesar destas considerações, no que segue, não supomos nenhuma estrutura de grafo para o conjunto  $\mathbb{V}$ . Nosso espaço de polímeros abstratos será o conjunto de todos os subconjuntos finitos de um dado conjunto infinito enumerável cuja relação de incompatibilidade será dada pela não-intersecção entre os subconjuntos.

Agora, considere  $\Lambda$  um subconjunto finito de  $\mathbb{V}$ . Uma configuração do gás de polímeros em  $\Lambda$  é dada quando especificamos o conjunto dos polímeros que estão presentes em  $\Lambda$ . Obviamente, estes polímeros devem ser par a par compatíveis, isto é, uma configuração em  $\Lambda$  é uma  $n$ -upla não-ordenada  $\{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}$  tal que  $\gamma_i \cap \gamma_j = \emptyset$  para todo  $i, j \in \{1, 2, \dots, n\}$ . A probabilidade de se encontrar a configuração  $\{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}$  na caixa  $\Lambda$  é definida como:

$$Prob_\gamma(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = \Xi_\Lambda^{-1} \prod_{i=1}^n \rho(\gamma_i),$$

onde  $\Xi_\Lambda$  é a função de partição dada por:

$$\Xi_\Lambda(\rho) = 1 + \sum_{n \geq 1} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n): \gamma_i \subset \Lambda \\ \gamma_i \cap \gamma_j = \emptyset}} \rho(\gamma_1) \cdots \rho(\gamma_n). \quad (4.57)$$

### 4.3.1 Convergência via os critérios dos polímeros abstratos

Vamos comparar os três critérios de convergência obtidos em (4.40), (4.46) e (4.52) para este modelo.

Começamos com o critério de Kotecký-Preiss, escolhendo  $\mu(\gamma) = \rho_\gamma e^{a|\gamma|}$  onde  $a > 0$ , a condição (4.52) torna-se:

$$\sum_{\substack{\bar{\gamma} \in \mathcal{P}_V \\ \bar{\gamma} \approx \gamma}} \rho_{\bar{\gamma}} e^{a|\bar{\gamma}|} \leq a|\gamma|, \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}. \quad (4.58)$$

Usando o fato que  $\bar{\gamma} \approx \gamma$  significa  $\bar{\gamma} \cap \gamma \neq \emptyset$ , temos:

$$\sum_{\substack{\bar{\gamma} \in \mathcal{P}_V \\ \bar{\gamma} \approx \gamma}} \rho_{\bar{\gamma}} e^{a|\bar{\gamma}|} \leq |\gamma| \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{x \in \bar{\gamma}} \rho_{\bar{\gamma}} e^{a|\bar{\gamma}|}.$$

Portanto, (4.58) torna-se a seguinte condição:

$$\sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_V \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \leq a. \quad (4.59)$$

Por outro lado, a condição de Dobrushin pode ser escrita como:

$$\rho_\gamma \leq \frac{\mu(\gamma)}{\prod_{\gamma \in \mathcal{P}_V: \bar{\gamma} \approx \gamma} [1 + \mu(\bar{\gamma})]}. \quad (4.60)$$

Escolhendo novamente  $\mu(\gamma) = \rho_\gamma e^{a|\gamma|}$  a condição acima fica:

$$\prod_{\substack{\bar{\gamma} \in \mathcal{P}_V \\ \bar{\gamma} \approx \gamma}} (1 + \rho_{\bar{\gamma}} e^{a|\bar{\gamma}|}) \leq e^{a|\gamma|}, \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}, \quad (4.61)$$

isto é,

$$\sum_{\substack{\bar{\gamma} \in \mathcal{P}_V \\ \bar{\gamma} \approx \gamma}} \log(1 + |\rho_{\bar{\gamma}}| e^{a|\bar{\gamma}|}) \leq a|\gamma|, \quad \forall \gamma \in \mathcal{P}, \quad (4.62)$$

e

$$\sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_V \\ x \in \gamma}} \log(1 + |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|}) \leq a, \quad (4.63)$$

que um pouco melhor que (4.58).

Finalmente, a condição (4.40), colocando novamente  $\mu(\gamma) = |\rho_\gamma|e^{a|\gamma|}$ , torna-se:

$$\Xi_{\mathcal{P}_\mathbb{V}}^\gamma(\mu) \leq e^{a|\gamma|}, \quad (4.64)$$

onde

$$\Xi_{\mathcal{P}_\mathbb{V}}^\gamma(\mu) = 1 + \sum_{n=1}^{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}_\mathbb{V}^n \\ \gamma \approx \gamma_i, \gamma_i \sim \gamma_j}} \prod_{i=1}^n |\rho_{\gamma_i}| e^{a|\gamma_i|}. \quad (4.65)$$

Novamente, usaremos o fato que  $\gamma \approx \gamma' \iff \gamma \cap \gamma' \neq \emptyset$  para estimar o fator:

$$\sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}_\mathbb{V}^n \\ \gamma \approx \gamma_i, \gamma_i \sim \gamma_j}} \prod_{i=1}^n |\rho_{\gamma_i}| e^{a|\gamma_i|}. \quad (4.66)$$

Observe que este fator é zero sempre que  $n > |\gamma|$ , uma vez que não podemos escolher  $n$  subconjuntos  $\gamma_i$  de  $\mathbb{V}$  todos compatíveis entre si e incompatíveis com um subconjunto fixado  $\gamma \in \mathbb{V}$ . Por outro lado, para  $n \leq |\gamma|$ , podemos limitar o fator acima por:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{(\gamma_1, \dots, \gamma_n) \in \mathcal{P}_\mathbb{V}^n \\ \gamma \approx \gamma_i, \gamma_i \sim \gamma_j}} \prod_{i=1}^n |\rho_{\gamma_i}| e^{a|\gamma_i|} &\leq |\gamma|(|\gamma| - 1) \cdots (|\gamma| - n + 1) \left[ \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \right]^n \\ &\leq \binom{|\gamma|}{n} n! \left[ \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \right]^n. \end{aligned}$$

Deste modo,

$$\Xi_{\mathcal{P}_\mathbb{V}}^\gamma(\mu) \leq 1 + \sum_{n=1}^{|\Lambda|} \binom{|\gamma|}{n} \left[ \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \right]^n = \left[ 1 + \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \right]^{|\gamma|}.$$

Assim, (4.64) pode ser escrito como:

$$\left[ 1 + \sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \right]^{|\gamma|} \leq e^{a|\gamma|},$$

isto é,

$$\sup_{x \in \mathbb{V}} \sum_{\substack{\gamma \in \mathcal{P}_\mathbb{V} \\ x \in \gamma}} |\rho_\gamma| e^{a|\gamma|} \leq e^a - 1. \quad (4.67)$$

# Capítulo 5

## Nossos Resultados

### 5.1 Sistemas contínuos de partículas no Ensemble Canônico como um gás de polímeros abstratos

Lembremos que, conforme as convenções estabelecidas no Capítulo 2, se  $S$  representar um conjunto indicaremos a sua cardinalidade por  $|S|$  e quando  $n$  denotar um inteiro não-negativo designaremos por  $[n]$ , o conjunto:  $[n] = \{1, 2, \dots, n\}$ .

#### 5.1.1 Sistemas contínuos de partículas: Notações

Consideramos um sistema composto por um grande número  $N$  de partículas clássicas, idênticas, delimitado por uma caixa cúbica  $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$  com volume  $|\Lambda|$  (e portanto, a uma densidade fixada  $\rho = N/|\Lambda|$ ). Denotaremos por  $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^d$ , a posição da  $i$ -ésima partícula e por,  $|\mathbf{x}_i|$ , o seu módulo. Assumimos que não existem partículas fora de  $\Lambda$  (condição de fronteira livre) e que estas  $N$  partículas interagem via um potencial em pares  $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ , de modo que, a energia configuracional do sistema quando as  $N$  partículas ocupam as posições  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \in \Lambda^N$  é dada por:

$$U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j).$$

Faremos as seguintes considerações usuais sobre o potencial em pares  $V(\mathbf{x})$ :

i) *Estabilidade:*

Existe  $B \geq 0$  tal que, para todo  $N \in \mathbb{N}$  e para todo  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \in \mathbb{R}^{dN}$ ,

$$\sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \geq -BN. \quad (5.1)$$



ii) *Regularidade de V:*

$$C(\beta) = \int_{\mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} < +\infty. \quad (5.2)$$

A função de partição do sistema no Ensemble Canônico com uma densidade fixada  $\rho = N/|\Lambda|$  e inverso da temperatura fixado  $\beta \in \mathbb{R}^+$  é dada pela seguinte função:

$$Z_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{1}{N!} \int_\Lambda d\mathbf{x}_1 \cdots \int_\Lambda d\mathbf{x}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}.$$

A Termodinâmica do sistema pode ser derivada da função de partição  $Z_\Lambda(\beta, \rho)$ . Em particular, a energia livre de Helmholtz por unidade de volume do sistema é obtida por:

$$f(\beta, \rho) = \lim_{\substack{\Lambda, N \rightarrow \infty \\ N/|\Lambda| = \rho}} f_\Lambda(\beta, \rho), \quad (5.3)$$

onde acima,  $\Lambda \rightarrow \infty$  significa que o volume da caixa cúbica tende a infinito e

$$f_\Lambda(\beta, \rho) = -\frac{1}{\beta|\Lambda|} \ln Z_\Lambda(\beta, \rho). \quad (5.4)$$

Convém observar que o limite em (5.3) sempre existe, quando o potencial  $V(\mathbf{x})$  satisfaz as propriedades de estabilidade e regularidade de  $V$ , vide [19].

Também faremos uso das seguintes notações para um sistema no Ensemble Grande Canônico:

A função de partição de um sistema no Ensemble Grande Canônico delimitado por caixa  $\Lambda$  de volume  $|\Lambda|$ , submetido a uma temperatura inversa fixada  $\beta$  e uma fugacidade  $\lambda$  fixada, é dada por:

$$\Xi_\Lambda(\beta, \lambda) = 1 + \sum_{N \geq 1} \frac{\lambda^N}{N!} \int_\Lambda d\mathbf{x}_1 \cdots \int_\Lambda d\mathbf{x}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}.$$

A pressão a volume finito do sistema  $P_\Lambda(\beta, \lambda)$  no Ensemble Grande Canônico é definida como:

$$\beta P_\Lambda(\beta, \lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi_\Lambda(\beta, \lambda) = \sum_{n \geq 1} b_n(\beta, \Lambda) \lambda^n, \quad (5.5)$$

onde,  $b_1(\beta, \Lambda) = 1$ , e, para  $n \geq 2$ ,

$$b_n(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_\Lambda d\mathbf{x}_1 \cdots \int_\Lambda d\mathbf{x}_n \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i, j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1], \quad (5.6)$$

onde  $G_n$  representa o conjunto de todos os grafos conexos com vértices no conjunto  $[n]$  e se  $g \in G_n$ , denotamos por  $E_g$ , o seu conjunto de elos.

Lembramos que o lado direito de (5.5) é conhecido como a série de Mayer para a pressão e o termo  $b_n(\beta, \Lambda)$  é o coeficiente de ordem  $n$  de Mayer-Ursell (também chamado integral de cluster de ordem  $n$ ). Cota superiores para este termo foram obtidas por diversas vezes na literatura, usando os métodos das (EKS) ou (IGA). No entanto, até onde sabemos, a cota obtida por Penrose em [40] ou (2.72) nunca foi superada. A cota para  $|b_n(\beta, \Lambda)|$  em (2.72) é, uniforme em  $\Lambda$  e para todo  $n \geq 2$ , é dada por:

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq e^{2\beta B(n-2)} n^{n-2} \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{n!}, \quad (5.7)$$

onde  $C(\beta)$  é definido na Equação (5.2).

A densidade a volume finito,  $\rho = \rho_\Lambda(\beta, \lambda)$ , do sistema no Ensemble Grande Canônico é dada por:

$$\rho = \sum_{n \geq 1} n b_n(\beta, \Lambda) \lambda^n. \quad (5.8)$$

De modo que, podemos eliminar  $\lambda$  em (5.5) e (5.8) para obter a conhecida Expansão de Virial da pressão, isto é, a pressão em potências da densidade  $P = P_\Lambda(\beta, \rho)$ , no Ensemble Grande Canônico:

$$\beta P_\Lambda(\beta, \rho) = \rho - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k(\beta, \Lambda) \rho^{k+1}, \quad (5.9)$$

onde, como mostrado por Mayer em [27],

$$\beta_k(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{k!} \int_\Lambda d\mathbf{x}_1 \cdots \int_\Lambda d\mathbf{x}_{k+1} \sum_{g \in G_{k+1}^*} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1], \quad (5.10)$$

com  $G_{k+1}^*$  representando o conjunto de todos os grafos 2-conexos com vértices no conjunto  $[k+1]$ . O termo  $\beta_k(\beta, \Lambda)$  é conhecido na literatura como integral de cluster irredutível de ordem  $k$ .

Conforme observado na Introdução, provou-se em [17, 18, 40, 41] que a série de Mayer no lado direito de (5.5) é absolutamente convergente, uniformemente em  $\Lambda$ , para todo  $\lambda$  complexo, dentro do disco

$$|\lambda| \leq \frac{1}{e^{2\beta B+1} C(\beta)}, \quad (5.11)$$

onde  $B$  é a constante de estabilidade definida em (5.1) e  $C(\beta)$  é a função definida em (5.2). Além disto, Lebowitz e Penrose em [30], mostraram que a série de Virial do lado direito de (5.9) converge para todo complexo  $\rho = \rho_\Lambda(\beta, \lambda)$ , uniformemente em  $\Lambda$ , dentro do disco:

$$|\rho| \leq g(e^{2\beta B}) \frac{1}{e^{2\beta B} C(\beta)}, \quad (5.12)$$

com

$$g(u) = \max_{0 < w < 1} \frac{[(1+u)e^{-w} - 1]w}{u}. \quad (5.13)$$

Enfatizamos que a cota em (5.11), obtida em 1963, bem como (5.12), encontrada um ano depois, permanecem até os dias atuais, como as melhores cotas inferiores para o raio de convergência da série de Mayer da pressão e para o raio de convergência da série de virial da pressão, respectivamente, de um sistema contínuo de partículas.

### 5.1.2 Um Teorema no Ensemble Canônico

Seguindo [21], introduzimos as seguintes notações:

$$Z_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{|\Lambda|^N}{N!} \tilde{Z}_\Lambda(\beta, \rho),$$

onde:

$$\tilde{Z}_\Lambda(\beta, \rho) = \int_\lambda \frac{d\mathbf{x}_1}{|\Lambda|} \dots \frac{d\mathbf{x}_N}{|\Lambda|} e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}. \quad (5.14)$$

Definindo:

$$Q_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{1}{|\Lambda|} \ln \tilde{Z}_\Lambda(\beta, \rho). \quad (5.15)$$

Então, a energia livre de Helmholtz  $f_\Lambda(\beta, \rho)$  definida em (5.4) pode ser escrita como:

$$f_\Lambda(\beta, \rho) = -\frac{1}{\beta} \left[ \frac{1}{|\Lambda|} \ln \left( \frac{|\Lambda|^N}{N!} \right) + Q_\Lambda(\beta, \rho) \right]. \quad (5.16)$$

Observe que  $-\frac{1}{\beta|\Lambda|} \ln \frac{|\Lambda|^N}{N!}$  é a energia livre de Helmholtz de um gás ideal, e  $-\frac{1}{\beta} Q_\Lambda(\beta, \rho)$  corresponde a parte da energia livre de Helmholtz devido a presença da interação  $V(\mathbf{x})$ .

**Teorema 5.1.** *Seja  $Q_\Lambda(\beta, \rho)$  como definido em (5.15), então as seguintes afirmações são verdadeiras:*

i)

$$Q_\Lambda(\beta, \rho) = \sum_{k \geq 1} \frac{\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)}{k+1} \rho^{k+1}, \quad (5.17)$$

onde, para qualquer  $k$  fixado,

$$\lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda) = \sum_{n=1}^k (-1)^{n-1} \frac{(k-1+n)!}{k!} \sum_{\substack{\{m_1, m_2, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} \frac{[b_i^*(\beta)]^{m_i}}{m_i!}, \quad (5.18)$$

onde  $b_i^*(\beta)$  é o limite termodinâmico do coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $i$  definido em (2.28).

ii) Seja

$$\rho_\beta^* = \frac{\mathcal{F}(e^{2\beta B})}{e^{2\beta B} C(\beta)}, \quad (5.19)$$

onde  $C(\beta)$  é a função definida em (5.2) e

$$\mathcal{F}(u) = \max_{a>0} \frac{\ln [1 + u(1 - e^{-a})]}{e^a [1 + u(1 - e^{-a})]}. \quad (5.20)$$

Então, a série do lado direito de (5.17) converge absolutamente, uniformemente em  $\Lambda$ , no disco complexo  $|\rho| \leq \rho_\beta^*$ .

iii) Se a densidade é tal que  $|\rho| \leq \rho_\beta^*$ , os fatores  $\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)$  no lado direito de (5.17), admitem a cota superior, uniforme em  $\Lambda$ , dada por:

$$|\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)| \leq \left[ \frac{1}{k+1} + (e^{a_\beta^*} - 2)e^{a_\beta^* k} \right] e^{2\beta B(k-1)} \frac{(k+1)^k}{k!} [C(\beta)]^k, \quad (5.21)$$

onde  $a_\beta^*$  é o único valor de  $a \in (0, +\infty)$  em que a função no lado direito de (5.20) atinge seu valor mínimo, isto é, atinge  $\rho_\beta^*$ .

**Observação 5.1.** O Teorema acima implica imediatamente que a energia livre a volume infinito  $f(\beta, \rho)$  definida em (5.3) também é analítica em  $\rho$  no mesmo disco  $|\rho| \leq \rho_\beta^*$ .

**Observação 5.2.** Não é difícil checar que  $\mathcal{F}(e^{2\beta B})$  é uma função crescente de  $\beta$  com  $\mathcal{F}(1) \approx 0.1448$  e  $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \mathcal{F}(e^{2\beta B}) = e^{-1}$ . Além disto,  $a_\beta^*$  é uma função decrescente de  $\beta$  com  $a_\beta^* = 0.426 \dots$  e  $\lim_{\beta \rightarrow \infty} a_\beta^* = 0$ . Deste modo, podemos comparar este resultado com a melhor cota inferior para o raio de convergência da série de virial no Ensemble Grande Canônico, encontrado por Lebowitz e Penrose em 1964. Eles mostraram que a série de virial é analítica no disco aberto  $|\rho| < \mathcal{R}$ , onde:

$$\mathcal{R} = \frac{g(e^{2\beta B})}{e^{2\beta B} C(\beta)}, \quad (5.22)$$

com

$$g(u) = \max_{0 < w < 1} \frac{[(1+u)e^{-w} - 1]w}{u}. \quad (5.23)$$

Foi muito surpreendente perceber que  $g(e^{2\beta B}) = \mathcal{F}(e^{2\beta B})$ , de modo que, a cota inferior (5.19) para o raio de convergência da energia livre de Helmholtz como uma função da densidade no Ensemble Canônico e a melhor cota inferior (5.22) do raio de convergência para a série de virial no Ensemble Grande Canônico são, de fato, idênticas.

