Physica XVI, no 2 Februari 1950

SUR L'INTÉGRALE DE CONFIGURATION POUR LES SYSTÈMES DE PARTICULES À UNE DIMENSION

par L. VAN HOVE

Université de Bruxelles*); actuellement à l'Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey, U.S.A.

Synopsis

The free energy of a one-dimensional system of particles is calculated for the case of non-vanishing incompressibility radius of the particles and a finite range of the forces. It is shown quite generally that no phase transition phenomena can occur under these circumstances. The method used is the reduction of the problem to an eigenvalue problem.

§ 1. *Introduction.* L'intégrale des phases d'un système à une dimension a été étudiée par plusieurs auteurs dans le cas où l'interaction entre les particules s'exerce seulement entre voisins immédiats et a une forme suffisamment simple pour permettre une intégration directe [1]). Aucun phénomène de changement de phase tel que condensation n'a été mis en évidence par ces calculs. Nous avons traité par deux méthodes différentes le cas d'une interaction de forme arbitraire s'exerçant entre voisins immédiats seulement **). A notre insu l'une de ces méthodes avait été utilisée précédemment par T a k a h a s i pour le même problème [2]). De nouveau l'apparition de phénomènes de condensation a été trouvée impossible.

Dans ce qui suit, nous traitons le cas plus général où l'interaction n'est pas limitée aux voisins immédiats. Nous supposons que les particules ont un rayon d'incompressibilité non nul et que le potentiel d'interaction entre deux particules a une portée finie; à part cela nous le supposons simplement continu. Dans ces conditions, le problème peut être remené à la recherche d'une valeur propre d'une équation intégrale. Ceci est un exemple de plus de pro-

*) Département de Physique Chimique.

**) Pour l'aspect mathématique d'une méthode, bien adaptée également au calcul des fonctions de distribution, voir une conférence de l'auteur dans le Bulletin de la Société Mathématique de Belgique (1949), sous presse. L'autre méthode est développée dans le présent travail.

blèmes de mécanique statistique se réduisant à la détermination d'une valeur propre d'une matrice [3]). Dans notre cas cependant, il s'agit d'une équation intégrale; son noyau n'est en général pas symétrique et l'intervalle d'intégration est infini. Par un changement de variables, nous rendons l'intervalle d'intégration fini, et pouvons alors tirer parti de la théorie de Fredholm. D'habitude [4]), l'apparition de changements de phase est liée à la multiplicité de la valeur propre obtenue, et est souvent exclue par suite d'un théorème connu de Frobenius [5]). La situation est ici un peu différente; cependant une extension de ce théorème aux équations intégrales [6]) montre que tout phénomène de changement de phase est encore exclu dans le cas que nous traitons. Il faut noter toutefois que l'existence simultanée d'un rayon d'incompressibilité non nul et d'une portée finie des forces est essentielle pour la validité du raisonnement et de la conclusion.

§ 2. *L'intégrale de configuration.* Soit un système de N particules identiques situées sur un segment rectiligne de longueur L. Leurs positions sont définies par leurs abscisses x_i ($i = 1, \ldots, N$; $0 \leqslant x_i \leqslant L$). L'énergie potentielle du système a l'expression suivante

$$V = \Sigma_{i<j} U(|x_i - x_j|), \tag{2.1}$$

où $U(\xi)$ est une fonction vérifiant

$$\begin{aligned} U(\xi) &= +\infty \quad \text{pour } 0 \leqslant \xi < d_0, \\ U(\xi) &= 0 \qquad \text{pour } \xi \geqslant d_1,\ 0 < d_0 < d_1. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Dans l'intervalle $d_0 \leqslant \xi \leqslant d_1$, nous supposons $U(\xi)$ continue et bornée inférieurement. De plus, on ne peut avoir $U(\xi) = +\infty$ que pour $\xi < 2d_0$. La longueur d_0 apparaît comme le diamètre d'incompressibilité des particules; d_1 est la portée maxima des forces d'interaction.