Para tanto, primeiramente, note que, a função  $G(w) = [(1+u)e^{-w} - 1]w/u$  dentro do máximo em (5.23) é positiva apenas no intervalo  $w \in (0, \ln(1+u))$  e  $G(0) = G(\ln(1+u)) = 0$ . Assim, podemos escrever:

$$g(u) = \max_{0 < w < \ln(1+u)} \frac{[(1+u)e^{-w} - 1]w}{u}. \quad (5.24)$$

Por outro lado, realizando a mudança de variáveis  $w = \ln[1 + u(1 - e^{-a})]$ , temos que  $e^a = u/(u + 1 - e^{-w})$ , e (5.20) pode ser reescrito como:

$$\mathcal{F}(u) = \max_{a > 0} \frac{\ln[1 + u(1 - e^{-a})]}{e^a [1 + u(1 - e^{-a})]} = \max_{0 < w < \ln(1+u)} \frac{w(u + 1 - e^w)}{e^w u} = g(u). \quad (5.25)$$

**Observação 5.3.** A equação (5.18) também é notável, pois ela implica imediatamente que  $\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)$  coincide, a menos de sinal e termos da ordem  $o(N)/N$ , com o coeficiente de virial de ordem  $k$ ,  $\beta_k(\beta, \Lambda)$ . Na verdade, o lado direito de (5.18) é a representação das integrais de cluster 2-conexo  $\beta_k(\beta, \Lambda)$  definida em (5.10) em termos das integrais de cluster simplesmente conexos  $b_i(\beta, \Lambda)$ ,  $i = 1, 2, \dots, k + 1$ , definido em (5.6), como primeiramente mostrado por Mayer em [25]. Portanto, de acordo com [21], temos que:

$$\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda) = \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \beta_k(\beta, \Lambda). \quad (5.26)$$

**Observação 5.4.** Finalmente, comparamos nossa cota (5.21) para os coeficientes de virial, com aquela obtida por Lebowitz e Penrose, veja equação (3.13) em [30]:

$$k\beta_k(\beta, \Lambda) = \left[ \frac{(e^{2\beta B} + 1)C(\beta)}{0.28952} \right]^k. \quad (5.27)$$

Por outro lado, (5.21) comporta-se assintoticamente, tomando para  $a_\beta^*$  o seu maior valor (e daí, estamos no pior caso),  $a_\beta^* = 0.426$ , na ordem de:

$$O \left( \left[ \frac{e^{2\beta B} C(\beta)}{0.24026} \right]^k \right). \quad (5.28)$$

Nossa cota é assintoticamente melhor que (5.27) para valores de  $\beta$  pequenos (isto é, alta temperatura) e pior para  $\beta$  grande (baixa temperatura).

## 5.2 Prova do Teorema 5.1

Primeiramente, seguindo [21], reescrevemos  $\tilde{Z}_\Lambda(\beta, \rho)$  definido em (5.14) como uma função de partição de gás de polímeros hard-core. Para tanto, usamos uma expansão de Mayer usual do fator exponencial, para reescrever:

$$\begin{aligned} e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} &= \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + (e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)})] = \\ &= \sum_{\{R_1, R_2, \dots, R_s\} \in \Pi_N} \xi(R_1) \xi(R_2) \cdots \xi(R_s), \end{aligned}$$

onde  $\Pi_N$  é o conjunto de todas as partições do conjunto  $[N] = \{1, 2, \dots, N\}$ ; e

$$\xi(R) = \begin{cases} \sum_{g \in G_R} \prod_{\{i, j\} \in E_g} [e^{-\beta V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1] & , \text{ se } |R| \geq 2 \\ 1 & , \text{ caso contrário} \end{cases},$$

onde  $G_R$  é o conjunto de todos os grafos conexos com vértices em  $R$  e, dado  $g \in G_R$ ,  $E_g$  denota o conjunto de elos de  $g$ .

Agora, para cada  $R \subset [N]$  tal que  $|R| \geq 2$ , definimos:

$$\zeta_{|R|} = \int_\Lambda \cdots \int_\Lambda \prod_{i \in R} \frac{d\mathbf{x}_i}{|\Lambda|} \xi(R). \quad (5.29)$$

Note que  $\zeta_{|R|}$  depende apenas da cardinalidade do polímero  $R$  (as variáveis  $\{x_i\}_{i \in R}$  são mudas). Observe que:

$$\zeta_n = \frac{b_n(\beta, \Lambda) n!}{|\Lambda|^{n-1}}, \quad (5.30)$$

onde, para qualquer  $n \geq 2$ ,  $b_n(\beta, \Lambda)$  é o coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$  definido em (5.6).

Segue que:

$$\tilde{Z}_\Lambda(\beta, \rho) = \Xi_{[N]} = \sum_{n \geq 0} \sum_{\substack{\{R_1, R_2, \dots, R_n\}: R_i \subset [N] \\ |R_i| \geq 2; R_i \cap R_j = \emptyset}} \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|}, \quad (5.31)$$

com o termo  $n = 0$  correspondendo ao fator 1. De modo que, a função de partição de um gás contínuo no Ensemble Canônico é igual a função de partição  $\Xi_{[N]}$  de um gás de polímeros hard-core, em que os polímeros são subconjuntos não-sobrepostos do conjunto  $[N]$  com cardinalidade maior que um, e a atividade de um polímero  $R$  é dada por  $\zeta_{|R|}$  definida em (5.29). Note que a atividade  $\zeta_{|R|}$  pode ser negativa, uma vez que, por (5.30), ela possui o mesmo sinal do coeficiente de

Mayer-Ursell,  $b_{|R|}(\beta, \Lambda)$ .

Como visto no Capítulo 4, Equação (4.9), o logaritmo da função de partição do gás de polímeros hard-core  $\Xi_{[N]}$  pode ser escrito como:

$$\ln \Xi_{[N]} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\{R_1, R_2, \dots, R_n\} \in [N]^n} \phi^T(R_1, R_2, \dots, R_n) \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|}, \quad (5.32)$$

com

$$\phi^T(R_1, R_2, \dots, R_n) = \begin{cases} \sum_{\substack{g \in G_R \\ g \subset G(R_1, R_2, \dots, R_n)}} (-1)^{|E_g|} & , \text{ se } n \geq 2, \\ 1 & , \text{ caso contrário} \end{cases}, \quad (5.33)$$

onde  $G(R_1, R_2, \dots, R_n)$  é o grafo com conjunto de vértices  $[n]$  e conjunto de elos  $E_{G(R_1, R_2, \dots, R_n)} = \{\{i, j\} \in P_n^2 : R_i \cap R_j \neq \emptyset\}$ . Agora,  $\sum_{g \in G_n}$  é uma soma sobre todos os grafos conexos com vértices em  $[n]$  e que também são subgrafos de  $G(R_1, R_2, \dots, R_n)$ .

Portanto, podemos reescrever a função  $Q_\Lambda(\beta, \rho)$ , definida em (5.15), como:

$$Q_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n} \phi^T(R_1, R_2, \dots, R_n) \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|}. \quad (5.34)$$

## 5.2.1 Critério de convergência: Prova do Teorema 5.1, parte ii)

*Demonstração.* Uma vez que identificamos  $Q_\Lambda(\beta, \rho)$  como uma função de partição de um gás de polímeros hard-core, estamos em condições de provar a parte ii) do Teorema 5.1. Pelo critério de Fernández-Procacci aplicado a um gás de conjuntos de  $\mathbb{R}^d$ , veja equação (4.67), temos que  $\ln \Xi_{[N]}$  definido em (5.32) (e portanto  $Q_\Lambda(\beta, \rho)$ ) pode se reescrito como uma série absolutamente convergente para todas as atividades complexas  $\zeta_{|R|}$ , que satisfazem a condição abaixo:

$$\sup_{i \in [N]} \sum_{\substack{R \subset [N]; i \in R \\ |R| \geq 2}} |\zeta_{|R|}| e^{a|R|} \leq e^a - 1. \quad (5.35)$$

Agora, observe que o lado esquerdo de (5.35) não depende de  $i \in [N]$  e usando o fato que a atividade  $\zeta_{|R|}$  também depende apenas da cardinalidade do polímero  $R$ . Podemos reescrever a condição (5.35) como:

$$\sum_{m=2}^N e^{am} C_m^\rho \leq e^a - 1, \quad (5.36)$$

onde

$$C_m^\rho = |\zeta_m| \binom{N-1}{m-1}. \quad (5.37)$$

Assim, uma cota superior para a atividade  $|\zeta_{|R|}|$  do polímero  $R$  se torna um ingrediente chave para implementar o critério de convergência (5.35). Tal cota segue imediatamente da cota superior obtida por Lebowitz e Penrose para o coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$ , veja Equação (2.72). Deste modo, temos que:

$$|\zeta_m| \leq |\Lambda|^{-m+1} e^{2\beta B(m-2)} m^{m-2} [C(\beta)]^{m-1}, \quad (5.38)$$

e, lembrando que  $\rho = N/|\Lambda|$ , segue que,  $C_m^\rho$  admite a seguinte cota:

$$C_m^\rho \leq \rho^{m-1} e^{2\beta B(m-2)} \frac{m^{m-2}}{(m-1)!} [C(\beta)]^{m-1}, \quad (5.39)$$

onde acima, usamos

$$\binom{N-1}{m-1} N^{-m+1} \leq \frac{1}{(m-1)!}.$$

Daí, o critério de convergência (5.36) é satisfeito, se

$$\sum_{m=2}^N [\rho e^a C(\beta) e^{2\beta B}]^{m-1} \frac{m^{m-2}}{(m-1)!} \leq e^{2\beta B} (1 - e^{-a}), \quad (5.40)$$

isto é, se

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^{n-1}}{n!} \left[ \frac{e^a}{\kappa} \right]^{n-1} \leq 1 + e^{2\beta B} (1 - e^{-a}), \quad (5.41)$$

onde

$$\kappa = \frac{1}{[\rho e^{2\beta B} C(\beta)]}.$$

Definindo,

$$K^* = \min_{a \geq 0} \left[ \inf \left\{ \kappa : \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^{n-1}}{n!} \left[ \frac{e^a}{\kappa} \right]^{n-1} \leq 1 + e^{2\beta B} (1 - e^{-a}) \right\} \right]. \quad (5.42)$$

Como foi mostrado em [10, 12, 44],  $K^*$  pode ser escrito explicitamente como:

$$K^* = \min_{a > 0} \frac{e^a [1 + e^{2\beta B} (1 - e^{-a})]}{\ln [1 + e^{2\beta B} (1 - e^{-a})]}.$$

Logo, (5.36), e conseqüentemente (5.35), valem para complexo  $\rho$  satisfazendo

$$|\rho| \leq \rho_\beta^*,$$



onde

$$\rho_\beta^* = \mathcal{F}(e^{2\beta B}) \frac{1}{e^{2\beta B} C(\beta)}, \quad (5.43)$$

e

$$\mathcal{F}(u) = \max_{a>0} \frac{\ln[1 + u(1 - e^{-a})]}{e^a [1 + u(1 - e^{-a})]}. \quad (5.44)$$

□

## 5.2.2 Energia livre em potências da densidade: Prova do Teorema 5.1, parte i)

*Demonstração.* Para provar (5.17), reorganizamos a expansão (5.32), ou seja,

$$Q_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n} \phi^T(R_1, R_2, \dots, R_n) \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|},$$

como uma série em potências da densidade  $\rho$ . Primeiramente, usamos a identidade de Penrose, veja a Equação (3.11), isto é:

$$\phi^T(R_1, R_2, \dots, R_n) = (-1)^{n-1} \sum_{\tau \in T_n} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)},$$

onde  $P_G(R_1, R_2, \dots, R_n)$  são as árvores de Penrose do grafo  $G(R_1, R_2, \dots, R_n)$  com conjunto de vértices  $[n]$  e raiz fixada no vértice 1. Assim,

$$Q_\Lambda(\beta, \rho) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|}. \quad (5.45)$$

Fazendo,

$$\zeta_s = \rho^{s-1} \mu_s, \quad (5.46)$$

onde, lembrando (5.30)

$$\mu_s = \frac{b_s(\beta, \Lambda) s!}{N^{s-1}}. \quad (5.47)$$

Então,

$$\begin{aligned} Q_\Lambda(\beta, \rho) &= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} \zeta_{|R_1|} \cdots \zeta_{|R_n|} = \\ &= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \zeta_{s_1} \cdots \zeta_{s_n} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \rho^{s_1-1} \mu_{s_1} \cdots \rho^{s_n-1} \mu_{s_n} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \\
&= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\substack{k_1, k_2, \dots, k_n \\ k_i \geq 1}} \rho^{k_1} \mu_{k_1+1} \cdots \rho^{k_n} \mu_{k_n+1} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = k_i+1}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \\
&= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{k \geq n} \rho^k \sum_{\substack{k_1, k_2, \dots, k_n: k_i \geq 1 \\ k_1 + k_2 + \dots + k_n = k}} \mu_{k_1+1} \cdots \mu_{k_n+1} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = k_i+1}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \\
&= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{k \geq n} \rho^k \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: s_i \geq 1 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n = k+n}} \mu_{s_1} \cdots \mu_{s_n} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \\
&= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{k \geq n} \rho^k \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: s_i \geq 1 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n = k+n}} \mu_{s_1} \cdots \mu_{s_n} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} = \\
&= \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^{k+1}}{k+1} \sum_{n=1}^k \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: s_i \geq 1 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n = k+n}} \prod_{i=1}^n [b_i(\beta, \Lambda) s_i!] \frac{k+1}{N^{k+1}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)}.
\end{aligned}$$

Assim, provamos a fórmula (5.17), ou seja,

$$Q_{\Lambda}(\beta, \Lambda) = \sum_{k \geq 1} \frac{\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)}{k+1} \rho^{k+1}, \quad (5.48)$$

onde

$$\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda) = \sum_{n=1}^k (-1)^{n-1} W_n(k), \quad (5.49)$$

e

$$W_n(k) = \frac{k+1}{n!} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: s_i \geq 2 \\ s_1 + s_2 + \dots + s_n = k+n}} \prod_{i=1}^n [b_i(\beta, \Lambda) s_i!] \mathcal{P}(s_1, s_2, \dots, s_n), \quad (5.50)$$

com

$$\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n) = \frac{1}{N^{k+1}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_1| = s_1, \dots, |R_n| = s_n}} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)}. \quad (5.51)$$

Agora, mostraremos (5.18). Começamos fazendo a seguinte observação. Para  $k$  e  $n$  fixados, os inteiros  $s_1, s_2, \dots, s_n$  tais que  $s_1 + s_2 + \dots + s_n = k + n$ , definem de maneira única, uma  $k$ -tupla de inteiros  $\{m_1, m_2, \dots, m_{k+1}\}$  tais que  $m_i \in \{0, 1, 2, \dots\}$  e  $\{\#j \in [n] : s_j = i\} = m_i$  com a propriedade que  $\sum_{i=1}^{k+1} m_i = n$  e

$\sum_{i=1}^{k+1} (i-1)m_i = k$ , de modo que,  $\prod_{j=1}^n [b_{s_j}(\beta, \Lambda) s_j!] = \prod_{i=2}^{k+1} [b_i(\beta, \Lambda) i!]^{m_i}$ . Deste modo, podemos escrever:

$$W_n(k) = \frac{k+1}{n!} \sum_{\substack{\{m_2, m_3, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \geq 0, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} [b_i(\beta, \Lambda) i!]^{m_i} \sum_{\substack{s_1, s_2, \dots, s_n: s_i \geq 2 \\ \{\#j \in [n]: s_j = i\} = m_i}} \mathcal{P}(s_1, s_2, \dots, s_n). \quad (5.52)$$

Agora, calculamos  $\mathcal{P}(s_1, s_2, \dots, s_n)$ , onde,  $s_1, s_2, \dots, s_n$ , é uma  $n$ -upla de inteiros tais que  $s_i \geq 2$  e  $s_1 + s_2 + \dots + s_n = k + n$  e tais que definem uma  $k$ -tupla de inteiros  $\{m_2, \dots, m_{k+1}\}$ .

Mantendo em mente (5.51), fixe uma árvore  $\tau \in T_n$  e considere o fator:

$$w_\tau = \sum_{\substack{(R_1, R_2, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_1| = s_1, \dots, |R_n| = s_n}} \mathbb{1}_{\tau \in \mathcal{P}_G(R_1, \dots, R_n)}. \quad (5.53)$$

Lembre-se que se  $\tau$  é uma árvore de Penrose, então  $\{i, j\} \in E_\tau$  se, e somente se,  $i \asymp j$ . No presente caso, os vértices da árvore são subconjuntos  $R_i \subset [N]$ . Deste modo, existe um elo  $\{R_i, R_j\}$  se, e somente se,  $R_i \asymp R_j \Leftrightarrow R_i \cap R_j \neq \emptyset$ . Ou seja, existe um elo na árvore  $\tau$  ligando os polímeros  $R_i$  e  $R_j$  se, e somente se, estes conjuntos possuem pelo menos um elemento em comum.

O fator (5.53) é, basicamente, um polinômio em  $[N]$  e, em vista do limite  $N \rightarrow +\infty$ , reteremos apenas o termo de grau máximo em  $N$ . Não é difícil ver que, fixada uma árvore  $\tau \in T_n$ , a contribuição de maior ordem em  $N$  aparece da soma sobre os polímeros submetidos às seguintes restrições:

- Para qualquer vértice fixado  $i$  da árvore  $\tau$ , diferente da raiz, com grau  $d_i$  e  $i_1, i_2, \dots, i_{d_i-1}$  descendentes; a soma sobre os polímeros  $R_{i_1}, R_{i_2}, \dots, R_{i_{d_i-1}}$  é de tal modo que, cada um dos polímeros compartilha exatamente um vértice com  $R_i$ , sendo que, todos estes  $d_i-1$  vértices compartilhados são distintos. Em particular, devemos ter  $d_i - 1 \leq |R_i|$ . Caso contrário, a contribuição desta árvore é nula, pois a sequência  $(R_1, \dots, R_i, \dots, R_n)$  será incompatível com a árvore  $\tau$ , previamente especificada.

Deste modo, os fatores:

$$\binom{N}{|R_{i_1}| - 1}; \dots; \binom{N}{|R_{i_{d_i-1}}| - 1},$$

possuem potência máxima em  $N$ . Note que, neste caso, cada fator:

$$\binom{N}{|R_{i_j}| - 1},$$

pode ser interpretado como o número "máximo" de maneiras em que podemos escolher o polímero  $R_{i_j}$  de forma compatível com a árvore  $\tau$  dada.

Para a raiz 1 de  $\tau$ , com grau  $d_1$  e  $i_1, i_2, \dots, i_{d_1}$ , descendentes, agimos de maneira análoga, mas, desta vez, consideramos  $d_1 \leq |R_1|$ .

- Para qualquer vértice  $i$  de  $\tau$ , diferente da raiz, podemos escolher os  $|R_{i_j}| - 1$  vértices restantes em cada polímero  $R_{i_j}$  associado ao descendente  $i_j$  de  $i$ , com  $(j = 1, 2, \dots, s_i)$  dentre  $N_{i_j}$  vértices, que devem satisfazer as seguintes condições:

$$N - k - n = N - (k + n) \leq N_{i_j} \leq N - 1,$$

lembre-se que,  $|R_1| = s_1, \dots, |R_n| = s_n$  e  $s_1 + s_2 + \dots + s_n = n + k$ , de acordo com os vínculos impostos pela condição de Penrose  $\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)$ . Agora, para  $k$  fixado, temos que,  $k + n \leq 2k$ , e conseqüentemente:

$$N \left(1 - \frac{2k}{N}\right) \leq N_{i_j} \leq N \left(1 - \frac{1}{N}\right),$$

ou seja,

$$N_{i_j} = N \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right].$$

Pelas observações acima, para qualquer  $\tau \in T_n$ , temos que:

$$w_\tau = \binom{N}{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1! \prod_{i=2}^n \binom{N}{s_i - 1} \binom{s_i}{d_i - 1} (d_i - 1)! \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] \mathbb{1}_{\{s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i - 1\}}.$$

Note que acima,

$$\binom{N}{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1!,$$

é o número de maneiras em podemos escolher o polímero  $R_1$ , com  $|R_1| = s_1$ , dentre todos os possíveis  $N$  vértices, e tal que  $R_1$  possua  $s_1$  descendentes. Analogamente, para  $i = 2, \dots, n$ :

$$\binom{N_i}{s_i - 1} \binom{s_i}{d_i - 1} (d_i - 1)!,$$

representa o número de modos em que podemos escolher o polímero  $R_i$ , com  $|R_i| = s_i$ , escolhidos dentre os  $N_i = N [1 + o(N)/N]$  possíveis vértices, de modo que, ele possua  $d_i - 1$  descendentes, coerentemente com a definição das árvores de Penrose.

Deste modo, segue que:

$$\begin{aligned}
w_\tau &= \binom{N}{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1! \prod_{i=2}^n \binom{N}{s_i-1} \binom{s_i}{d_i-1} (d_i-1)! \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] \mathbb{1}_{\{s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1\}} = \\
&= \frac{N^{s_1}}{s_1!} \binom{s_1}{d_1} d_1! \prod_{i=2}^n \frac{N^{s_i-1}}{(s_i-1)!} \binom{s_i}{d_i-1} (d_i-1)! \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] \mathbb{1}_{\{s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1\}} = \\
&= N^{k+1} \frac{1}{s_1!} \frac{s_1!}{d_1!(s_1-d_1)!} d_1! \prod_{i=2}^n \frac{1}{(s_i-1)!} \frac{s_i!}{(d_i-1)!(s_i-d_i+1)!} (d_i-1)! \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] \mathbb{1}_{\{s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1\}} = \\
&= N^{k+1} \frac{1}{(s_1-d_1)!} \prod_{i=2}^n \frac{s_i}{(s_i-d_i+1)!} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] \mathbb{1}_{\{s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1\}}.
\end{aligned}$$

Relembrando que para toda árvore  $\tau \in T_n$ , temos que,  $d_1 + \dots + d_n = 2n - 2$ , onde  $d_i$  é o grau do vértice  $i$  em  $\tau$ . Somando sobre todas as árvores  $\tau \in T_n$  e usando a fórmula de Cayley, veja equação (2.5), temos que:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n) &= \frac{1}{N^{k+1}} \sum_{\tau \in T_n} w_\tau = \frac{1}{N^{k+1}} \sum_{\substack{d_1, d_2, \dots, d_n: d_i \geq 1 \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2}} \sum_{\substack{\tau \in T_n \\ d_1, \dots, d_n \text{ fixados}}} w_\tau = \\
&= \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n: d_i \geq 1 \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2 \\ s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1}} \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i-1)!} \frac{1}{(s_1-d_1)!} \prod_{i=2}^n \frac{s_i}{(s_i-d_i+1)!} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] = \\
&= \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (s_i-1)!} \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n: d_i \geq 1 \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2 \\ s_1 \geq d_1; s_i \geq d_i-1}} \frac{(s_1-1)!}{(d_1-1)!(s_1-d_1)!} \prod_{i=2}^n \frac{s_i!}{(d_i-1)!(s_i-d_i+1)!} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] = \\
&= \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (s_i-1)!} \sum_{\substack{l_1, \dots, l_n: l_i \geq 0 \\ l_1 + \dots + l_n = n-2 \\ s_1-1 \geq l_1; s_i \geq l_i}} \frac{(s_1-1)!}{(l_1)!(s_1-l_1-1)!} \prod_{i=2}^n \frac{s_i!}{(l_i)!(s_i-l_i)!} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right] = \\
&= \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (s_i-1)!} \sum_{\substack{l_1, \dots, l_n: l_i \geq 0 \\ l_1 + \dots + l_n = n-2 \\ s_1-1 \geq l_1; s_i \geq l_i}} \binom{s_1-1}{l_1} \prod_{i=2}^n \binom{s_i}{l_i} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right].
\end{aligned}$$

Portanto, temos:

$$\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n) = \frac{(n-2)!}{\prod_{i=2}^{k+1} [(i-1)!]^{m_i}} \sum_{\substack{l_1, \dots, l_n: l_i \geq 0 \\ l_1 + \dots + l_n = n-2 \\ s_1-1 \geq l_1; s_i \geq l_i}} \binom{s_1-1}{l_1} \prod_{i=2}^n \binom{s_i}{l_i} \left[1 + \frac{o(N)}{N}\right]. \tag{5.54}$$

Mostraremos, agora, a seguinte identidade:

$$\sum_{\substack{l_1, \dots, l_n: l_i \geq 0 \\ l_1 + \dots + l_n = n-2 \\ s_1 - 1 \geq l_1; s_i \geq l_i}} \binom{s_1 - 1}{l_1} \prod_{i=2}^n \binom{s_i}{l_i} = \binom{k - 1 + n}{n - 2}. \quad (5.55)$$

Fazendo a mudança  $t_1 = s_1 - 1$  e  $t_i = s_i$  para  $i = 2, \dots, n$ . Então, precisamos mostrar que para qualquer  $n$ -upla  $t_1, \dots, t_n$  tais que  $\sum_{i=1}^n t_i = n + k - 1$ ,  $t_1 \geq 1$  e  $t_i \geq 2$  para  $i \geq 2$ :

$$\sum_{\substack{l_1, \dots, l_n: l_i \geq 0 \\ l_1 + \dots + l_n = n-2 \\ t_i \geq l_i}} \prod_{i=1}^n \binom{t_i}{l_i} = \binom{k - 1 + n}{n - 2}. \quad (5.56)$$

Para provar esta identidade, supomos que temos um conjunto  $V$  contendo  $n + k - 1$  objetos e seja  $V = V_1 \cup V_2 \cup \dots \cup V_n$  onde  $V_1, \dots, V_n$  são  $n$  conjuntos disjuntos com cardinalidade  $|V_1| = t_1, \dots, |V_n| = t_n$ . Denotando por  $K_{n,k}$  o número de maneiras em que podemos escolher  $n - 2$  objetos dentre todos os  $n + k - 1$  elementos de  $V$ . É claro que, diretamente, obtemos  $K_{n,k} = \binom{k-1+n}{n-2}$ , que é o lado direito de (5.56). Por outro lado, uma vez que, os conjuntos  $V_1, \dots, V_n$  formam uma partição do conjunto  $V$ , podemos também computar  $K_{n,k}$  escolhendo, para cada  $i \in [n]$ ,  $l_i$  objetos de  $V_i$ , que pode ser feito de  $\binom{t_i}{l_i}$  maneiras, e então somar sobre todas  $n$ -uplas  $l_1, \dots, l_n$  tais que  $l_1 + \dots + l_n = n - 2$ , que é exatamente o lado esquerdo de (5.56). Deste modo, provamos (5.56) e conseqüentemente, (5.55).

Agora, substituindo (5.55) em (5.54), temos que:

$$\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n) = \frac{(n-2)!}{\prod_{i=2}^{k+1} [(i-1)!]^{m_i}} \binom{k-1+n}{n-2} \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right]. \quad (5.57)$$

Note que (5.57) implica que o fator  $\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n)$  é, a menos de termos da ordem  $o(N)/N$ , uma função simétrica de  $s_1, \dots, s_n$ , isto é, ela depende apenas de  $n, k$  e dos números  $\{m_2, \dots, m_{k+1}\}$ . Observe que, pela definição (5.51), segue que  $\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n)$  é invariante pela permutação de  $s_2, \dots, s_n$ , se a raiz da árvore de Penrose é mantida fixada no vértice 1. No entanto, pela construção da identidade de Penrose, o lado direito de (5.51) não depende da escolha da raiz, de modo que,  $\mathcal{P}(s_1, \dots, s_n)$  é, na verdade, invariante por permutação de  $s_1, \dots, s_n$ .

Substituindo (5.57) em (5.52), obtemos:

$$W_n(k) = \frac{k+1}{n!} \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \sum_{\substack{\{m_2, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \geq 0, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} [b_i(\beta, \Lambda) i!]^{m_i} \frac{(n-2)!}{\prod_{i=2}^{k+2} [(i-1)!]^{m_i}} \binom{k-1+n}{n-2} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n: s_i \geq 2 \\ \{\#j \in [n]; s_j = i\} = m_i}} 1.$$

Uma vez que

$$\sum_{\substack{s_1, \dots, s_n: s_i \geq 2 \\ \{\#j \in [n]; s_j = i\} = m_i}} 1 = \frac{n!}{\prod_{i=2}^{k+1} m_i!},$$

temos:

$$\begin{aligned} W_n(k) &= (k+1)(n-2)! \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \sum_{\substack{\{m_2, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \geq 0, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} \frac{[b_i(\beta, \Lambda) i]^{m_i}}{m_i!} \binom{k-1+n}{n-2} = \\ &= \frac{(k-1+n)!}{k!} \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \sum_{\substack{\{m_2, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \geq 0, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} \frac{[b_i(\beta, \Lambda) i]^{m_i}}{m_i!}. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda) = \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \sum_{n=1}^k (-1)^{n-1} \frac{(k-1+n)!}{k!} \sum_{\substack{\{m_2, \dots, m_{k+1}\} \\ m_i \geq 0, \sum_{i=2}^{k+1} m_i = n \\ \sum_{i=2}^{k+1} (i-1)m_i = k}} \prod_{i=2}^{k+1} \frac{[b_i(\beta, \Lambda) i]^{m_i}}{m_i!}, \quad (5.58)$$

que conclui a prova da parte i) do Teorema 5.1.  $\square$

Observe que o lado direito de (5.58) é, a menos de termos da ordem  $o(N)/N$ , exatamente a expressão dada na equação (29), p.319 de [46] para o coeficiente de virial de ordem  $k$ . De modo que,  $\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)$  pode ser escrito em termos de uma soma sobre grafos 2-conexos entre  $k+1$  vértices. Ou seja,

$$\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda) = \left[ 1 + \frac{o(N)}{N} \right] \beta_k(\beta, \Lambda),$$

onde  $\beta_k(\beta, \Lambda)$  é a integral de cluster irreduzível de ordem  $k$ , definido em (5.10).

### 5.2.3 Limite superior para a energia livre: prova do Teorema 5.1, parte iii)

*Demonstração.* Começamos definindo a série de termos positivos

$$|Q|_{\Lambda}(\beta, \rho) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} |\zeta_{|R_1|}| \cdots |\zeta_{|R_n|}|. \quad (5.59)$$

Então, claramente:

$$|Q_{\Lambda}(\beta, \Lambda)| \leq |Q|_{\Lambda}(\beta, \rho).$$

Agora,

$$\begin{aligned} |Q|_{\Lambda}(\beta, \Lambda) &= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \sum_{\substack{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{P_G(R_1, \dots, R_n)} |\zeta_{|R_1|}| \cdots |\zeta_{|R_n|}| = \\ &= \frac{\rho}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k \geq n} \rho^k \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{P_G(R_1, \dots, R_n)} |\mu_{s_1}| \cdots |\mu_{s_n}| = \\ &= \frac{\rho}{N} \sum_{k=1}^{\infty} \rho^k \sum_{n=1}^k \frac{1}{n!} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{P_G(R_1, \dots, R_n)} |\mu_{s_1}| \cdots |\mu_{s_n}| = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\rho^{k+1}}{k+1} \sum_{n=1}^k \frac{1}{n!} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \prod_{i=1}^n [b_{s_i}(\beta, \Lambda) s_i!] \frac{k+1}{N^{k+1}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\substack{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n \\ |R_i| = s_i}} \mathbb{1}_{P_G(R_1, \dots, R_n)}. \end{aligned}$$

Portanto, obtemos:

$$|Q|_{\Lambda}(\beta, \rho) = \sum_{k \geq 1} \frac{|\mathfrak{C}|_k(\beta, \Lambda)}{k+1} \rho^{k+1}, \quad (5.60)$$

onde

$$|\mathfrak{C}|_k(\beta, \Lambda) = \sum_{n=1}^k |W|_n(k), \quad (5.61)$$

com

$$|W|_n(k) = \frac{k+1}{n!} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n: s_i \geq 2 \\ s_1 + \dots + s_n = k+n}} \prod_{i=1}^n [b_{s_i}(\beta, \Lambda) s_i!] \mathcal{P}(s_1, \dots, s_n). \quad (5.62)$$



Obviamente, temos que:

$$|\mathfrak{C}_k(\beta, \Lambda)| \leq |\mathfrak{C}|_k(\beta, \Lambda). \quad (5.63)$$

Agora, obteremos uma cota superior para  $|Q|_\Lambda(\beta, \Lambda)$  válido quando  $\rho \leq \rho_\beta^*$ . Primeiramente, tendo em mente (5.59), escrevemos:

$$|Q|_\Lambda(\beta, \Lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} u_\tau, \quad (5.64)$$

onde

$$u_\tau = \sum_{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_G(R_1, \dots, R_n)} |\zeta_{|R_1|}| \cdots |\zeta_{|R_n|}|. \quad (5.65)$$

Observe que para  $n = 1$ , o termo na série acima pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{1!} \sum_{\tau \in T_1} u_\tau &= \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{\substack{R \subset [N] \\ |R| \geq 2}} |\zeta_{|R|}| = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{s \geq 2} |\zeta_s| \sum_{\substack{R \subset [N] \\ |R| \geq 2}} 1 = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{s \geq 2} \binom{N}{s} |\zeta_s| = \\ &= \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{s \geq 2} \frac{N}{s} \binom{N-1}{s-1} |\zeta_s| = \rho \sum_{s \geq 2} \frac{1}{s} C_s^\rho. \end{aligned} \quad (5.66)$$

Para  $n \geq 2$  e uma árvore  $\tau \in T_n$  fixados, temos:

$$|u_\tau| \leq u_\tau^* = \sum_{(R_1, \dots, R_n) \in [N]^n} \mathbb{1}_{\tau \in P_G^*(R_1, \dots, R_n)} |\zeta_{|R_1|}| \cdots |\zeta_{|R_n|}|, \quad (5.67)$$

onde  $P_G^*(R_1, \dots, R_n)$  denota o conjunto das árvores fracamente Penrose, veja definição 4.6.

O Lema abaixo nos garante o seguinte:

**Lema 5.1.** *Para cada  $\tau \in T_n$ ,*

$$u_\tau^* \leq w(d_1, \dots, d_n), \quad (5.68)$$

onde:

$$w(d_1, \dots, d_n) \equiv \sum_{\substack{R_1 \subset [N] \\ |R_1| \geq d_1}} \binom{|R_1|}{d_1} d_1! |\zeta_{|R_1|}| \prod_{i=2}^n \left[ \sup_{j \in [N]} \sum_{\substack{R_i \subset [N], R_i \ni j \\ |R_i| \geq d_i - 1}} \binom{|R_i|}{d_i - 1} (d_i - 1)! |\zeta_{|R_i|}| \right].$$

*Demonstração.* Seguindo [44], procederemos por indução. Em termos qualitativos, a ideia será “decompor” a árvore dada, realizando, primeiramente, a soma sobre os índices de cada um de seus extremos (isto é, vértices  $i$ , diferentes da raiz, com  $d_i = 1$ ). Isto produzirá alguns dos termos do lado direito de (5.1) vezes o peso de uma árvore menor.

Para tanto, considere a partição do conjunto  $[n]$ ,  $I_0 \cup I_1 \cup \dots \cup I_r = [n]$ , onde  $I_i$  é a família de vértices da  $i$ -ésima geração e  $r$ , o número de máxima geração de  $\tau$ . Lembre-se que o único vértice da 0-ésima geração é, por definição, a raiz. Então, temos que,  $I_0 = \{1\}$ .

Introduzimos, também, as atividades “infladas”:

$$|\tilde{\zeta}_{|R_i|}| = |\zeta_{|R_i|}| \binom{|R_i|}{l_i} l_i! \mathbb{1}_{\{|R_i| \geq l_i\}}, \quad (5.69)$$

onde  $l_i$  é o número de descendentes do vértice  $i$ , ou seja,  $l_1 = d_1$  e  $l_i = d_i - 1$ , se  $i \geq 2$ . Aplicaremos o argumento indutivo à seguinte expressão, que é obtida pela reordenação da soma em (5.67):

$$\begin{aligned} u_\tau^* = & \sum_{R_{I_0} \in [N]^{|I_0|}} |\zeta_{|R_{I_0}|}| \sum_{R_{I_1} \in [N]^{|I_1|}} C(R_{I_0}; R_{I_1}) |\zeta_{|R_{I_1}|}| \cdots \\ & \cdots \sum_{R_{I_{r-1}} \in [N]^{|I_{r-1}|}} C(R_{I_{r-2}}; R_{I_{r-1}}) |\zeta_{|R_{I_{r-1}}}| \sum_{R_{I_r} \in [N]^{|I_r|}} C(R_{I_{r-1}}; R_{I_r}) |\tilde{\zeta}_{|R_{I_r}|}|, \end{aligned} \quad (5.70)$$

onde, denotamos por  $R_{I_k} = (R_j)_{j \in I_k}$  e por  $|\zeta_{|R_{I_k}|}| = \prod_{j \in I_k} |\zeta_{|R_j|}|$ . Pelo o que vimos anteriormente, a expressão é válida para  $n = 1$ , veja (5.66). Observe que, o til na atividade das últimas gerações é trivialmente válido, pois esta envolve apenas os extremos da árvore, em que,  $l_i = 0$ . Os fatores  $C(R_{I_{k-1}}; R_{I_k})$  incorporam as condições requeridas na definição das árvores fracamente Penrose, que envolvem apenas vértices de gerações consecutivas. Para escrevê-los em detalhes, particionaremos cada  $I_k$  de acordo com os seus antecessores. Escreveremos  $I_r = \cup_{i \in I_{r-1}} I_r^{(i)}$ , onde  $I_r^{(i)}$  representa a família de  $l_i$  descendentes de  $i$ , temos:

$$C(R_{I_{r-1}}; R_{I_r}) = \prod_{i \in I_{r-1}} \left[ \prod_{1 \leq j \leq l_i} \mathbb{1}_{\{R_i \cap R_{i_j} \neq \emptyset\}} \right] \left[ \prod_{1 \leq j < k \leq l_i} \mathbb{1}_{\{R_{i_j} \cap R_{i_k} = \emptyset\}} \right], \quad (5.71)$$

com  $i_1, \dots, i_{l_i}$ , denotando os descendentes de  $i$ .