Désignons par m la masse des particules supposées ponctuelles, et par T la température absolue multipliée par la constante de Boltzmann. L'énergie libre de Helmholtz F, par particule, est alors donnée par

$$F/T = -f(N, L) - \log (d_0 h^{-1} \sqrt{2\pi m T}) \tag{2.3}$$

avec

$$\begin{aligned} \exp[N f(N,L)] &= Q(N, L) = (1/N!\, d_0^N) \textstyle\int_0^L \mathrm{d}x_1 \ldots \int_0^L \mathrm{d}x_N . \exp(-V/T) \\ &= d_0^{-N} \textstyle\int_0^L \mathrm{d}x_1 \int_{x_1}^L \mathrm{d}x_2 \ldots \int_{x_{k-1}}^L \mathrm{d}x_k \ldots \int_{x_{N-1}}^L \mathrm{d}x_N \exp(-V/T) \text{ *)} \end{aligned}$$

*) Le facteur d_0 est introduit uniquement pour que la quantité $Q(N, L)$ soit sans dimension.

Comme on le sait, pour toute suite de longueurs L_N vérifiant $\mathrm{Lim}_{N\to\infty} L_N/N = l > d_0$, l'expression $f(N, L_N)$ converge vers une limite finie $f(l)$, fonction croissante de l à dérivée non croissante [7]). Nous allons ramener la détermination de $f(l)$, donc de l'énergie libre F, à la résolution d'une équation intégrale. Remarquons que par suite de (2.2), deux particules voisines ne peuvent jamais se rapprocher à moins de d_0 l'une de l'autre; par conséquent, les particules capables d'interaction avec une particule donnée sont limitées à ses ν voisins de droite et à ses ν voisins de gauche, ν étant le plus grand nombre entier pour lequel $\nu\, d_0 < d_1$. Cette limitation, qui résulte du fait que $d_0 > 0$ et $d_1 < +\infty$, est essentielle pour les développements ci-après.

§ 3. *L'énergie libre à pression constante.* Comme l'a remarqué Takahasi dans le cas où $\nu = 1$ [2]), pour un système à une dimension l'énergie libre à pression constante $G = F + pl$ est plus facile à déterminer que F. Elle est étroitement liée à la transformée de Laplace de $Q(N, L)$:

$$I_N(a) = \int_0^\infty Q(N, L)\, e^{-aL}\, \mathrm{d}L. \tag{3.1}$$

En effet, du comportement de $Q(N, L)$ pour $N \to \infty$, il résulte que $\{I_N(a)\}^{1/N}$ converge vers une limite finie

$$\lim_{N\to\infty} \{I_N(a)\}^{1/N} = e^{-g(a)} \tag{3.2}$$

donnée par

$$e^{-g(a)} = \lim_{N\to\infty} \{Q(N, L_N^{(a)}) \exp(-a\, L_N^{(a)})\}^{1/N}, \tag{3.3}$$

où $L_N^{(a)}$ est la valeur de L qui réalise le maximum de

$$Q(N, L)\, e^{-aL} = \exp[N\, f(N, L) - aL].$$

Comme $f(N, L_N) \to f(l)$ quand $N \to \infty$ et $N^{-1}L_N \to l$, la longueur $N^{-1}L_N^{(a)}$ doit converger vers la valeur de l qui réalise le maximum de $f(l) - al$ et qui est donc définie par

$$df(l)/dl = a. \tag{3.4}$$

L'équation (3.3) donne alors

$$g(a) = al - f(l). \tag{3.5}$$

Tenant compte de (3.4) et (2.3), on voit que la pression p et l'énergie libre à pression constante G sont liées à a et $g(\beta)$ par

$$p/T = a,\ G/T = g(a) - \log((d_0/h)\sqrt{2\pi m T}).$$

Au paragraphe usivant nous déterminerons $g(a)$. On en déduira $f(l)$ en inversant la transformation de Legendre contenue dans (3.4) et (3.5):

$$f(l) = al - g(a), \; l = \mathrm{d}g(a)/\mathrm{d}a. \tag{3.6}$$

Dans le cas particulier où $\nu = 1$, l'énergie d'interaction (2.1) est $V = \Sigma_{i=1}^{N-1} U(\xi_i)$ où les ξ_i désignent les distances entre particules voisines. La transformation de Laplace (3.1) se fait sans peine et (3.2) donne