Agora, fazemos a última soma em (5.70):

$$\sum_{R_{I_r} \in [N]^{|I_r|}} C(R_{I_{r-1}}; R_{I_r}) |\tilde{\zeta}_{|R_{I_r}|}| = \prod_{i \in I_{r-1}} \left[ \sum_{\substack{(R_{i_1}, \dots, R_{i_{l_i}}) \in [N]^{l_i} \\ R_i \cap R_{i_j} \neq \emptyset; R_{i_j} \cap R_{i_k} = \emptyset}} |\zeta_{|R_{i_1}|}| \cdots |\zeta_{|R_{i_{l_i}}}|} \right]. \quad (5.72)$$

Como os conjuntos  $R_{i_j}$  são disjuntos, eles podem interceptar  $R_i$  em  $l_i$  pontos diferentes. Estes pontos podem ser escolhidos de  $|R_i|(|R_i| - 1) \cdots (|R_i| - l_i + 1)$  modos. Portanto,

$$\sum_{R_{I_r} \in [N]^{|I_r|}} C(R_{I_{r-1}}; R_{I_r}) |\tilde{\zeta}_{|R_{I_r}|}| = \prod_{i \in I_{r-1}} \left[ \binom{|R_i|}{l_i} l_i! \mathbb{1}_{\{|R_i| \geq l_i\}} \right] \prod_{1 \leq j \leq l_i} \left[ \sup_{j \in [N]} \sum_{\substack{R_{i_j} \in [N] \\ R_{i_j} \ni j}} |\tilde{\zeta}_{|R_{i_j}|}| \right], \quad (5.73)$$

e

$$|\zeta_{|R_{I_{r-1}}}| \sum_{R_{I_r} \in [N]^{|I_r|}} C(R_{I_{r-2}}; R_{I_{r-1}}) |\tilde{\zeta}_{|R_{I_r}|}| \leq \left[ \prod_{i \in I_{r-1}} |\tilde{\zeta}_{|R_i|}| \right] \prod_{k \in I_r} \left[ \sup_{j \in [N]} \sum_{\substack{R_k \in [N] \\ R_k \ni j}} |\tilde{\zeta}_{|R_k|}| \right]. \quad (5.74)$$

Aplicando esta desigualdade em (5.70), obtemos:

$$u_\tau^* \leq \left[ \sum_{R_{I_0} \in [N]^{|I_0|}} |\zeta_{|R_{I_0}|}| \cdots \sum_{R_{I_{r-1}} \in [N]^{|I_{r-1}|}} C(R_{I_{r-2}}; R_{I_{r-1}}) |\tilde{\zeta}_{|R_{I_{r-1}}}| \right] \prod_{k \in I_r} \left[ \sup_{j \in [N]} \sum_{\substack{R_{i_k} \in [N] \\ R_{i_k} \ni j}} |\tilde{\zeta}_{|R_{i_k}|}| \right]. \quad (5.75)$$

O primeiro colchete possui exatamente a forma do lado direito de (5.1), mas envolvendo uma geração a menos. Aplicando a hipótese de indução, temos:

$$u_\tau^* \leq \left\{ \sum_{R_{I_0} \in [N]^{|I_0|}} |\tilde{\zeta}_{|R_{I_0}|}| \prod_{1 \leq k \leq r} \prod_{j_k \in I_k} \left[ \sup_{m \in [N]} \sum_{\substack{R_{j_k} \in [N] \\ R_{j_k} \ni m}} |\tilde{\zeta}_{|R_{j_k}|}| \right] \right\}, \quad (5.76)$$

que é precisamente a desigualdade (5.68).  $\square$

Agora, usando o Lema (5.1) e aplicando novamente a fórmula de Cayley, Equação (2.5), e também a Definição (5.37), temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} |u_\tau| &\leq \frac{1}{n!} \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2}} \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i - 1)!} w(d_1, \dots, d_n) = \\ &= \frac{1}{n(n-1)} \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2}} \sum_{\substack{R_1 \subset [N] \\ |R_1| \geq d_1}} |\zeta_{|R_1|}| \binom{|R_1|}{d_1} d_1 \prod_{i=2}^n \left[ \sup_{j \in [N]} \sum_{\substack{R_i \subset [N], j \in R_i \\ |R_i| \geq (d_i-1)}} \binom{|R_i|}{d_i-1} |\zeta_{|R_i|}| \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{N}{n(n-1)} \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2}} \sum_{s_1 \geq d_1} \frac{C_{s_1}^\rho}{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1 \prod_{i=2}^n \left[ \sum_{s_i \geq (d_i-1)} \binom{s_i}{d_i-1} C_{s_i}^\rho \right]. \quad (5.77)$$

Seja  $\alpha > 0$ , então, para qualquer  $n$  e qualquer  $d_1, \dots, d_n$  tais que  $d_1 + \dots + d_n = 2n - 2$ , escrevemos:

$$1 = \frac{1}{\alpha^{n-1}} \alpha^{d_1} \prod_{i=2}^n \alpha^{d_i-1}. \quad (5.78)$$

Substituindo (5.78) em (5.77), obtemos, para  $n \geq 2$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} |u_\tau| &\leq \frac{N \alpha^{-n+1}}{n(n-1)} \sum_{\substack{d_1, \dots, d_n \\ d_1 + \dots + d_n = 2n-2}} \sum_{s_1 \geq d_1} \frac{C_{s_1}^\rho}{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1 \alpha^{d_1} \prod_{i=2}^n \left[ \sum_{s_i \geq (d_i-1)} \binom{s_i}{d_i-1} C_{s_i}^\rho \alpha^{d_i-1} \right] \\ &\leq \frac{N}{\alpha^{n-1} n(n-1)} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \frac{C_{s_1}^\rho}{s_1} C_{s_2}^\rho \cdots C_{s_n}^\rho \sum_{d_1=1}^{s_1} \binom{s_1}{d_1} d_1 \alpha^{d_1} \prod_{i=2}^n \left[ \sum_{d_i-1=0}^{s_i} \binom{s_i}{d_i-1} \alpha^{d_i-1} \right] \\ &= \frac{N}{\alpha^{n-1} n(n-1)} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_n \\ s_i \geq 2}} \frac{C_{s_1}^\rho}{s_1} C_{s_2}^\rho \cdots C_{s_n}^\rho s_1 \alpha (1 + \alpha)^{s_1-1} \prod_{i=2}^n [1 + \alpha]^{s_i} \\ &= \frac{N}{n(n-1)} \alpha \sum_{s_1 \geq d_1} C_{s_1}^\rho (1 + \alpha)^{s_1-1} \left[ \frac{1}{\alpha} \sum_{s \geq 2} (1 + \alpha)^s C_s^\rho \right]^{n-1}. \end{aligned}$$

Agora, escolhendo  $\alpha = e^{a_\beta^*} - 1$ , obtemos, pelo critério de convergência (5.36), que, para  $\rho \leq \rho_\beta^*$ :

$$\frac{1}{\alpha} \sum_{s \geq 2} (1 + \alpha)^s C_s^\rho \leq 1.$$

De modo que, para  $\rho \leq \rho_\beta^*$ ,

$$\frac{1}{|\Lambda|} \sum_{n \geq 2} \frac{1}{n!} \sum_{\tau \in T_n} |u_\tau| \leq \rho (e^{a_\beta^*} - 1) \sum_{s_1 \geq 2} C_{s_1}^\rho e^{a_\beta^* (s_1-1)}, \quad (5.79)$$

e, juntando (5.66) e (5.79), temos a seguinte cota superior:

$$|Q|_\Lambda(\beta, \Lambda) \leq \rho \sum_{s \geq 2} \left[ \frac{1}{s} + (e^{a_\beta^*} - 1) e^{a_\beta^* (s-1)} \right] C_s^\rho.$$

Portanto, relembando a cota (5.39) para  $C_s^\rho$ , segue que:

$$|Q|_\Lambda(\beta, \Lambda) \leq \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^{k+1}}{k+1} [1 + (k+1)(e^{a_\beta^*} - 1)e^{a_\beta^* k}] e^{2\beta B(k-1)} \frac{(k+1)^{k-1}}{k!} [C(\beta)]^k. \quad (5.80)$$

Comparando (5.80) com (5.17), obtemos, imediatamente:

$$|\mathfrak{C}|_k(\beta, \Lambda) \leq \left[ \frac{1}{k+1} + (e^{a_\beta^*} - 1)e^{a_\beta^* k} \right] e^{2\beta B(k-1)} \frac{(k+1)^k}{k!} [C(\beta)]^k,$$

e, por (5.63), obtemos a cota (5.21). □

## 5.3 Novos limites inferiores para o raio de convergência da Série de Mayer em sistemas contínuos de partículas

### 5.3.1 Definições

**Definição 5.1.** Um potencial em pares  $V(\mathbf{x})$  é dito admissível se ele for estável e satisfizer a condição de regularidade definida em (5.2).

Uma vez que, fixaremos nossa atenção a potenciais admissíveis, convém lembrar a melhor cota rigorosa encontrada na literatura para  $|b_n(\beta, \Lambda)|$ , o módulo do coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$  da série de Mayer, obtida por Penrose e Ruelle em 1963, equação (2.72).

**Teorema 5.2.** Sejam  $V(\mathbf{x})$  um potencial em pares admissível e  $B$ , sua constante de estabilidade. Então, o coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$ ,  $b_n(\beta, \Lambda)$  admite a seguinte cota:

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq e^{2\beta B(n-2)} n^{n-2} \frac{[C(\beta)]^{n-1}}{n!}, \quad (5.81)$$

onde

$$C(\beta) = \int_{\mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\mathbf{x})} - 1| d\mathbf{x} < +\infty. \quad (5.82)$$

Consequentemente, a série de Mayer converge absolutamente, uniformemente em  $\Lambda$  para qualquer  $\lambda$  complexo no disco:

$$|\lambda| < \frac{1}{e^{2\beta B+1} C(\beta)}. \quad (5.83)$$

Dentre todos os potenciais admissíveis, fixaremos nossa atenção em dois tipos particulares, cuja relevância deve-se a sua utilidade em aplicações físicas.

**Definição 5.2.** Um potencial admissível  $V(\mathbf{x})$  em  $\mathbb{R}^d$  é chamado de Penrose se, existe uma constante  $a > 0$  tal que  $V(|\mathbf{x}|) = +\infty$  sempre que  $|\mathbf{x}| < a$ . A constante  $a$  é dita raio hard-core do potencial em pares de Penrose.

Note que, se  $V(|\mathbf{x}|)$  é um potencial em pares de Penrose, então qualquer par  $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$  tal que  $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < a$  é incompatível no sentido usado no Capítulo 4.

A segunda classe de potencial em pares que consideraremos será a seguinte:

**Definição 5.3.** Um potencial em pares admissível  $V(\mathbf{x})$  em  $\mathbb{R}^d$  é dito Ruelle se

$$V(|\mathbf{x}|) = \Phi_1(|\mathbf{x}|) + \Phi_2(|\mathbf{x}|), \quad (5.84)$$

onde  $\Phi_1(\mathbf{x})$  é não-negativo e temperado e  $\Phi_2(\mathbf{x})$  é estável e absolutamente integrável (isto é,  $\int_{\mathbb{R}^d} |\Phi_2(|\mathbf{x}|)| d\mathbf{x} < +\infty$ ).

**Observação 5.5.** Na verdade, Ruelle considerou potenciais em pares da forma  $V(|\mathbf{x}|) = \Phi_1(|\mathbf{x}|) + \Phi_2(|\mathbf{x}|)$ , com uma condição mais restritiva sobre  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$ . A saber, que  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$  fosse um potencial em pares definido-positivo, isto é,  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$  é uma função lisa com transformada de Fourier positiva. Observe que, toda função definida-positiva  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$  é absolutamente integrável, pois admite uma transformada de Fourier, e estável com constante de estabilidade igual a  $\frac{\phi_2(\mathbf{0})}{2}$  [19]. Ruelle também conjecturou que qualquer potencial estável e temperado poderia sempre ser escrito via tal decomposição, mas isto se mostrou falso [5, 38]. No entanto, é interessante nos perguntar se a classe de potenciais de Ruelle definido em 5.3, em que a condição definido-positivo foi trocada pela estabilidade e integrabilidade em módulo de  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$ , realmente, coincide com a classe inteira de potenciais admissíveis. Em outras palavras, faremos a seguinte conjectura:

**Conjectura 5.1.** Qualquer potencial em pares estável e regular, de acordo com a Definição 5.2, pode ser sempre escrito como uma soma entre um potencial não-negativo mais um potencial estável absolutamente integrável.

A classe de potenciais introduzida em 5.3 é grande o suficiente para incluir muitos dos potenciais fisicamente significativos. Em particular, contém os potenciais do tipo Lennard-Jones.

**Definição 5.4.** Um potencial em pares admissível  $V(|\mathbf{x}|)$  em  $\mathbb{R}^d$  é chamado do tipo Lennard-Jones se, existem constantes  $w, r_1, r_2$  (com  $r_1 \leq r_2$ ) e funções não-negativas  $\xi(|\mathbf{x}|), \eta(|\mathbf{x}|)$  tais que:

$$V(|\mathbf{x}|) \begin{cases} \geq \xi(|\mathbf{x}|), & \text{se } |\mathbf{x}| \leq r_1 \\ \geq -w, & \text{se } r_1 \leq |\mathbf{x}| \leq r_2 \\ \geq -\eta(|\mathbf{x}|), & \text{se } |\mathbf{x}| \geq r_2, \end{cases} \quad (5.85)$$

com

$$\int_{|\mathbf{x}| \leq r_1} \xi(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} = +\infty, \quad (5.86)$$

e

$$\int_{|\mathbf{x}| \geq r_2} \eta(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} < +\infty. \quad (5.87)$$

De fato, provaremos o seguinte Lema:

**Lema 5.2.** Seja  $V(|\mathbf{x}|)$  um potencial em pares do tipo Lennard-Jones de acordo com a Definição 5.4. Então,  $V(|\mathbf{x}|)$  é do tipo Ruelle, de acordo com a Definição 5.3.

*Demonstração.* Sejam  $V(|\mathbf{x}|)$  um potencial em pares do tipo Lennard-Jones,  $a > 0$  e

$$V_a(|\mathbf{x}|) = \begin{cases} V(|\mathbf{x}|) & , \text{ se } |\mathbf{x}| \geq a \\ V(a) & , \text{ se } |\mathbf{x}| < a. \end{cases} \quad (5.88)$$

Mostraremos que, para  $a$  suficientemente pequeno tal que  $a \in (0, r_1)$ , o potencial  $V_a(|\mathbf{x}|)$  definido em (5.88) é estável provando que ele pode ser escrito como uma soma entre um potencial positivo e um potencial do tipo positivo-definido. Basicamente, seguiremos a estratégia adotada por Ruelle-Fisher [37] que mostraram o mesmo no caso de potenciais do tipo Lennard-Jones. A prova será desenvolvida em três passos:

- 1) Primeiramente, construímos uma função limitada monótona decrescente e não-negativa,  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$ , tal que:

$$V_a(|\mathbf{x}|) \geq -\eta_3(|\mathbf{x}|), \quad (5.89)$$

e tal que a transformada de Fourier  $\hat{\eta}_3(\mathbf{p})$  de  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  (cuja existência é garantida, pois  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  será absolutamente integrável) e limitada por:

$$|\hat{\eta}_3(\mathbf{p})| \leq \frac{C_1}{(|a\mathbf{p}|^2 + 1)^d}, \quad (5.90)$$

onde  $C_1$  é uma constante e  $a$  é o número previamente definido em (5.88). Uma vez que,  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  é uma função radial em  $\mathbb{R}^d$ , então sua transformada de Fourier também será radial, ou seja,  $\hat{\eta}_3(\mathbf{p}) = \hat{\eta}_3(|\mathbf{p}|)$  e, além disto,  $\hat{\eta}_3(|\mathbf{p}|)$  será uma função real, devido a paridade de  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$ .

- 2) Então, construímos uma função monótona, não-negativa, limitada e de suporte compacto (e portanto, temperada),  $\xi_1(|\mathbf{x}|)$ , tal que:

$$\xi_1(|\mathbf{x}|) = \begin{cases} \leq V_a(|\mathbf{x}|) & , \text{ se } |\mathbf{x}| \leq r_1 \\ 0 & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (5.91)$$

e a transformada de Fourier  $\hat{\xi}_1(\mathbf{p}) = \hat{\xi}_1(|\mathbf{p}|)$  de  $\xi_1(|\mathbf{x}|)$  (cuja existência será assegurada, pois  $\xi_1(|\mathbf{x}|)$  será absolutamente integrável), é positiva e limitada por

$$\hat{\xi}_1(|\mathbf{p}|) \geq \frac{C_2}{(|a\mathbf{p}|^2 + 1)^d}, \quad (5.92)$$

com  $C_2$  constante e  $a$ , novamente, como determinado em (5.88).

- 3) Uma vez que as funções  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  e  $\xi_1(|\mathbf{x}|)$  com as propriedades (5.89),(5.90),(5.91) e (5.92) foram construídas, escrevemos:

$$V_a(r) = \Psi_1(r) + \Psi_2(r),$$



com

$$\Psi_1(r) = V_a(r) + \eta_3(r) - \xi_1(r),$$

e

$$\Psi_2(r) = \xi_1(r) - \eta_3(r).$$

Note que ambas  $\Psi_1(r)$  e  $\Psi_2(r)$  são temperadas, uma vez que são somas de funções temperadas (lembre-se de que  $V(r)$  é temperada, por hipótese). Além disto, por (5.89) e (5.91), segue imediatamente que  $\Psi_1(r) \geq 0$  para todo  $r \geq 0$ . Finalmente, por (5.90) e (5.92), temos que  $\Psi_2(r)$  possui transformada de Fourier não-negativa e portanto é do tipo definida-positiva.

**Construção da função  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$ :**

Passamos, agora, a construir a função  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  que satisfaz as propriedades (5.89) e (5.90). Começamos definindo:

$$\eta_1(r) = \begin{cases} w & , \text{ se } r \leq r_2 \\ \eta(r) & , \text{ se } r > r_2. \end{cases}$$

De modo que, para todo  $r \geq 0$ , temos:

$$V_a(r) \geq -\eta_1(r). \quad (5.93)$$

Então, para  $a \in (0, r_1)$ , (estabelecido em (5.88)), definimos:

$$\eta_2(r) = \begin{cases} w & , \text{ se } r \leq a \\ \eta_1(r - a) & , \text{ se } r \geq a. \end{cases} \quad (5.94)$$

Por construção,  $\eta_1(r)$  e  $\eta_2(r)$  são funções absolutamente integráveis, uma vez que  $\eta(r)$  é temperado. De fato, definindo  $H = \int_{|\mathbf{x}| \geq r_2} \eta(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x}$ . Temos:

$$\|\eta_1\|_1 = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}(r_2)^d}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} w + H.$$

$$\|\eta_2\|_1 = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}(r_2 + a)^d}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} w + H \leq \frac{\pi^{\frac{d}{2}}(r_2 + r_1)^d}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} w + H.$$

Além disto, temos que:

$$\eta_2(r') \geq \eta_1(r), \quad \text{se } |r - r'| \leq a. \quad (5.95)$$

Agora, considere uma função radial, não-negativa e limitada,  $\psi(r)$ , tal que  $\psi(r) = 0$  quando  $r > 1$  e tal que

$$\int_{\mathbb{R}^d} \psi(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} = 1. \quad (5.96)$$

É sempre possível escolher a função  $\psi$  de modo que ela possua derivadas contínuas de todas as ordens, mas esta condição implica que a sua transformada de Fourier  $\hat{\psi}(|\mathbf{p}|) = \int \psi(|\mathbf{x}|) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} d\mathbf{x}$  decaia à grandes distâncias mais rápido que qualquer polinômio em  $|\mathbf{p}|$ . Ou seja, é sempre possível encontrar uma constante  $C'$  tal que a seguinte desigualdade é válida para todo  $\mathbf{p}$ :

$$\hat{\psi}(|\mathbf{p}|) \leq \frac{C'}{(1 + |\mathbf{p}|^2)^d}. \quad (5.97)$$

Assim, definindo

$$\psi_a(|\mathbf{x}|) = \frac{1}{a^d} \psi\left(\frac{|\mathbf{x}|}{a}\right), \quad (5.98)$$

temos que:

$$\int_{\mathbb{R}^d} \psi_a(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} = 1, \quad (5.99)$$

e  $\psi_a(|\mathbf{x}|) = 0$ , se  $|\mathbf{x}| > a$ . Agora, considere:

$$\eta_3(|\mathbf{x}|) = \int \psi(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \eta_2(|\mathbf{x}'|) d\mathbf{x}'. \quad (5.100)$$

Devido a (5.95) e o fato que  $\psi_a(|\mathbf{x}|) = 0$  se  $|\mathbf{x}| > a$ , temos:

$$\eta_3(|\mathbf{x}|) = \int \psi_a(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \eta_2(|\mathbf{x}'|) d\mathbf{x}' \geq \int \psi_a(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \eta_1(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x}' = \eta_1(|\mathbf{x}|),$$

portanto, por (5.93), segue que:

$$V_a(|\mathbf{x}|) \geq -\eta_3(|\mathbf{x}|), \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^d.$$

Além disto,  $\eta_3(|\mathbf{x}|)$  é absolutamente integrável por (5.99), e sua transformada de Fourier é dada por

$$\hat{\eta}_3(\mathbf{p}) = \hat{\eta}_2(\mathbf{p}) \hat{\psi}_a(\mathbf{p}) = \hat{\eta}_2(\mathbf{p}) \hat{\psi}(a\mathbf{p}).$$

De modo que

$$|\hat{\eta}_3(\mathbf{p})| \leq \|\eta_2\|_1 |\hat{\psi}(a\mathbf{p})| \leq \frac{\left[ \frac{\pi^{\frac{d}{2}} (r_2 + r_1)^d}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} w + H \right] C'}{[1 + (a|\mathbf{p}|^2)]^d}.$$

□

### 5.3.2 Novas cotas inferiores para o raio de convergência

Nossos resultados podem ser resumidos nos dois seguintes teoremas:

**Teorema 5.3.** *Seja  $V(|\mathbf{x}|)$  um potencial do tipo Penrose, de acordo com a definição 5.2. Se  $B$  é a sua constante de estabilidade e  $a > 0$  o seu raio hard-core. Então, o coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$ ,  $b_n(\beta, \Lambda)$ , admite a seguinte cota:*

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq e^{\beta B n} n^{n-2} \frac{[C^*(\beta)]^{n-1}}{n!}, \quad (5.101)$$

onde, se denotamos por  $W_a(d)$ , o volume da esfera de raio  $a$  em  $d$  dimensões,

$$C^*(\beta) = W_a(d) + \beta \int_{|\mathbf{x}| \geq a} |V(|\mathbf{x}|)| d\mathbf{x}. \quad (5.102)$$

Consequentemente, a série de Mayer converge absolutamente para toda atividade complexa  $\lambda$  tal que:

$$|\lambda| < \frac{1}{e^{\beta B + 1} C^*(\beta)}. \quad (5.103)$$

**Observação 5.6.** *Claramente, a fórmula (5.103) representa uma melhoria da cota clássica (5.83), no mínimo, para potenciais do tipo Penrose com cauda atrativa, isto é,  $V$  para os quais  $V(|\mathbf{x}|) < 0$ , quando  $|\mathbf{x}| > a$  (que são, de fato, os potenciais de interesse). Na fórmula (5.103), além da presença do fator  $e^{\beta B}$  que já melhora (exponencialmente) o fator  $e^{2\beta B}$  da fórmula (5.83), observe que sempre temos que  $C^*(\beta) < C(\beta)$  para todo  $\beta$ , pois  $e^x - 1 > x$  para todo  $x > 0$ .*

**Teorema 5.4.** *Sejam  $V(|\mathbf{x}|) = \Phi_1(|\mathbf{x}|) + \Phi_2(|\mathbf{x}|)$  um potencial em pares do tipo Ruelle, de acordo com a definição 5.3 e  $\tilde{B}$ , a constante de estabilidade de  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$ . Então, o coeficiente de Mayer-Ursell de ordem  $n$ ,  $b_n(\beta, \Lambda)$ , admite a seguinte cota:*

$$|b_n(\beta, \Lambda)| \leq e^{\beta \tilde{B} n} n^{n-2} \frac{[\tilde{C}(\beta)]^{n-1}}{n!}, \quad (5.104)$$

onde

$$\tilde{C}(\beta) = \int \left[ |e^{-\beta \Phi_1(|\mathbf{x}|)} - 1| + \beta |\Phi_2(|\mathbf{x}|)| \right] d\mathbf{x}. \quad (5.105)$$

Consequentemente, a série de Mayer converge absolutamente para todo  $\lambda$  complexo tal que:

$$|\lambda| < \frac{1}{e^{\beta \tilde{B} + 1} \tilde{C}(\beta)}. \quad (5.106)$$

**Observação 5.7.** Neste caso, uma comparação desta nova cota com a cota original devido a Penrose e Ruelle (5.83) parece ser mais complicada, uma vez que, a possível melhoria da estimativa para o raio de convergência da série de Mayer obtida através da fórmula (5.106) com relação a fórmula clássica (5.83) é fortemente dependente do modelo e, para um potencial fixado, repousaria na procura de uma decomposição minimal  $V(|\mathbf{x}|) = \Phi_1(|\mathbf{x}|) + \Phi_2(|\mathbf{x}|)$ , encontrando a menor constante  $\tilde{B}$  e, ao mesmo tempo, o menor valor possível da quantidade  $\tilde{C}(\beta)$ .

### 5.3.3 Prova dos Teoremas 5.3 e 5.4

As provas dos Teoremas acima decorrem imediatamente a partir de adaptações da identidade grafo-árvore de Brydges-Federbush aos potenciais em pares do tipo Penrose e Ruelle. Além disso, é importante salientar que, os Lemas apresentados abaixo não eram conhecidos na literatura.

**Lema 5.3.** *Seja  $V$  um potencial em pares algébrico estável em  $[n]$  cuja constante de estabilidade é  $B$ , então a seguinte desigualdade é válida:*

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq e^{nB} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} F_{ij}, \quad (5.107)$$

onde

$$F_{ij} = \begin{cases} |e^{-V_{ij}} - 1| & , \text{ se } V_{ij} = +\infty \\ |V_{ij}| & , \text{ caso contrário.} \end{cases} \quad (5.108)$$

*Demonstração.* Pelo Teorema 3.2 e Corolário 3.2, temos que:

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) \right| = \\ & = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} \right| \leq \\ & \leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H} = \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} w_\tau^H, \end{aligned}$$

onde

$$w_\tau^H = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H}.$$

Agora, observe que, para qualquer árvore  $\tau \in T_n$ , o seu conjunto de elos  $E_\tau$  é naturalmente particionado em dois conjuntos disjuntos  $E_\tau^H$  e  $E_\tau \setminus E_\tau^H$ , onde:

$$E_\tau^H = \{\{i,j\} \in E_\tau : i \asymp j\}.$$

Então, pela Definição 3.14:

$$w_\tau^H = |H|^{|E_\tau^H|} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^H} |V_{ij}| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H}. \quad (5.109)$$

Note que

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^H = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) U_{ij}^{(1-\varepsilon)H} + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^{\varepsilon H}, \quad (5.110)$$

onde  $\varepsilon > 0$  e

$$U_{ij}^{(1-\varepsilon)H} = \begin{cases} (1-\varepsilon)H & , \text{ se } i \not\sim j \\ 0 & , \text{ caso contrário,} \end{cases}$$

$$V_{ij}^{\varepsilon H} = \begin{cases} \varepsilon H & , \text{ se } i \sim j \\ V_{ij} & , \text{ caso contrário.} \end{cases}$$

O potencial em pares  $V_{ij}^{\varepsilon H}$  em  $[n]$  é, quando  $H$  é suficientemente grande, estável. Ou seja, existe um  $H_0 > 0$  (que depende de  $V$  e  $n$ ) tal que para todo  $H \geq H_0$ :

$$\sum_{\{i,j\} \in E_X} V_{ij}^{\varepsilon H} \geq -B|X|,$$

para todo  $X \subset [n]$ . Pela Proposição 3.2, segue que:

$$\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) V_{ij}^{\varepsilon H} \geq -nB,$$

e deste modo, podemos cotar, para  $H \geq H_0$ ,

$$w_\tau^H \leq e^{nB} \left[ \prod_{\{i,j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^H} |V_{ij}| \right] H^{|E_\tau^H|} \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) U_{ij}^{(1-\varepsilon)H}}.$$

Por outro lado, o potencial  $U_{ij}^{(1-\varepsilon)H}$  é não-negativo, de modo que:

$$\begin{aligned} & \sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) U_{ij}^{(1-\varepsilon)H} \geq \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) U_{ij}^{(1-\varepsilon)H} = \\ & = \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) (1-\varepsilon)H + \eta \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H \setminus E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) - \eta \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H \setminus E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \geq \\ & \geq \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) (1-\varepsilon)H + \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^H \setminus E_\tau^H} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \eta - |E_\tau \setminus E_\tau^H| \eta = \\ & = \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^\tau - \eta |E_\tau \setminus E_\tau^H|, \end{aligned} \quad (5.111)$$

onde  $V_{ij}^\tau$  é potencial em pares positivo (dependente de H) dado por:

$$V_{ij}^\tau = \begin{cases} (1 - \varepsilon)H & , \text{ se } \{i, j\} \in E_\tau^H \\ \eta & , \text{ se } \{i, j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^H. \end{cases} \quad (5.112)$$

Colocando (5.111) em (5.112), podemos escrever:

$$H^{|E_\tau^H|} = \left[ \frac{1}{\eta} \right]^{|E_\tau \setminus E_\tau^H|} \left[ \frac{1}{1 - \varepsilon} \right]^{|E_\tau^H|} \prod_{\{i, j\} \in E_\tau} V_{ij}^\tau,$$

e daí, temos:

$$\begin{aligned} w_\tau^H &\leq e^{nB} \left[ \prod_{\{i, j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^H} |V_{ij}| \right] \left[ \frac{e^\eta}{\eta} \right]^{|E_\tau \setminus E_\tau^H|} \left[ \frac{1}{1 - \varepsilon} \right]^{|E_\tau^H|} \times \\ &\times \prod_{\{i, j\} \in E_\tau} V_{ij}^\tau \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i, j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i, j\}) V_{ij}^\tau}. \end{aligned}$$

Agora, usando a Proposição 3.1, segue que:

$$\begin{aligned} &\prod_{\{i, j\} \in E_\tau} V_{ij}^\tau \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n, \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i, j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i, j\}) V_{ij}^\tau} = \prod_{\{i, j\} \in E_\tau} |e^{-V_{ij}^\tau} - 1| = \\ &= \prod_{\{i, j\} \in E_\tau^H} |e^{-U_{ij}^{(1-\varepsilon)H}} - 1| |e^{-\eta} - 1|^{|E_\tau \setminus E_\tau^H|} \leq \prod_{\{i, j\} \in E_\tau^H} |e^{-V_{ij}} - 1| |e^{-\eta} - 1|^{|E_\tau \setminus E_\tau^H|}, \end{aligned}$$

onde na última linha, usamos que  $U_{ij}^{(1-\varepsilon)H} < V_{ij}$  para todo  $H > 0$  e para todo  $\{i, j\} \in E_n$  tal que  $i \approx j$ . Deste modo, para  $H > H_0$ ,

$$\begin{aligned} w_\tau^H &\leq e^{nB} \left[ \prod_{\{i, j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^H} |V_{ij}| \right] \left[ \frac{e^\eta |e^{-\eta} - 1|}{\eta} \right]^{|E_\tau \setminus E_\tau^H|} \left[ \frac{1}{1 - \varepsilon} \right]^{|E_\tau^H|} \prod_{\{i, j\} \in E_\tau^H} |e^{-V_{ij}} - 1| = \\ &= e^{nB} \left[ \prod_{\{i, j\} \in E_\tau} \frac{(e^\eta - 1)}{\eta} |V_{ij}| \right] \prod_{\{i, j\} \in E_\tau^H} \frac{1}{1 - \varepsilon} |e^{-V_{ij}} - 1|. \end{aligned}$$

Portanto, uma vez que  $\eta$  e  $\varepsilon$  podem ser tomados tão pequenos quanto quisermos, temos:

$$w_\tau^H \leq e^{nB} \prod_{\{i, j\} \in E_\tau} F_{ij},$$

onde  $F_{ij}$  é a função definida em (5.108).  $\square$

**Lema 5.4.** Se  $V = \Phi^1 + \Phi^2$  é um potencial em pares algébrico do tipo Ruelle em  $[n]$ , de acordo com a Definição 5.3, com  $\Phi^1$  não-negativo e  $\Phi^2$  estável. Seja  $B_0$ , a constante de estabilidade associada a  $\Phi^2$ . Então, a seguinte desigualdade é válida:

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq e^{nB_0} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left[ |e^{-\Phi_{ij}^1} - 1| + |\Phi_{ij}^2| \right]. \quad (5.113)$$

*Demonstração.* Primeiramente, observe que, por definição,  $\Phi^2$  é um potencial limitado, de modo que, se para algum  $\{i, j\}$  temos que  $V_{ij} = +\infty$ , então  $\Phi_{ij}^1 = +\infty$ , enquanto  $\Phi_{ij}^2 < +\infty$ . Daí, definimos:

$$\Phi_{ij}^{1,H} = \begin{cases} H & , \text{ se } \Phi_{ij}^1 = +\infty \\ \Phi_{ij}^1 & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (5.114)$$

e

$$V_{ij}^H = \Phi_{ij}^{1,H} + \Phi_{ij}^2.$$

Então, pelo Teorema 3.2 e o Corolário 3.2, temos que:

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} (e^{-V_{ij}^H} - 1) \right| = \\ & = \lim_{H \rightarrow +\infty} \left| \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} (-V_{ij}^H) \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) V_{ij}^H} \right| \leq \\ & \leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} |V_{ij}^H| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) V_{ij}^H} \leq \\ & \leq \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \left[ |\Phi_{ij}^{1,H}| + |\Phi_{ij}^2| \right] \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) [\Phi_{ij}^{1,H} + \Phi_{ij}^2]} \leq \\ & \leq e^{nB_0} \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \left[ |\Phi_{ij}^{1,H}| + |\Phi_{ij}^2| \right] \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) \Phi_{ij}^{1,H}}, \end{aligned}$$

onde, na última linha, usamos a constante de estabilidade no fator  $e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^2}$ .

Agora, vamos definir, para uma árvore fixada  $\tau \in T_n$ , uma variável  $\sigma$  com valores no conjunto  $\{1, 2\}$  associada a cada elo de  $E_\tau$  dada por:

$$\Phi_{ij}^\sigma = \begin{cases} |\Phi_{ij}^{1,H}| & , \text{ se } \sigma = 1 \\ |\Phi_{ij}^2| & , \text{ se } \sigma = 2. \end{cases}$$

Seja  $\Sigma_\tau$  o conjunto de todas as funções  $\sigma : E_\tau \rightarrow \{1, 2\}$ , então, claramente:

$$\prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left[ |\Phi_{ij}^{1,H}| + |\Phi_{ij}^2| \right] = \sum_{\sigma \in \Sigma_\tau} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \Phi_{ij}^\sigma.$$

Então, podemos escrever

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq \\ & e^{nB_0} \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\sigma \in \Sigma_\tau} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \Phi_{ij}^\sigma \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H}} = \\ & = e^{nB_0} \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\sigma \in \Sigma_\tau} w_{\tau,\sigma}^H, \end{aligned} \quad (5.115)$$

onde

$$w_{\tau,\sigma}^H = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \Phi_{ij}^\sigma \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H}}.$$

Observe que, para cada árvore  $\tau \in T_n$  e para cada  $\sigma \in \Sigma_\tau$ , o conjunto de elos  $E_\tau$  é naturalmente particionado em dois conjuntos disjuntos  $E_\tau^1$  e  $E_\tau^2 = E_\tau \setminus E_\tau^1$ , onde

$$E_\tau^1 = \{\{i,j\} \in E_\tau : \sigma(\{i,j\}) = 1\}.$$

Em outras palavras,  $E_\tau^1$  é formado por aqueles elos  $\{i,j\}$  de  $\tau$  tais que  $\Phi_{ij}^\sigma = |\Phi_{ij}^{1,H}|$  e  $E_\tau \setminus E_\tau^1$  é formado por elos  $\{i,j\}$  de  $\tau$  tais que  $\Phi_{ij}^\sigma = |\Phi_{ij}^2|$ . Então,

$$w_{\tau,\sigma}^H = \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |\Phi_{ij}^{1,H}| \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} |\Phi_{ij}^2| \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H}}.$$

O potencial  $\Phi_{ij}^{1,H}$  é não-negativo, de modo que:

$$\begin{aligned} & \sum_{1 \leq i < j \leq n} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H} \geq \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H} = \\ & = \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H} + \eta \sum_{\{i,j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) - \eta \sum_{\{i,j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \geq \\ & \geq \sum_{\{i,j\} \in E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \Phi_{ij}^{1,H} + \sum_{\{i,j\} \in E_\tau \setminus E_\tau^1} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) \eta + |E_\tau^2| \eta = \\ & = \sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^\tau - |E_\tau^2| \eta, \end{aligned} \quad (5.116)$$



onde  $V_{ij}^\tau$  é o potencial em pares positivo (dependente de H) dado por:

$$V_{ij}^\tau = \begin{cases} \Phi_{ij}^{1,H} & , \text{ se } \{i, j\} \in E_\tau^1 \\ \eta & , \text{ se } \{i, j\} \in E_\tau^2. \end{cases} \quad (5.117)$$

Colocando (5.116) e (5.117), temos que:

$$w_{\tau,\sigma}^H \leq \left[ \frac{e^\eta}{\eta} \right]^{|E_\tau^2|} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} |\Phi_{ij}^2| \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} V_{ij}^\tau \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^\tau}.$$

Agora, usando a Proposição 3.1, obtemos:

$$\begin{aligned} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} V_{ij}^\tau \int d\mu_\tau(\mathbf{X}_n; \mathbf{t}_n) e^{-\sum_{\{i,j\} \in E_\tau} \mathbf{t}_n(\{i,j\}) V_{ij}^\tau} &= \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} |e^{-V_{ij}^\tau} - 1| = \\ &= \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |e^{-\Phi_{ij}^{1,H}} - 1| |e^{-\eta} - 1|^{|E_\tau^2|}. \end{aligned}$$