$$g(a) = -\log\left\{\frac{1}{d_0}\int_0^\infty \exp\left[-\frac{U(\xi)}{T} - a\xi\right] d\xi\right\},$$

d'où

$$f(l) = al + \log\left\{\frac{1}{d_0}\int_0^\infty \exp\left[-\frac{U(\xi)}{T} - a\xi\right] d\xi\right\},$$

$$l = \frac{\int_0^\infty \xi \exp\left[-U(\xi)/T - a\xi\right] d\xi}{\int_0^\infty \exp\left[-U(\xi)/T - a\xi\right] d\xi}.$$

Ce sont les formules données par Takahasi [2]); nous les avons obtenues également par une autre méthode *). Comme elles expriment l univoquement en fonction de a, il n'y a pas de condensation possible.

§ 4. *Le problème de valeur propre.* Déterminons maintenant $g(a)$ dans le cas général où $\varrho = \nu - 1 > 0$. Dans ce cas, l'énergie d'interaction est

$$V = \Sigma_{i=1}^{N-1} U(\xi_i) + \Sigma_{i=2}^{N-1} U(\xi_{i-1}+\xi_i) + \ldots \Sigma_{i=\nu}^{N-1} U(\xi_{i-\varrho} + \ldots + \xi_{i-1} + \xi_i),$$

les ξ_i désignant de nouveau les distances entre particules voisines. Définissons les fonctions

$$h(\xi_1, \ldots \xi_\varrho) = \exp\left\{-\frac{1}{2T}\Sigma_{i=2}^{\varrho} U(\xi_{i-1}+\xi_i) - \frac{1}{2T}\Sigma_{i=3}^{\varrho} U(\xi_{i-2}+\xi_{i-1}+\xi_i) \ldots \right.$$
$$\left. \ldots - \frac{1}{2T} U(\xi_1 + \ldots \xi_\varrho)\right\},$$

$$k(\xi_1, \ldots \xi_\varrho, \xi_1', \ldots \xi_\varrho') = \exp\left\{-\frac{1}{T}\left[U(\xi_\varrho+\xi_1') + U(\xi_{\varrho-1}+\xi_\varrho+\xi_1') + \right.\right.$$
$$+ U(\xi_\varrho + \xi_1' + \xi_2') + \ldots + U(\xi_1 + \ldots + \xi_\varrho + \xi_1') +$$
$$\left.\left. + U(\xi_2 + \ldots + \xi_\varrho + \xi_1' + \xi_2') + \ldots + U(\xi_\varrho + \xi_1' + \ldots + \xi_\varrho')\right]\right\},$$

$$K(\xi_1, \ldots \xi_\varrho, \xi_1', \ldots \xi_\varrho') = h(\xi_1, \ldots \xi_\varrho)\, k(\xi_1, \ldots \xi_\varrho, \xi_1', \ldots \xi_\varrho')\, h(\xi_1', \ldots \xi_\varrho'),$$

*) Voir la note p. 1.

$$K^{(a)}(\xi_1, \dots \xi_\varrho, \xi'_1, \dots \xi'_\varrho) = \exp\left\{-\tfrac{1}{2}\Sigma^\varrho_{i=1}\left[\frac{U(\xi_i)}{T} + a\xi_i\right]\right\} \times$$
$$\times K(\xi_1, \dots \xi_\varrho, \xi'_1, \dots \xi'_\varrho) \times \exp\left\{-\tfrac{1}{2}\Sigma^\varrho_{i=1}\left[\frac{U(\xi'_i)}{T} + a\xi'_i\right]\right\}. \quad (4.1)$$

Le noyau itéré $K^{(a)}_n(\xi_1, \dots \xi_\varrho, \xi'_1, \dots \xi'_\varrho)$ est défini par la relation de récurrence

$$K^{(a)}_{n+1}(\xi_i, \xi'_1) = \textstyle\int_0^\infty d\xi''_1 \dots \int_0^\infty d\xi''_\varrho . K^{(a)}_n(\xi_i, \xi''_i)\, K^{(a)}(\xi''_i, \xi'_i);\ K^{(a)}_1 = K^{(a)}.$$