Deste modo, temos:

$$w_{\tau,\sigma}^H \leq \left[ \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} \frac{(e^\eta - 1)}{\eta} |\Phi_{ij}^2| \right] \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |e^{-\Phi_{ij}^{1,H}} - 1|.$$

Portanto, uma vez que  $\eta$  podem ser tomado tão pequeno quanto quisermos, segue que:

$$w_{\tau,\sigma}^H \leq \left[ \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} |\Phi_{ij}^2| \right] \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |e^{-\Phi_{ij}^{1,H}}|. \quad (5.118)$$

De (5.118) e (5.115), temos:

$$\begin{aligned} &\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} e^{-V_{ij}} - 1 \right| \leq \\ &\leq e^{nB_0} \lim_{H \rightarrow +\infty} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\sigma \in \Sigma_\tau} \left[ \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} |\Phi_{ij}^2| \right] \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |e^{-\Phi_{ij}^{1,H}} - 1| = \\ &e^{nB_0} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\sigma \in \Sigma_\tau} \left[ \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^2} |\Phi_{ij}^2| \right] \prod_{\{i,j\} \in E_\tau^1} |e^{-\Phi_{ij}^1} - 1| = \\ &= e^{nB_0} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_\tau} \left[ |\Phi_{ij}^2| + |e^{-\Phi_{ij}^{1,H}} - 1| \right]. \end{aligned}$$

□

*Prova do Teorema 5.3.* Sejam  $V(|\mathbf{x}|)$ , um potencial em pares do tipo Penrose de acordo com a Definição 5.2, e  $B$  sua constante de estabilidade. Então, para qualquer  $n \in \mathbb{N}$  e  $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \in \mathbb{R}^{dn}$ ,  $V_{ij} = \beta V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  com  $1 \leq i < j \leq n$ , é um potencial algébrico estável em  $[n]$  com constante de estabilidade dada por  $\beta B$ . Portanto, podemos usar a desigualdade (5.107) para obter uma cota do coeficiente de ordem  $n$  da série de Mayer,  $C_n(\beta, \Lambda)$ , da seguinte forma:

$$\begin{aligned} b_n(\beta, \Lambda) &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1] \right| \\ &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} e^{n\beta B} \sum_{\tau \in T_n} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau}} F_{\beta}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|), \end{aligned} \quad (5.119)$$

onde:

$$F_{\beta}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = \begin{cases} |e^{-\beta V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1|, & \text{se } V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = +\infty \\ \beta |V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)|, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

Seja  $a$  o raio hard-core do potencial  $V(|\mathbf{x}|)$ . Então, por (5.102), temos:

$$\int_{\mathbb{R}^d} F_{\beta}(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} = \int_{|\mathbf{x}| \leq a} 1 d\mathbf{x} + \beta \int_{|\mathbf{x}| > a} |V(|\mathbf{x}|)| d\mathbf{x} = C^*(\beta).$$

Agora, para qualquer árvore  $\tau \in T_n$ , temos que:

$$\int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau}} F_{\beta}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \leq |\Lambda| \left( \int_{\mathbb{R}^d} F_{\beta}(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x} \right)^{n-1} = |\Lambda| [C^*(\beta)]^{n-1}. \quad (5.120)$$

Substituindo (5.120) em (5.119), e lembrando que  $\sum_{\tau \in T_n} 1 = n^{n-2}$ , provamos (5.101).  $\square$

*Prova do Teorema 5.4.* Como antes, seja  $V(|\mathbf{x}|) = \Phi_1(|\mathbf{x}|) + \Phi_2(|\mathbf{x}|)$ , uma potencial em pares do tipo Ruelle, de acordo com a Definição 5.3 e denote por  $\tilde{B}$ , a constante de estabilidade de  $\Phi_2(|\mathbf{x}|)$ . Então, para todo  $n \in \mathbb{N}$  e  $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \in \mathbb{R}^{dn}$ ,  $V_{ij} = V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  com  $1 \leq i < j \leq n$  é um potencial algébrico do tipo Ruelle estável em  $[n]$ , tal que:

$$V_{ij} = \Phi_{ij}^1 + \Phi_{ij}^2 \quad \text{com} \quad \Phi_{ij}^1 = \beta \Phi_1(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad \text{e} \quad \Phi_{ij}^2 = \beta \Phi_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|).$$

Além disto,  $\Phi_2$  possui constante de estabilidade  $\beta\tilde{B}$ . Agora, podemos utilizar a desigualdade (5.113) para cotar o coeficiente de Mayer de ordem  $n$ , como segue:

$$\begin{aligned}
|b_n(\beta, \Lambda)| &\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in E_g} [e^{-\beta V(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1] \right| \\
&\leq \frac{1}{|\Lambda|} \frac{1}{n!} e^{n\beta\tilde{B}} \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau}} [ |e^{\beta\Phi_1(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1| + |\beta\Phi_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)| ]. \quad (5.121)
\end{aligned}$$

Relembrando (5.105) e procedendo de maneira análoga na prova do Teorema 5.3, temos que, para qualquer árvore  $\tau \in T_n$ :

$$\begin{aligned}
&\int_{\Lambda} d\mathbf{x}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{x}_n \prod_{\{i,j\} \in E_{\tau}} [ |e^{\beta\Phi_1(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)} - 1| + \beta|\Phi_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)| ] \\
&\leq |\Lambda| \left( \int_{\mathbb{R}^d} [ |e^{-\beta\Phi_1(|\mathbf{x}|)} + \beta|\Phi_2(|\mathbf{x}|)| ] d\mathbf{x} \right)^{n-1} = |\Lambda| [\tilde{C}(\beta)]^{n-1}. \quad (5.122)
\end{aligned}$$

Substituindo (5.122) em (5.121) e usando, novamente,  $\sum_{\tau \in T_n} 1 = n^{n-2}$ , mostramos a desigualdade (5.104).  $\square$

# Capítulo 6

## Apêndice

### 6.1 O que é Mecânica Estatística?

A *Mecânica Estatística* é um formalismo cujo objetivo é explicar as propriedades físicas de sistemas *macroscópicos* ou radiação com base no comportamento dinâmico de seus constituintes *microscópicos* (partículas elementares, átomos, moléculas, etc). Deste modo, a Mecânica Estatística considera um sistema físico macroscópico qualquer como um *sistema mecânico* composto por um enorme número de constituintes, e, conseqüentemente, o propósito deste formalismo se reduz ao estudo de sistemas mecânicos contendo uma quantidade gigantesca de graus de liberdade. Uma vez que conheçamos as leis que governam a dinâmica microscópica podemos, em princípio, descrever qualquer sistema físico com extraordinário grau de precisão.

No entanto, o número de constituintes em um sistema macroscópico típico é da ordem de  $10^{23}$  e, portanto, para especificarmos completamente o estado do sistema, precisaríamos determinar uma quantidade aproximadamente igual de soluções para todas as equações de movimento. Além disso, a resolução das equações de movimento para um tal sistema é tão complicada que nem mesmo os mais modernos computadores são capazes de processar tamanha quantidade de dados. Por outro lado, mesmo se fôssemos capazes de derivar explicitamente as equações de movimento de cada constituinte do sistema, não saberíamos como utilizar essa gama monstruosa de informação para descrever e explicar as propriedades macroscópicas do sistema.

Assim, à primeira vista, poderíamos esperar que aumentando-se o número de constituintes em um sistema, estaríamos elevando o grau de complexidade e obscuridade do sistema mecânico subjacente e que, portanto, seríamos incapazes de encontrar qualquer traço de regularidade no corpo macroscópico.

Paradoxalmente, a *Termodinâmica* prevê que conforme o número de constituintes de um sistema aumenta, alguns tipos de regularidade vêm à tona. Tais regularidades são leis estatísticas resultantes da presença do enorme número de partículas no sistema e que não podem ser, de maneira alguma, reduzidas à leis puramente mecânicas.

Algumas regularidades são meros efeitos aditivos das ações individuais de cada partícula, enquanto outras são paradigmas de *comportamentos emergentes*, não possuindo contrapartida nas propriedades dinâmicas individuais das partículas.

A análise e derivação dessas regularidades formam o cerne da Mecânica Estatística.

## 6.2 Descrição microscópica versus descrição macroscópica

Considere um sistema composto por uma grande número  $N$  de partículas pontuais todas com massa igual a  $m$  confinadas em um subconjunto compacto  $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$  (em geral, tomamos como  $\Lambda$  um cubo de lado  $L$  centrado na origem do sistema de coordenadas), cujo o volume denotaremos por  $|\Lambda|$ , e que se movimentam obedecendo às leis da Mecânica Clássica.

A posição e o momento da  $i$ -ésima partícula em  $\Lambda$  no tempo  $t$  são denotados, respectivamente, por  $\mathbf{q}_i(t) \equiv (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$  e  $\mathbf{p}_i(t) \equiv (p_{x_i}(t), p_{y_i}(t), p_{z_i}(t))$ .

Em princípio, as leis da Mecânica Clássica nos permitem conhecer a evolução temporal deste sistema, ou seja, podemos determinar  $\mathbf{q}(t) \equiv (\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t), \dots, \mathbf{q}_N(t))$  e  $\mathbf{p}(t) \equiv (\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t))$  para todo  $t \in \mathbb{R}$ , dada a posição  $\mathbf{q}(t_0)$  e o momento  $\mathbf{p}(t_0)$  de todas as partículas em algum instante particular  $t_0$ .

Mais especificamente, pode-se mostrar que, a evolução temporal do sistema é completamente descrita por uma função real que depende das posições e momentos das partículas chamada Hamiltoniano. No caso especial em que o sistema dado é isolado, o Hamiltoniano possui a seguinte expressão:

$$H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \equiv H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (6.1)$$

O termo  $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$  é chamado de energia cinética total do sistema enquanto  $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  é conhecido como energia potencial total do sistema. Observe que se as partículas estão na caixa, suas posições devem satisfazer a condição  $\mathbf{q}_i(t) \in \Lambda$  para  $i = 1, 2, \dots, N$  e para todo  $t \in \mathbb{R}$ , por outro lado, não temos

restrições sobre os momentos  $\mathbf{p}_i(t)$  (as partículas podem assumir velocidades arbitrariamente grandes). Observe também que, para sistemas isolados, o Hamiltoniano não depende explicitamente do tempo e portanto deve ser uma constante ao longo da evolução do sistema. De fato, não é difícil mostrar que nestas condições teremos:

$$H(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t)) = H(\mathbf{q}(0); \mathbf{p}(0)) = E, \quad (6.2)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema.

A dinâmica do sistema é governada pelas  $6N$  equações abaixo:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{e} \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (6.3)$$

onde  $\partial/\partial \mathbf{q}_i = (\partial/\partial x_i, \partial/\partial y_i, \partial/\partial z_i)$  e  $\partial/\partial \mathbf{p}_i = (\partial/\partial p_{x_i}, \partial/\partial p_{y_i}, \partial/\partial p_{z_i})$ . As equações acima são conhecidas como *equações canônicas de Hamilton*.

Sob circunstâncias muito gerais, pode-se mostrar que estas equações apresentam uma única solução  $\mathbf{q}_i(t)$  e  $\mathbf{p}_i(t)$  para todo  $i = 1, 2, \dots, N$  desde que sejam especificados  $\mathbf{q}(t_0) = (\mathbf{q}_1(t_0), \mathbf{q}_2(t_0), \dots, \mathbf{q}_N(t_0))$  e  $\mathbf{p}(t) = (\mathbf{p}_1(t_0), \mathbf{p}_2(t_0), \dots, \mathbf{p}_N(t_0))$  em algum instante particular  $t_0$ .

Assim, teoricamente, poderíamos obter uma descrição completa do sistema. No caso de sistemas macroscópicos, tipicamente, o número de partículas é da ordem de  $N \approx 10^{23}$ . Suponha que queiramos resolver as Equações (6.3). Conforme mencionado anteriormente, devemos especificar em dado instante de tempo,  $t = 0$ , por exemplo,  $6 \times 10^{23}$  números, a saber,  $\mathbf{q}(0)$  e  $\mathbf{p}(0)$ . Neste momento, esbarremos em severas restrições tanto computacionais como práticas. As dificuldades práticas são advindas do fato que medidas reais possuem precisão finita, em contrapartida, a quantidade de informação requerida para especificar as condições iniciais do sistema é essencialmente infinita (a posição de cada partícula deve ser encontrada com precisão infinita e deve ser determinada simultaneamente para todas as partículas do sistema estudado).

Mesmo se nos contentarmos com uma precisão quádrupla<sup>1</sup>, um pequeno cálculo nos mostra que a quantidade de informação necessária para especificar o estado inicial seria da ordem de  $10^{17}$  Gbytes. De fato, basta notar que tal precisão demandaria em torno de  $128 \text{ bytes} = 2^7 \approx 10^2 \text{ bytes}$  para armazenar cada número real. Atualmente, o mais poderoso supercomputador possui aproximadamente  $10^5$  Gbytes de memória<sup>2</sup>. Ou seja, precisaríamos de  $10^{12}$  supercomputadores

<sup>1</sup>Veja [https://en.wikipedia.org/wiki/Quadruple-precision\\_floating-point\\_format](https://en.wikipedia.org/wiki/Quadruple-precision_floating-point_format)

<sup>2</sup>Veja mais em <http://www.lanl.gov/roadrunner/>

deste tipo apenas para armazenar a condição inicial do sistema! Isto sem levar em conta os cálculos necessários para a resolução das equações em (6.3). Desnecessário dizer que tal abordagem para estes sistemas é impraticável. Além disto, mesmo se fosse possível determinar as soluções de (6.3), não conseguiríamos interpretar esta quantidade monstruosa de informação em termos das propriedades macroscópicas (mensuráveis) do sistema. Devemos, então, estabelecer um método alternativo para o estudo de sistemas compostos por um grande número de constituintes. Tal abordagem é baseada no seguinte fato experimental:

Todo sistema submetido, durante um intervalo de tempo suficientemente longo, a um conjunto de condições externas fixadas atingirá uma condição em que algumas poucas variáveis macroscópicas, independentes do tempo, (chamadas *variáveis de estado*) caracterizam o sistema. Em tal condição, dizemos que o sistema está em *equilíbrio termodinâmico*, ou simplesmente, *equilíbrio*.

A Termodinâmica nos mostra que as variáveis macroscópicas de um sistema são manifestações do efeito médio de algumas propriedades microscópicas, por exemplo, a pressão em um gás está relacionada com a média temporal das transferências de impulso entre as partículas constituintes e o recipiente. Assim, poderíamos esperar que se seguíssemos a evolução de um grande número de sistemas semelhantes, todos sujeitos às mesmas condições externas, mas partindo de estados microscópicos iniciais diferentes, estes sistemas teriam essencialmente as mesmas características macroscópicas (temperatura, pressão, etc) na condição de equilíbrio, mesmo se a evolução microscópica detalhada de cada sistema no tempo fosse muito diferente. Isto sugere que as variáveis macroscópicas para um sistema em equilíbrio são extremamente insensíveis quanto à condição inicial e dinâmica microscópica e que acompanhar todos os detalhes microscópicos é completamente inútil e desnecessário.

A natureza geral do procedimento da Mecânica Estatística para o tratamento de sistemas complicados consiste em abandonar a tentativa de seguir mudanças precisas no estado que ocorreriam em sistema particular, e estudar em vez disto o comportamento de uma coleção ou *ensemble de sistemas* de estrutura similar ao sistema de interesse real, distribuídos sobre uma gama de diferentes estados precisos. A partir do conhecimento do *comportamento médio* dos sistemas no *ensemble representativo*, apropriadamente escolhido de modo a corresponder ao conhecimento parcial que temos do estado inicial do sistema de interesse, podemos então fazer predições quanto o que podemos esperar na média para este sistema

particular.

### 6.3 Espaço de fase e ensembles

O estado microscópico ou *microestado* do sistema é uma especificação do conjunto completo de posições e momentos do sistema em um dado instante de tempo.

Deste modo, o microestado de um sistema composto por  $N$  partículas em um instante de tempo  $t$  é completamente caracterizado quando especificamos a  $6N$ -upla:

$$(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t)) = (\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t), \dots, \mathbf{q}_N(t); \mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)),$$

onde  $\mathbf{q}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$  e  $\mathbf{p}_i(t) = (p_{x_i}(t), p_{y_i}(t), p_{z_i}(t))$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$ .

Observe que a  $6N$ -upla  $(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t))$  pode ser geometricamente interpretada com um ponto no espaço cartesiano  $6N$ -dimensional cujos eixos coordenados correspondem a  $3N$  coordenadas  $\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$  e a  $3N$  momentos  $\mathbf{p}_i = (p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$ . O espaço  $6N$ -dimensional, assim construído, é denominado *espaço de fase* do sistema.

Conseqüentemente, a evolução temporal do sistema pode ser representada pela trajetória do ponto  $(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t))$  no espaço de fase cuja dinâmica é governada pelas Equações (6.3) com a condição adicional  $\mathbf{q}_i(t) \in \Lambda$  para todo  $i = 1, 2, \dots, N$  e  $t \in \mathbb{R}$ .

Adicionalmente, se o sistema considerado for isolado, sabemos de (6.2) que:

$$H(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t)) = H(\mathbf{q}(0); \mathbf{p}(0)) = E, \quad (6.4)$$

mas esta condição define uma hiperfície de dimensão  $6N - 1$  no espaço de fase, na qual a trajetória deve permanecer.

Estamos, agora, em condições de fornecer uma definição menos informal de ensemble.

Um *ensemble* é uma idealização consistindo em um grande número de cópias virtuais (às vezes, infinitas) do sistema, todas consideradas ao mesmo tempo, cada uma das quais representando um possível microestado em que o sistema real pode ser encontrado .



Note que o conceito de ensemble é completamente análogo ao processo de medida usual no laboratório, em que um dado experimento é repetidamente realizado sob as mesmas condições macroscópicas, sendo a incapacidade de controlar os detalhes microscópicos durante o processo refletida em nosso conhecimento parcial do sistema original.

Além disto, devido à natureza intrínseca de nossos aparatos de medida, somos incapazes de distinguir entre microestados “vizinhos”, associando a todos estes microestados um único *microestado representante*.

Lembrando que cada microestado pode ser associado a exatamente um ponto do espaço de fase, a representação geométrica de um ensemble é uma “nuvem” de pontos no espaço  $\Gamma$ . A medida que, o número de elementos  $\mathcal{N}$  do ensemble aumenta, é razoável supor que a distância média entre dois pontos quaisquer nesta “nuvem” decresce e no limite em que  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ , a distribuição discreta de pontos na “nuvem” será indistinguível de uma contínua. Portanto, podemos descrever um ensemble formado por um número suficientemente grande elementos por uma função contínua  $\mu^*(\mathbf{r}; \mathbf{p})$  definida por:

$$\mathcal{N} = \iint_{\Gamma} \mu^*(\mathbf{q}; \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (6.5)$$

onde  $d\mathbf{q} = dq_1 dq_2 \cdots dq_N$ ;  $d\mathbf{p} = dp_1 dp_2 \cdots dp_N$  e  $\mathcal{N}$  é o número de elementos no ensemble. Observe que acima, a integração é ao longo de todo o espaço de fase  $\Gamma$ .

No entanto, será mais conveniente trabalhar com a função definida por:

$$\mu(\mathbf{q}; \mathbf{p}) = \frac{\mu^*(\mathbf{q}; \mathbf{p})}{\mathcal{N}},$$

que por (6.5) satisfaz:

$$1 = \iint_{\Gamma} \mu(\mathbf{q}; \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (6.6)$$

Observe que, a quantidade  $\mu(\mathbf{q}; \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}$  pode ser interpretada como a probabilidade de se encontrar um sistema no ensemble em um microestado contido no volume  $d\mathbf{q} d\mathbf{p}$  em torno do ponto  $(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \in \Gamma$ . Assim,  $\mu(\mathbf{q}; \mathbf{p})$  representa a *densidade de probabilidade* da distribuição de microestados no ensemble.

Com o conhecimento da dependência real de  $\mu(\mathbf{q}; \mathbf{p})$  com  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{p}$ , é possível calcular qualquer tipo de média, sobre todos os elementos do ensemble, para qualquer função que depende das coordenadas e momentos do sistema. Por exemplo, se considerarmos a quantidade macroscópica  $F$  que caracteriza os elementos do ensemble, descrita em termos microscópicos por  $f(\mathbf{q}; \mathbf{p})$ , o seu *valor médio de  $f$  sobre o ensemble* seria dado por

$$\langle f \rangle_{\text{ensemble}} \equiv \iint_{\Gamma} f(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \mu(\mathbf{q}; \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (6.7)$$

Todo este formalismo será inútil, a menos que, possamos mostrar que  $\langle f \rangle_{\text{ensemble}}$ , a média sobre o ensemble, concorda com o valor da grandeza macroscópica  $F$ . Por outro lado, experimentos reais são realizados em um único sistema em que todos os movimentos microscópicos detalhados estão presentes. Medidas durante a experimentação levam uma quantidade finita de tempo, que é comparativamente muito maior que o período típico de movimento das partículas presentes no sistema, de maneira que o medimos no laboratório é, presumivelmente, um média temporal,  $\langle f \rangle_{\text{temporal}}$ , da grandeza macroscópica  $F$  correspondente. Assim,

$$F = \langle f \rangle_{\text{temporal}} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathbf{q}(t); \mathbf{p}(t)) dt. \quad (6.8)$$

Portanto, toda a estrutura da Mecânica Estatística é baseada na seguinte hipótese fundamental:

$$\langle f \rangle_{\text{ensemble}} = F = \langle f \rangle_{\text{temporal}}. \quad (6.9)$$

Por razões históricas, a hipótese (6.9) é conhecida como *Hipótese Ergódica*. A razão para tal termo, se deve a corrente de pensamento, vigente no final do século XIX, que sustentava que (6.9) seria válida apenas para sistemas cujo o ponto representativo no espaço de fase (representando a evolução microscópica do sistema) visitasse todos os microestados consistentes com as condições macroscópicas do sistemas real (microestados acessíveis ao sistema real) durante o tempo de medição de uma propriedade macroscópica. Claramente, esta condição nunca é satisfeita para sistemas com um número muito grande de constituintes. De fato, em 1913, esta impossibilidade foi provada, independentemente, por Rosenthal e Plancherel. Posteriormente, Khinchin [4] e Landau [36], mostraram através de argumentos físicos que a ergodicidade não é necessária para validade da Mecânica Estatística em sistemas contendo um grande número de partículas. Logo, a hipótese (6.9) é verdadeira para todo caso de interesse, tipicamente, um sistema macroscópico. Considerações históricas e uma breve discussão sobre o assunto podem ser encontrados em [39].

## 6.4 Ensembles Termodinâmicos

Vimos na seções anteriores que, a Mecânica Estatística descreve os sistemas macroscópicos a partir de valores médios de grandezas microscópicas obtidos por meio da função densidade  $\mu(\mathbf{q}; \mathbf{p})$ . Assim, nosso problema se reduz a especificar a estrutura desta função para sistema considerado, ou equivalentemente, o ensemble descrito pela função densidade. Trataremos, apenas, os três tipos principais de ensembles investigados em Mecânica Estatística, que são: *Ensemble Microcanônico*, *Ensemble Canônico* e *Ensemble Grande Canônico*.

### 6.4.1 Ensemble Microcanônico

O Ensemble Microcanônico é usado para descrever sistemas perfeitamente isolados. Assim, considere um sistema formado por partículas idênticas de mesma massa  $m$  confinadas em uma caixa  $\Lambda$  perfeitamente isolante, de forma que não há troca de energia e nem de partículas com o exterior. Deste modo, o sistema pode ser descrito pelas seguintes variáveis macroscópicas: energia  $E$ , volume  $|\Lambda|$  e número de partículas  $N$ , que são mantidas fixadas.

Portanto, é natural, definir o conjunto de todos os microestados acessíveis ao sistema,  $\Gamma_{\text{Micro}}$ , como o conjunto de pontos no espaço de fase com energia entre  $E$  e  $E + \Delta E$  ( $\Delta E$  pode ser pensado como o erro que cometemos na medida da energia), ou seja:

$$\Gamma_{\text{Micro}} \equiv \Gamma_{\text{Micro}}(E, N, \Lambda) = \{(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \in \Gamma : E \leq H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \leq E + \Delta E, \quad \mathbf{q}_i \in \Lambda, \quad \forall i = 1, 2, \dots, N\}. \quad (6.10)$$

A medida de probabilidade é escolhida de maneira de todo microestado permitido ao sistema seja igualmente provável, isto é, não existe nenhuma razão para atribuir diferentes probabilidades a microestados diferentes. Esta hipótese é conhecida como *postulado de igual probabilidade a priori*. Portanto,

$$\mu_{\text{Micro}}(\mathbf{q}; \mathbf{p}) = \begin{cases} [\Omega(E, N, \Lambda)]^{-1}, & \text{se } (\mathbf{q}; \mathbf{p}) \in \Gamma_{\text{Micro}} \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (6.11)$$

onde:

$$\Omega(E, N, \Lambda) = \int_{\Gamma_{\text{Micro}}} d\mathbf{q} d\mathbf{p},$$

é o volume no espaço  $\Gamma$  ocupado pelo conjunto de microestados permitidos ao sistema,  $\Gamma_{\text{Micro}}$ . A quantidade  $\Omega(E, N, \Lambda)$  é chamada de *função de partição* do Ensemble Microcanônico.

Agora, estabeleceremos a conexão entre a mecânica do Ensemble Microcânico e a Termodinâmica dos sistemas constituintes. Para tanto, observe que existe uma relação direta entre os vários microestados acessíveis ao sistema e as várias localizações no espaço de fase. O volume  $\Omega(E, N, \Lambda)$  (o conjunto de todos os microestados permitidos ao sistema) é, portanto, uma medida direta da quantidade de microestados  $\mathcal{W}$  acessíveis ao sistema. Para determinar a correspondência numérica entre  $\Omega(E, N, \Lambda)$  e  $\mathcal{W}$ , precisaremos descobrir *volume fundamental*  $\Omega_0$  que pode ser tratado como “equivalente a um único microestado”. Feito isto, a Termodinâmica do sistema seguiria da através da função *entropia* definida por:

$$S(E, N, \Lambda) = k \ln \left[ \frac{\Omega(E, N, \Lambda)}{\Omega_0} \right], \quad (6.12)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann. Assim, o problema básico consiste em determinar  $\Omega_0$ . Observe que através de considerações dimensionais,  $\Omega_0$  deve ser da natureza de um “momento angular elevado a  $3N$ ” (lembre-se que a entropia é uma grandeza adimensional). Classicamente, poderíamos pensar que o volume fundamental reflete a imprecisão de nossos instrumentos de medida, e teoricamente, poderia ser tornado cada vez menor, melhorando a precisão destes. Surpreendentemente, pode-se mostrar que mesmo se atingíssemos a precisão infinita de nossos instrumentos, o volume fundamental não seria nulo! De fato, o volume fundamental assume o valor  $\Omega_0 = N!h^{3N}$ , onde  $h$  é a constante de Planck.

Observe que este é um forte indício da natureza quântica do sistema de partículas (além, obviamente da presença da constante de Planck), ou seja, dizer que o volume fundamental *não* pode ser tornado arbitrariamente pequeno significa que não podemos medir, mesmo em princípio, simultaneamente a posição e momento de uma partícula, que nada mais é, que o conhecido *princípio da incerteza de Heisenberg*! Uma outra característica não-clássica se deve à presença na expressão do volume microscópico  $\Omega_0$  do fator  $N!$ , que historicamente, foi introduzido para resolver o *paradoxo de Gibbs*, vide [46], tendo como consequência conceitual, o fato que partículas clássicas idênticas *também* devem ser tratadas como *indistinguíveis*. Portanto, na descrição de um sistema composto por partículas clássicas, nem mesmo teoricamente, seria possível atribuir índices a cada partícula presente no sistema, uma vez que não podemos diferenciá-las.

Agora, voltemos à Equação (6.12). Note que, devido ao *postulado de igual probabilidade a priori* podemos interpretar  $\mathcal{W} = \frac{\Omega(E, N, \Lambda)}{\Omega_0}$  (o número de microestados possíveis) como medida de imprecisão do nosso conhecimento ou a medida da desordem de um sistema.

Assim, podemos utilizar a expressão (6.12) para darmos uma interpretação probabilística da 2ª Lei da Termodinâmica. Sabemos que a entropia de sistema

isolado atinge o seu valor máximo no estado de equilíbrio. Consequentemente, o estado de equilíbrio de um sistema macroscópico com parâmetros termodinâmicos fixados será a configuração macroscópica que maximiza  $\Omega(E, N, \Lambda)$ , ou seja, aquela correspondente ao maior número de microestados.

É interessante, também observar que a Definição 6.12 satisfaz todas as requeridas propriedades termodinâmicas de entropia. O leitor é encorajado a consultar [46], para detalhes adicionais.

## 6.4.2 Ensemble Canônico

O Ensemble Canônico descreve sistemas que não isolados mas estão em equilíbrio térmico com um sistema maior (chamado *reservatório térmico*), por exemplo, um gás mantido em uma caixa cuja paredes conduzem calor que, por sua vez, está totalmente imerso em uma caixa muito maior contendo um gás mantido à temperatura constante  $T$ . Portanto, o sistema contém um número fixado  $N$  de partículas idênticas confinadas em uma caixa  $\Lambda$ , com temperatura constante no valor  $T$ , no entanto, a energia não é mais fixada, uma vez que as paredes permitem a transferência de calor entre a caixa e o reservatório térmico. Passemos, agora, a especificação do Ensemble Canônico de um sistema.

Iremos denotar o espaço de configurações (conjunto de todos os microestados possíveis) do ensemble como:

$$\Gamma_{\text{Can}} \equiv \Gamma_{\text{Can}}(\beta, N, \Lambda),$$

onde  $\beta = (kT)^{-1}$  e  $k$  é novamente a constante de Boltzmann.

A medida de probabilidade para o Ensemble Canônico é dada por:

$$d\mu_{\text{Can}}(\mathbf{q}; \mathbf{p}) = \frac{1}{\Upsilon(\beta, N, \Lambda)} \frac{e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})}}{N! h^{3N}} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (6.13)$$

onde  $h$  é, como antes, a constante de Planck e  $\Upsilon(\beta, N, \Lambda)$  é a *função de partição* do Ensemble Canônico definida como:

$$\Upsilon(\beta, N, \Lambda) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_{\text{Can}}} e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (6.14)$$

aqui,  $H(\mathbf{q}; \mathbf{p})$  é dado por (6.1).

A Termodinâmica do sistema é obtida via a função *energia livre de Helmholtz*,  $F(\beta, N, \Lambda)$ , definida por:

$$F(\beta, N, \Lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln \Upsilon(\beta, N, \Lambda). \quad (6.15)$$

Podemos integrar o lado direito da (6.14) com relação aos momentos das partículas para obter:

$$\begin{aligned}
\Upsilon(\beta, N, \Lambda) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma_{\text{Can}}} e^{-\beta H(\mathbf{q};\mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N \prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}} d\mathbf{p}_1 \cdots \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m}} d\mathbf{p}_N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p} \right]^N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \\
&\frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{x^2}{2m}} dx \right]^{3N} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \\
&\frac{[(2m\pi/\beta h^2)^{3/2}]^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}. \tag{6.16}
\end{aligned}$$

A constante acima  $\int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}$  é conhecida como função de partição “configuracional” do sistema. Em geral, é muito difícil calcular explicitamente a parte configuracional da função de partição para gases reais. No entanto, para gases ideais, o cálculo é direto, (neste caso,  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = 0$ ). Consequentemente, a função de partição no Ensemble Canônico de um gás ideal é dada por:

$$\Upsilon(\beta, N, \Lambda)^{\text{gás ideal}} = \frac{|\Lambda|^N}{N!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3N/2}. \tag{6.17}$$

Daí, de (6.17) em (6.15), obtemos:

$$F(\beta, N, \Lambda)^{\text{gás ideal}} = -kT \ln \Upsilon(\beta, N, \Lambda) = -kTN \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{|\Lambda|}{N} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}, \tag{6.18}$$

em que usamos a aproximação de Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , para  $N$  muito grande.

A partir da energia livre podemos calcular qualquer quantidade termodinâmica. Por exemplo,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT,$$

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\},$$

$$E = F + TS = \frac{3}{2}NkT,$$

onde  $V$ , acima, representa o volume de  $\Lambda$ . Note também que  $E$ , nas equações acima, significa a energia média do sistema. Isto sugere que a energia  $E = \langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle$  pode ser calculada diretamente por:

$$E = \langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle = [\Upsilon(\beta, N, \Lambda)]^{-1} \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{3}{2}NkT, \quad (6.19)$$

onde, neste caso,  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ . Assim,  $\frac{3}{2}kT$  é a energia média por partícula no Ensemble Canônico, que é um caso particular do *teorema do equipartição da energia*.

Um sistema no Ensemble Canônico pode, em princípio, possuir microestados em todos valores de energia. Vamos checar as flutuações de energia no Ensemble Canônico. Isto pode ser feito calculando-se o desvio padrão da grandeza  $f$  definido por

$$\sigma_f = \frac{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}. \quad (6.20)$$

Para tanto, escrevemos a energia média no Ensemble Canônico (6.19) como:

$$E = \langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle = \frac{\int H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}. \quad (6.21)$$

Diferenciando ambos os lados de (6.21) com relação à  $\beta$ , temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \beta} &= - \frac{\int H^2(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\left( \int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \right)^2} \\ &+ \frac{\int H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \int H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\left( \int e^{\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \right)^2} \\ &= \left[ \frac{\int H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \right]^2 - \frac{\int H^2(\mathbf{q}; \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta H(\mathbf{q}; \mathbf{p})} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}. \end{aligned}$$

Daí, segue que:

$$\langle H^2(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle - \langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle^2 = - \frac{\partial E}{\partial \beta} = - \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Sabemos da Termodinâmica que  $\frac{\partial E}{\partial T} = C_V$ , onde  $C_V$  é a capacidade de calor à volume constante. Em geral, temos  $C_V \propto N$  e também  $E \propto N$ , por exemplo, para

o gás ideal  $C_V = \frac{3}{2}kN$  e  $E = \frac{3}{2}kTN$ . Portanto,

$$\frac{\sqrt{\langle H^2(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle - \langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle^2}}{\langle H(\mathbf{q}; \mathbf{p}) \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 \frac{\partial E}{\partial T}}}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1.$$

Deste modo, as flutuações de energia no Ensemble Canônico são macroscopicamente pequenas. Isto significa que neste ensemble é altamente provável se encontrar o sistema em microestados com energia igual à energia média  $E = \langle H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle$ . Então, o Ensemble Canônico é “aproximadamente” um Ensemble Microcanônico pois apesar da energia não estar fixada, ela pode flutuar em torno do valor médio com flutuações relativas da ordem de  $N^{-1/2} \approx 10^{-11}$  para sistemas macroscópicos.

### 6.4.3 Ensemble Grande Canônico

O Ensemble Microcanônico descreve sistemas com isolados com número de partículas  $N$ , volume  $|\Lambda|$  e energia fixados, enquanto o Ensemble Canônico trata de sistemas com um número fixo  $N$  de partículas, um volume  $|\Lambda|$  constante, mas com energia  $E$  variável. Uma vez que é muito difícil construir sistemas perfeitamente isolados, o Ensemble Canônico nos parece descrever sistemas mais próximos de nossa realidade. No entanto, mesmo neste ensemble nos confrontamos com uma condição extremamente restritiva, a saber, o número de partículas do sistema é conhecido e mantido fixado no valor  $N$ , que também é uma situação muito difícil de se reproduzir experimentalmente. Geralmente, lidamos com sistemas em que tanto a energia como o número de partículas não são conhecidos exatamente. Definiremos, agora, um ensemble que nos permite estudar sistemas que podem trocar energia e partículas com o exterior. Os parâmetros termodinâmicos fixados para tal sistema são o volume  $\Lambda$ , temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ . Daí, o espaço de todos os microestados possíveis no Ensemble Grande Canônico é definido por

$$\Gamma_{\text{Grand}} = \bigcup_{N \geq 0} \Gamma_{\text{Can}}(N),$$

onde  $\Gamma_{\text{Can}}(N)$  é o conjunto de todos os microestados possíveis no Ensemble Canônico com  $N$  partículas presentes. Observe que  $\Gamma_{\text{Can}}(0)$  é o único microestado em que nenhuma partícula está presente no volume  $\Lambda$ . A medida de probabilidade no Ensemble Grande Canônico é dada por:

$$d\mu_{\text{Grand}}(\mathbf{q}_N; \mathbf{p}_N) = \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \mu)} \frac{e^{N\beta\mu}}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(\mathbf{q}_N; \mathbf{p}_N)} d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_N. \quad (6.22)$$



Assim,  $d\mu_{\text{Grand}}(\mathbf{q}_N; \mathbf{p}_N)$  é a probabilidade de se encontrar o sistema em um microestado com exatamente  $N$  partículas, com posições e momentos de um pequeno “volume”  $d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_N$  centrado no ponto  $(\mathbf{q}_N; \mathbf{p}_N)$  do espaço de fase  $\Gamma_{\text{Can}}(N)$ . Conhecemos que:

$$d\mu(\Gamma_{\text{Can}}(0)) = \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \mu)},$$

é a probabilidade de se encontrar o sistema em um microestado em que nenhuma partículas está presente em  $\Lambda$ .