Il permet d'exprimer la fonction $I_N(a)$ donnée en (3.1) à l'aide d'une intégrale dont la multiplicité ne dépend plus de N:

$$I_N(a) = \textstyle\int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\xi_1 \dots \int_0^\infty d\xi_\varrho \int_0^\infty d\xi' \int_0^\infty d\xi'_1 \dots \int_0^\infty d\xi'_\varrho . K^{(a)}_n(\xi_i, \xi'_i)\, h(\xi_i)\, h(\xi'_i).$$
$$.\exp\{-2T^{-1}\Sigma^\varrho_{i=1}[U(\xi_i) + U(\xi'_i)]\}.\exp\{-a[\xi + \xi' + \tfrac{1}{2}\Sigma^\varrho_{i=1}(\xi_i + \xi'_i)]\},$$

si $N = \nu + n\varrho$. De cette relation et de (3.2), il résulte que

$$\lim_{n\to\infty}\{K^{(a)}_n(\xi_i, \xi'_i)\}^{1/n} = \lim_{n\to\infty}\{I_N(a)\}^{1/n} = e^{-\varrho g(a)}. \quad (4.2)$$

Pour peu que $U(\xi_i) \neq +\infty$, $U(\xi'_i) \neq +\infty$, le premier membre de cette égalité ne dépend plus des variables ξ_i, ξ'_i; on peut s'en assurer à l'aide des considérations qui établissent l'existence de la limite de $\{Q(N, L_N)\}^{1/N}$ quand $\mathrm{N} \to \infty$ et $N^{-1}L_N \to l$ [7]).

Comme il arrive fréquemment dans ce genre de problèmes [3]), nous sommes amenés à considérer l'équation intégrale

$$\varphi(\xi_i) = \lambda \textstyle\int_0^\infty d\xi'_1 \dots \int_0^\infty d\xi'_\varrho\, K^{(a)}(\xi_i, \xi'_i)\, \varphi(\xi'_i), \quad (4.3)$$

dont $K^{(a)}_n$ est le noyau itéré d'ordre n. On peut y limiter les intégrations à l'intervalle (d_0, ∞). Nous allons la transformer en une équation intégrale à domaine d'intégration borné et à noyau constamment positif. Nous utilisons le changement de variables

$$\eta = q^{(a)}(\xi) = \textstyle\int_\xi^\infty \exp\{-[T^{-1}U(\xi') + a\xi']\}\, d\xi',$$

dont nous désignons l'inverse par $\xi = r^{(a)}(\eta)$, et le changement de fonction inconnue

$$\varphi(\eta_i) = \exp\{\tfrac{1}{2}\Sigma^\varrho_1[T^{-1}U(\xi_i) + a\xi_i]\}\, \varphi(\xi_i), \text{ avec } \eta_i = q^{(a)}(\xi_i).$$

D'après (4.1), l'équation (4.3) devient

$$\varphi(\eta_i) = \lambda \textstyle\int_0^{\delta^{(a)}} d\eta'_1 \dots \int_0^{\delta^{(a)}} d\eta'_\varrho\, H^{(a)}(\eta_i, \eta'_i)\, \varphi(\eta'_i), \quad (4.4)$$

avec

$$\delta^{(a)} = \textstyle\int_{d_0}^\infty \exp\{-[T^{-1}U(\xi') + a\xi']\}\, d\xi',$$

$$H^{(a)}(\eta_i, \eta_i') = K[r^{(a)}(\eta_i), r^{(a)}(\eta_1')]. \text{*)}$$

Les noyaux itérée $H_n^{(a)}(\eta_i, \eta_i')$ de (4.4) ne diffèrent des $K_n^{(a)}(\xi_i, \xi_i')$ que par un facteur indépendant de n. La relation (4.2) devient donc

$$e^{-\varrho\, g(a)} = \lim_{n\to\infty} \{H_n^{(a)}(\eta_i, \eta_i')\}^{1/n},$$

où la limite du second membre est indépendante des η_i, η_i'. D'après le théorème de Cauchy-Hadamard, la quantité $e^{\varrho g(a)}$ est donc le rayon de convergence de la série résolvante

$$H^{(a)} + \lambda H_2^{(a)} + \ldots \lambda^{n-1} H_n^{(a)} + \ldots.$$

D'après la théorie de Fredholm, qui s'applique à l'équation (4.4), ce rayon et $|\lambda^{(a)}|$, où $\lambda^{(a)}$ est une valeur propre de valeur absolue minimum de l'équation [8]). Donc $g(a) = \varrho^{-1} \log |\lambda^{(a)}|$.