A função de partição no Ensemble Grande Canônico é definida por

$$\Xi(\beta, \Lambda, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta H(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)}, \quad (6.23)$$

em que  $z = e^{\beta\mu}$  é chamado de “atividade” ou “fugacidade” e novamente  $\beta = (kT)^{-1}$ . Como feito anteriormente, podemos integrar (6.23) com relação aos momentos para obter:

$$\Xi(\beta, \Lambda, \mu) = \Xi(\beta, \Lambda, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}, \quad (6.24)$$

com

$$\lambda = e^{\beta\mu} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}.$$

O parâmetro é conhecido como “atividade configuracional” do sistema (ou simplesmente, “atividade” quando ficar claro diante do contexto). A termodinâmica do sistema é obtida via a expressão:

$$\beta P(\beta, \Lambda, \lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda), \quad (6.25)$$

onde a função  $P(\beta, \Lambda, \lambda)$  é identificada com a *pressão termodinâmica* do sistema. Outra quantidade de interesse do sistema é *densidade média* do sistema, obtida através do *número médio* de partículas no sistema  $\langle N \rangle$  dado por:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N \lambda^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda). \quad (6.26)$$

Deste modo, a densidade média  $\rho(\beta, \Lambda, \lambda) = \langle N \rangle / |\Lambda|$ , temos:

$$\rho(\beta, \Lambda, \lambda) = \frac{1}{|\Lambda|} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda). \quad (6.27)$$

Vamos agora considerar o gás ideal no Ensemble Grande Canônico. Neste caso, é muito simples calcular a função de partição do Ensemble Grande Canônico pois  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = 0$  e assim segue de (6.24) que:

$$\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)^{gás\ ideal} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\lambda|\Lambda|)^N}{N!} = e^{\lambda|\Lambda|}. \quad (6.28)$$

Usando (6.25) e (6.27), temos:

$$\beta P^{gás\ ideal} = \lambda,$$

$$\rho^{gás\ ideal} = \lambda.$$

Portanto, para um gás ideal temos:

$$\beta P^{gás\ ideal} = \rho^{gás\ ideal},$$

que é a equação de estado de um gás ideal.

Notemos que a Termodinâmica nos ensina que a pressão  $P(\beta, \Lambda, \lambda)$  e a densidade  $\rho(\beta, \Lambda, \lambda)$  de sistema macroscópico são grandezas *intensivas*, ou seja, elas não dependem do volume  $\Lambda$  do sistema estudado. Portanto, poderíamos esperar que a dependência do volume em (6.25) e (6.27) deve ser apenas residual. Deste modo, tomando-se valores cada maiores de volume  $|\Lambda|$ , mas mantendo-se fixados os valores do potencial químico  $\mu$  e a temperatura (ou equivalentemente, mantendo-se  $\beta$  constante), as variáveis intensivas do sistema, espera-se que os valores da pressão e densidade não variem de modo apreciável. Os valores de volume usados em Termodinâmica são macroscópicos, portanto, são muito grandes. Podemos pensar em tomar valores de volume  $|\Lambda|$  arbitrariamente grandes (que é formalização daquilo que entendemos como “macroscopicamente” grande) e definir:

$$\beta P(\beta, \lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda), \quad (6.29)$$

e

$$\rho(\beta, \lambda) = \lim_{|\Lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\beta, \Lambda, \lambda). \quad (6.30)$$

Os limites acima em que  $|\Lambda| \rightarrow \infty$  são chamados de *limites termodinâmicos* do Ensemble Grande Canônico. Note que existem diversas maneiras de fazer o volume tender ao infinito, mas que não reproduzem comportamentos termodinâmicos. Pense, por exemplo, em fazer uma dimensão de  $\Lambda$  tender ao infinito enquanto as demais são mantidas fixadas. Claramente, o volume tenderá a infinito, porém o sistema não irá apresentar o comportamento termodinâmico esperado ( $\Lambda$  que será um cilindro infinito). Portanto no limite termodinâmico, vamos

requerer que *todas* as dimensões de  $\Lambda$  tendam a infinito de uma maneira uniforme (apresentem a mesma taxa de crescimento), ou seja, nenhuma dimensão é privilegiada em detrimento das demais, no cálculo do volume, vide [19].

Observe que em (6.29) e (6.30), podemos, a princípio, expressar a atividade do sistema  $\lambda$  como função da densidade  $\rho$  e  $\beta$ . De modo que, a pressão  $P$  pode ser reescrita como uma função da densidade e do inverso da temperatura, que é conhecida como a *equação de estado* do sistema.

Podemos também tomar limites termodinâmicos nos Ensembles Microcânico e Canônico, para tanto, fixamos a densidade  $\rho = N/|\Lambda|$  e fazemos  $N \rightarrow \infty$  e  $|\Lambda| \rightarrow \infty$  de forma a manter  $\rho$  constante. E definimos, no Ensemble Microcanônico:

$$S(E, \rho) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty; |\Lambda| \rightarrow \infty \\ \rho = N/|\Lambda|; E/|\Lambda| \text{ constantes}}} \frac{1}{|\Lambda|} k \ln \Omega(E, N, \Lambda). \quad (6.31)$$

No Ensemble Canônico, consideramos:

$$F(\beta, \rho) = - \lim_{\substack{N \rightarrow \infty; |\Lambda| \rightarrow \infty \\ \rho = N/|\Lambda| \text{ constante}}} \frac{1}{|\Lambda|} kT \ln \Upsilon(\beta, N, \Lambda). \quad (6.32)$$

Teoricamente, os três ensembles são equivalentes apenas no limite termodinâmico, quando os efeitos de fronteira são eliminados. Assim, as equações da Termodinâmica são recuperadas exatamente no limite termodinâmico.

Os problemas matemáticos típicos da Mecânica Estatística são mostrar a existência dos limites (6.29), (6.31) e (6.32) e que eles produzem a mesma Termodinâmica.

#### 6.4.4 Condições sobre energia potencial

Nossa discussão adiante, será restrita ao Ensemble Grande Canônico. Lembre-se que, a função de partição no Ensemble Grande Canônico, Equação (6.24), é dada por:

$$\Xi(\beta, N, \Lambda) = 1 + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}.$$

A energia potencial  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  é uma função  $U : \mathbb{R}^{3N} \rightarrow (\mathbb{R} \cup +\infty)$  e que assumimos possuir a seguinte forma:

$$U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N \Phi_e(\mathbf{q}_i), \quad (6.33)$$

onde  $V(\mathbf{q}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow (\mathbb{R} \cup +\infty)$ , é uma função simétrica, ou seja,  $V(\mathbf{q}) = V(-\mathbf{q})$  e  $\Phi_e(\mathbf{q}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow (\mathbb{R} \cup +\infty)$ . Fisicamente, isto significa que restringiremos nossa

atenção ao caso de partículas interagindo via um *potencial em pares*  $V$  mais um potencial externo  $\Phi_e$ . A interação  $\sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$  é “interna” no sentido de que depende apenas das posições relativas das partículas no sistema e a interação  $\sum_{i=1}^N \Phi_e(\mathbf{q}_i)$ , uma vez que, depende das posições absolutas das partículas, pode ser interpretada como a influência do mundo “externo” na  $i$ -ésima partícula de  $\Lambda$ . A escolha de  $\Phi_e$  é, de certo modo, arbitrária no sentido que ela é dependente das condições que supomos fora de  $\Lambda$ . Uma dada escolha de  $\Phi_e$  é chamada de *condições de contorno*. Qualquer condição de contorno deveria ser equivalente no limite termodinâmico, em que as condições de contorno desaparecem. Em particular, espera-se que a pressão seja independente da escolha da condição de contorno. Em sistemas de partículas contínuas, a análise do efeito das condições de contorno no limite termodinâmico é muito difícil. Assim, salvo menção em contrário, faremos a escolha  $\Phi_e = 0$ , ou seja, nenhuma influência do exterior na partículas do sistema conhecida como *condições de contorno livre*. Daí, segue a energia potencial será da forma:

$$U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j).$$

Por fim, vamos exigir que a função potencial  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ , ou equivalentemente,  $V(\mathbf{q})$ , satisfaça as seguintes propriedades:

i)  $U$  seja simétrica com relação a troca de partículas.

Considere  $\{\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(N)\}$ , uma permutação no conjunto  $\{1, 2, \dots, N\}$ , então:

$$U(\mathbf{q}_{\sigma(1)}, \mathbf{q}_{\sigma(2)}, \dots, \mathbf{q}_{\sigma(N)}) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (6.34)$$

ii)  $U$  seja invariante por translação.

Para qualquer  $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^3$ , então:

$$U(\mathbf{q}_1 + \mathbf{u}, \mathbf{q}_2 + \mathbf{u}, \dots, \mathbf{q}_N + \mathbf{u}) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (6.35)$$

iii)  $U$  seja estável (ou, possua a propriedade de estabilidade).

Existe um  $B \geq 0$  tal que para todo  $N$  e todo  $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \geq -BN. \quad (6.36)$$

Se o potencial em pares  $V$  é escolhido de forma que (6.36) é satisfeita, então  $V$  será chamado de *potencial em pares estável*.

iv)  $V$  é temperado.

Se existe  $r_0 \geq 0$ ,  $\varepsilon > 0$  e  $A > 0$  tais que:

$$|V(\mathbf{q})| \leq \frac{A}{|\mathbf{q}|^{3+\varepsilon}}; \quad \forall \mathbf{q} \in \mathbb{R}^3 : |\mathbf{q}| \geq r_0. \quad (6.37)$$

As condições acima são motivadas por considerações físicas. Em particular, as condições *i*) e *ii*) seguem da observação que a maioria das interações físicas são simétricas por troca de partículas e invariantes por translação. As condições *iii*) e *iv*) são necessárias para que o sistema apresente um “comportamento termodinâmico” adequado. Por exemplo, a condição *iii*) evita que as partículas do sistema se atraiam também à curtas distâncias, ou seja, diminui a probabilidade de se encontrar o sistema em microestados em que todas as partículas estão colapsadas em um pequeno volume de  $\Lambda$ . Já a condição *iv*) se deve a observação de que as interações microscópicas se tornam desprezíveis, à medida que, a distância relativa entre as partículas se torna muito grande. Além disso, pode-se mostrar, vide [19], que a união entre as condições *iii*) e *iv*) é suficiente para garantir a existência do limite termodinâmico.

Devemos, também, enfatizar que a estabilidade da energia potencial  $U$  é uma condição absolutamente fundamental em toda construção da Mecânica Estatística Rigorosa, devido ao seguinte resultado:

**Teorema 6.1.** *Sejam  $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  uma interação estável e  $\lambda$  em (6.24) pertencente a  $\mathbb{C}$ , então a série em (6.24) é absolutamente convergente para todo  $\lambda \in \mathbb{C}$ , para todo  $\beta \in \mathbb{R}^+$  e todo conjunto  $\Lambda$  mensurável à Lebesgue em  $\mathbb{R}^3$ , ou seja,  $\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)$  como uma função de  $\lambda$  em todo plano complexo, é holomorfa.*

*Demonstração.* Seja  $V = \int_{\Lambda} d\mathbf{q}$ .

$$\begin{aligned} |\Xi(\beta, \Lambda, \lambda)| &\leq 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{|\lambda|^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_2 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)} \\ &\leq 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{|\lambda|^N}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_2 \cdots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{\beta B N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(V|\lambda|e^{\beta B})^N}{N!} = \exp(V|\lambda|e^{\beta B}). \end{aligned}$$

□

Logo, a estabilidade do potencial  $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  é uma condição suficiente para a convergência da função de partição do Ensemble Grande Canônico.

# Referências Bibliográficas

- [1] A.Abdesselam and V.Rivasseau, *Tree forests and jungles: a botanical garden for cluster expansions in Constructive Physics*, Lectures notes in Physics (1995), no. 446.
- [2] A.Bovier and M.Zahradnk, *A simple inductive approach to the problem of convergence of cluster expansion for polymers gases*, Journal of Statistical Physics **100** (2010), 765–780.
- [3] A.D.Sokal, *Bounds on the complex zeros of (di)chromatic polynomials and Potts-model partition functions*, Combinatorics, Probability and Computing **10** (2001), 41–77.
- [4] A.I.Khinchin, *Mathematical foundations of statistical mechanics*, Dover, 1960.
- [5] A.Lenard and S.Sherman, *Stable potenciales,ii*, Communications on Mathematical Physics **17** (1970), 91–97.
- [6] A.Procacci, *Abstract polymer models with general pair interactions*, Journal of Statistical Physics **129** (2007), 177–188.
- [7] \_\_\_\_\_, *Erratum and addendum: "Abstract polymer models with general pair interactions"*, Journal of Statistical Physics **135** (2009), 779–786.
- [8] A.Procacci and B.Scoppola, *Polymer gas approach to  $n$ -body lattice systems*, Journal of Statistical Physics **96** (1999), 49–68.
- [9] A.Procacci, B.N.B. de Lima, and B.Scoppola, *A remark on high temperature polymer for lattice with infinity range pair interactions*, Letters in Mathematical Physics **45** (1998), 303–322.
- [10] B.Jackson, A.Procacci, and A.D.Sokal, *Complex zero-free regions at large  $|q|$  for multivariate Tutte polynomials (alias Potts-model partition functions) with general complex edge weights*, Journal of Combinatorial Theory, Series B **103** (2013), 21–45.

- [11] B.Kanhan and G.E.Uhlenbeck, *On the theory of condensation*, *Physica A* **5** (1938), 399–416.
- [12] C.Borgs, *Absence of zeros for the chromatic polynomial on bounded degree graphs*, *Combinatorics, Probability and Computing* **15** (2006), 63–74.
- [13] C.Cammarota, *Decay of correlations for infinite range interactions in unbounded spin systems*, *Communications in Mathematical Physics* **85** (1982).
- [14] C.Gruber and H.Kunz, *General properties of polymers systems*, *Communications in Mathematical Physics* **22** (1971), 61–133.
- [15] D.Brydges, *Critical phenomena, random systems, gauge theory*, ch. A short course of cluster expansions, Elsevier, 1984.
- [16] D.Brydges and P.Federbush, *A new form of the Mayer expansion in classical statistical mechanics*, *Journal of Statistical Physics* **19** (1978).
- [17] D.Ruelle, *Cluster property of the correlation functions of classical gases*, *Reviews of Modern Physics* **36** (1963), 580–584.
- [18] ———, *Correlation functions of classical gases*, *Annals of Physics* **5** (1963), 109–120.
- [19] ———, *Statistical Mechanics: Rigorous results*, W.A.Benjamin, 1969.
- [20] D.Ueltschi, *Cluster expansion and correlation functions*, *Moscow Mathematical Journal* **4** (2004), 511–522.
- [21] E.Pulvirenti and D.Tsagkarogiannis, *Cluster expansion in the canonical ensemble*, *Communications of Mathematical Physics* **316. Issue 2** (2012), 289–306.
- [22] E.Seiler, *Gauge theory as a problem of constructive quantum field theory and statistical mechanics*, *Lecture Notes in Physics* **159** (1982).
- [23] F.R.Nardi, E.Olivieri, and M.Zahradnik, *On the Ising model with strongly anisotropic external field*, *Journal of Statistical Physics* **97** (1999), 87–144.
- [24] G.Gallavotti and S.Miracle-Solé, *Correlation functions for lattices systems*, *Communications in Mathematical Physics* **7** (1968), 274–288.
- [25] J.E.Mayer, *Contribution on Statistical Mechanics*, *The Journal of Chemical Physics* **10** (1942), 629–643.

- [26] ———, *Integral equations between distribution functions of molecules*, The Journal of Chemical Physics **15** (1947), 187–201.
- [27] J.E.Mayer and M.G.Mayer, *Statistical Mechanics*, Jonh Wiley & Sons, 1940.
- [28] J.G.Kirkwood, *The statistical mechanics theory of transport process*, The Journal of Chemical Physics **14** (1946), 180–201.
- [29] J.Groeneveld, *Two theorems on classical many-particle systems*, Physics Letters **3** (1962), 50–51.
- [30] J.L.Lebowitz and O.Penrose, *Convergence of virial expansions*, Journal of Mathematical Physics **7** (1964), 841–847.
- [31] T. D. Lee and C. N. Yang, *Many-Body Problem in Quantum Statistical Mechanics. i. General Formulation*, Phys. Rev. **113** (1959), 1165–1177.
- [32] ———, *Many-Body Problem in Quantum Statistical Mechanics. ii. Virial Expansion for Hard-Sphere Gas*, Phys. Rev. **116** (1959), 25–31.
- [33] ———, *Many-Body Problem in Quantum Statistical Mechanics. iii. Zero-Temperature Limit for Dilute Hard Spheres*, Phys. Rev. **117** (1960), 12–21.
- [34] ———, *Many-Body Problem in Quantum Statistical Mechanics. iv. Formulation in Terms of Average Occupation Number in Momentum Space*, Phys. Rev. **117** (1960), 22–36.
- [35] ———, *Many-Body Problem in Quantum Statistical Mechanics. v. Degenerate Phase in Bose-Einstein Condensation*, Phys. Rev. **117** (1960), 897–920.
- [36] L.Landau and E.M.Lifshitz, *Statistical Physics: Part 1*, vol. 5, Pergamon Press, 1958.
- [37] M.E.Fisher and D.Ruelle, *The stability od many-particle systems*, Journal of Mathematical Physics **7** (1966), 260–270.
- [38] N.Angelescu, G.Nenciu, and V.Protopopescu, *On stable potentials*, Communications in Mathematical Physics **22** (1971), 162–165.
- [39] N.Singh, *On the foundations of statistical mechanics: a brief review*, Modern Physics Letters B **27** (2013).
- [40] O.Penrose, *Convergence of fugacity expansions for fluids and lattice gases*, Journal of Mathematical Physics **4** (1963).



- [41] ———, *The remainder in Mayer's fugacity series*, *Journal of Mathematical Physics* **4** (1963).
- [42] ———, *Statistical mechanics: foundations and applications*, ch. Convergence of fugacity expansions for classical systems, Benjamin, 1967.
- [43] R.Fernández and A.Procacci, *Cluster expansions for abstract polymers. New bounds from an old approach*, *Communications in Mathematical Physics* **274** (2007), 123–140.
- [44] ———, *Regions without complex zeros for chromatic polynomials on graphs with bounded degree*, *Combinatorics, Probability and Computing* **17** (2007), 225–238.
- [45] R.Kotecký and D.Preiss, *Cluster expansion for abstract polymer models*, *Communications in Mathematical Physics* **103** (1986), 491–498.
- [46] R.K.Pathria and P.D.Beale, *Statistical Mechanics*, third ed., Elsevier, 2011.
- [47] R.L.Dobrushin, *Ecole d'Eté des Probabilités de Saint-Flour*, vol. 1648, ch. Perturbation methods of the theory of Gibbsian fields, pp. 1–66, Springer-Verlag, 1996.
- [48] ———, *Estimates of semiinvariants for the Ising model at low temperatures*, *Topics in Statistics and Theoretical Physics*, vol. 177, American Mathematical Society Translation, 1996, pp. 59–81.
- [49] S.Poghosyan and D.Ueltschi, *Abstract cluster expansion with applications to statistical mechanical systems*, *Journal of Mathematical Physics* **50** (2009), no. 5.
- [50] T.Kuna, Yu.G.Kondratiev, and J.L. da Silva, *Marked Gibbs measures via cluster expansion*, *Methods of Functional Analysis and Topology* **4** (1998), 50–81.
- [51] T.Morais and A.Procacci, *Continuous particles in the canonical ensemble as an abstract polymer gas*, *Journal of Statistical Physics* **151** (2013), 830–849.
- [52] T.Morais, A.Procacci, and B.Scoppola, *On Lennard–Jones Type Potentials and Hard-Core Potentials with an Attractive Tail*, *Journal of Statistical Physics* **157** (2014), 17–39.
- [53] V.A.Malyshev, *Cluster expansions in lattice models of statistical physics and quantum theory of fields*, *Russian Mathematical Surveys* **35** (1980), 1–62.