Remarquons que les noyaux des équations (4.2) et (4.4) ne sont pas symétriques si $\varrho > 1$; on a

$$K^{(a)}(\xi_1, \ldots, \xi_\varrho, \xi_1', \ldots \xi_\varrho') = K^{(a)}(\xi_\varrho', \ldots, \xi_1', \xi_\varrho, \ldots, \xi_1),$$

et une relation pour $H^{(a)}$.

§ 5. *L'impossibilité de changements d'état.* Un changement d'état se traduit par l'existence d'une pression constante sur un intervalle non nul de valeurs de l. Sur un tel intervalle, a doit rester constant quand l varie; d'après (3.6), la dérivée $dg(a)/da$ doit donc présenter une discontinuité. Nous allons voir que cette circonstance est impossible.

D'après la théorie de Fredholm, les valeurs propres de l'équation (4.4) sont les zéros d'une fonction entière $D^{(a)}(\lambda)$. On s'assure facilement que pour Re $(a) > 0$, la fonction $D^{(a)}(\lambda)$ est simultanément holomorphe en a et λ. Comme le noyau de l'équation est positif, il résulte d'un théorème de Jentzsch [9]) que $D^{(a)}(\lambda)$ a une racine de valeur absolue minimum, à la fois unique, simple et réelle. C'est elle qui a été désignée par $\lambda^{(a)}$, et $|\lambda^{(a)}| = \lambda^{(a)} > 0$. Etant donné le caractère analytique de $D^{(a)}(\lambda)$, la racine $\lambda^{(a)}$ est fonction holomorphe de a quand Re $(a) > 0$. Par conséquent la fonction $g(a) = \varrho^{-1} \log \lambda^{(a)}$ est holomorphe. Aucun phénomène de condensation ne peut se produire pour le type de système étudié.

*) Quand $U(\xi)$ est borné pour $d_0 \leqslant \xi \leqslant d_1$, on peut utiliser le changement de variables $\eta = 1/a \exp(-a\xi)$ et le changement de fonction inconnue $\psi(\eta_i) = \exp(a/2\, \Sigma^\varrho\, \xi_i)\, \varphi(\xi_i)$; on obtient aussi un noyau positif. Par contre, quand par exemple $\lim U(\xi) = +\infty$ pour $d_0 < \xi \to d_1$, il faut recourir au procédé utilisé dans le texte.

Reçu 19-12-49.

REFERENCES

1) K. F. Herzfeld and M. Goeppert-Mayer, Journ. chem. Phys. **2**, 38, 1934. L. Tonks, Phys. Rev. **50**, 955, 1936; T. Nagamiya, Proc. phys.-math. Soc. Japan **22**, 705, 1035, 1940.
2) H. Takahasi, Proc. phys.-math. Soc. Japan **24**, 60, 1942.
3) H. A. Kramers and G. H. Wannier, Phys. Rev. **60**, 252, 1941; E. W. Montroll, Journ. chem. Phys. **9**, 706, 1941; E. N. Lassettre and J. P. Howe, Journ. chem. Phys. **9**, 747, 1941; G. S. Rushbrooke and H. D. Ursell, Proc. Cambr. phil. Soc. **44**, 263, 1947.
4) E. W. Montroll, loc. cit. [3]).
5) G. Frobenius, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1908, 471, 1909, 514.
6) R. Jentzsch, Crelles Journ. **141**, 235, 1912.
E. Hopf, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1928, 233.
7) L. Van Hove, Physica, sous presse.
8) E. Goursat, Cours d'Analyse Mathématique, vol. III, Paris, 1927, chap. XXXI.