

Evaluation Method and Characters of Cluster Sums for the Lattice Gas [I]

井上政義 (阪大工)

(12月8日受理)

§ 0. Synopsis

格子気体のクラスター・サム b_l を求める際に、結果的に寄与するクラスターのみを選出する方法が得られ、その時定義される係数 C_S^n によつて b_l 、更には「大きい分配関数」の対数を表示する事ができた。即ち、格子気体の熱力学量は、 C_S^n を求める事によつて得られる訳である。又、 b_l に関する新しい幾個かの結果も得た。二次元正方格子については、実際に C_S^n の一部が求められ、附録に載せておいた。良く知られている様に、格子気体の結果は、数学的構造が同一である。「磁場のある Ising 強磁性体」や「正則固溶体」に容易く翻訳された。

§ 1. Introduction

相互作用の強い実在気体を厳密に取扱うのは、一般に困難である。しかし、気体が同一粒子のみを含み、相互作用は中心力であり、ポテンシャル・エネルギー $V(r)$ から導かれ、更に二粒子間の相互作用は、他の粒子の位置とは無関係で、ある距離 r_0 ($\approx 10 \text{ \AA}$) 以上離れると厳密に $V(r_0) = 0$ と仮定すれば、配置に関する分配関数は、良く知られている様に、Ursell-Mayer の方法によるクラスター展開が可能である。格子気体は、この実在気体のモデルとして採用されたもので、格子点上にのみ粒子の存在が可能で勿論、空の格子点も存在する。更にここでは、同一格子点上には、二個以上存在し得ない剛芯粒子で且つ各々の粒子は、最隣接格子点上の粒子とのみ相互作用する系を取扱う。この系には、液相と固相の区別が難しい等の欠点がある。しかしその他の点に関しては、実在気体の姿を、本質的に表現している。

Ising モデルに於いては、二次元格子で、磁場が存在しない場合の分配関数は、正方格子については、Onsager¹⁾、三角格子と、蜂の巣格子については、R.M.F. Houtarrel²⁾、K. Husimi and I. Syozi³⁾ および、その他の著者；カゴメ格子については、I. Syozi⁴⁾ によつてそれぞれ厳密に求められている。Yang⁵⁾ は、Onsager の厳密解を利用して、二次元正方格子気体の凝縮領域

井上政義

を厳密に求めた。しかし、現在迄に、磁場が存在する場合の Ising モデルの厳密解、即ち格子気体の厳密解が得られていないので (P-V等温線が正確に得られていない)、多くのグラフを数える事によつて、固有値問題を解き、分配関数を二重級数 (温度と磁場、温度と絶対活度度) として求める事は有益である。グラフを数える仕事は、クラスターが大きくなるに従つて、幾何級数的に複雑となる。Domb⁶ Katsura⁷, Rushbrooke and Scoins⁸, 等によつてグラフを数える方法が、工夫された。Katsura は、二次元正方格子について多くの係数の数値を求め、 b_l については b_8 まで全ての巾について求めた。Rushbrooke and Scoins は、単純立方格子と体心立方格子について、既約クラスター・ βl については β_7 まで、全ての巾について求めた。しかし $b_l n$ ($b_l = \sum b_l n f^n$) の一般項が知られているのは、 $T = \infty$ の時のクラスター・サムである $b_l n$ のみである。我々は、新しい方法を用いて、 b_l の驚くほど簡単な性質を見出し、二次元正方格子については、 $b_{l0}, b_{l1}, b_{l2}, b_{l3}, b_{l4}$, と b_{lp} , (p は最高巾) の一般事項を得る事ができ、 $b_l n$ の一般項を知るには、 b_{2n}, n まで知れば良い事も解つた。 (b_{lp} は次の論文 II で述べる。)

§2. Preliminaries

Ursell-Mayer の方法から、格子のクラスター・サム b_l は次の如く表わされる。

$$b_l = \frac{1}{l! N} S \sum_{\Pi}^{\text{connected}} f_{ij} \quad (2-1)$$

ここで、 N は格子点の総数を表わし、 S は異なる l 個の粒子を、 N 個の格子点に配る方法、総てについての和を意味しこの時、同一格子点に、粒子が重なる事は許される。 $\sum_{\Pi}^{\text{connected}}$ は l 個の粒子から成る総でのクラスターの f_{ij} 積の和を意味している。ここで f_{ij} は次の値をとる。

$$f_{ij} = \begin{cases} -1; i \text{ と } j \text{ が同一格子点を占める時 (剛芯粒子であるから)} \\ e^{-V/kT} - 1 \equiv f; i \text{ と } j \text{ が互いに最隣接に在る時} \\ 0; \text{その他の時} \end{cases}$$

例えば二次元正方格子の b_3 は次の様にして求まる。(Katsura⁷) の論文に載せられた表の一部である。しかし Katsura はこの様にして、 b_l を求めたのではなく、Fuchs⁹ の係数 r_k を分解したものをを用いて、グラフを数えるのに楽な方法で b_l を求めた。)

積 分 配 位	1	1
	-1	+1
	-4f ²	-4f
	-4f ²	-4f
	-4f ²	+4f ²
	0	+4f ²
	0	+4f ²
	0	+4f ²
	-1-12f ²	1-8f+16f ²

$$3! b_3 = 1 + 3 = 2 - 24f + 16f^2$$

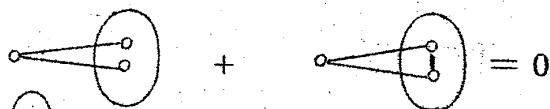
$$\therefore b_3 = \frac{1}{3} - 4f + 6f^2$$

一般にクラスター・サム b_l は次の様に書ける。

$$b_l = \sum_{n=0}^{m^*(l)} b_l n f^n \quad (m^*(l) \text{ は } b_l \text{ の最高巾数}) \quad (2-2)$$

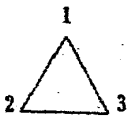
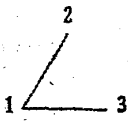
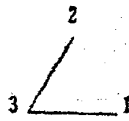
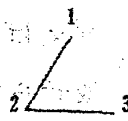
§ 3. 寄与するクラスターを捜す事

次の二個のクラスターは互いに打消しあう

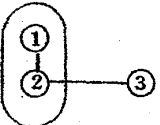


○の中に含まれる粒子は、同一格子点に在る事を示している。
(証明) 二次元正方格子に於いては (他の格子でも同様)

井上政義

配置	積分 1	積分 2	積分 2	積分 1
①—③				
①—②	$-4f^2$	$4f^2$	/	/
②—③	$-4f^2$	/	$4f^2$	/
③—②	$-4f^2$	/	/	$4f^2$

$$-12f^2 + 4f^2 + 4f^2 + 4f^2 = 0$$

(注) /の所は例えば、 となり問題にしているグラフとは異なる。

(Q. E. D)

格子点間のボンド (f を寄与する) を「大きいボンド」同一格子点内のボンド (-1 を寄与する) を「小さいボンド」と名付ける。そして「消滅ボンド」を次の様に定義して太い線で表わす。

消滅ボンドとは、「小さいボンド」であり、そのボンドを切断してもクラスターが分解しないボンドである。

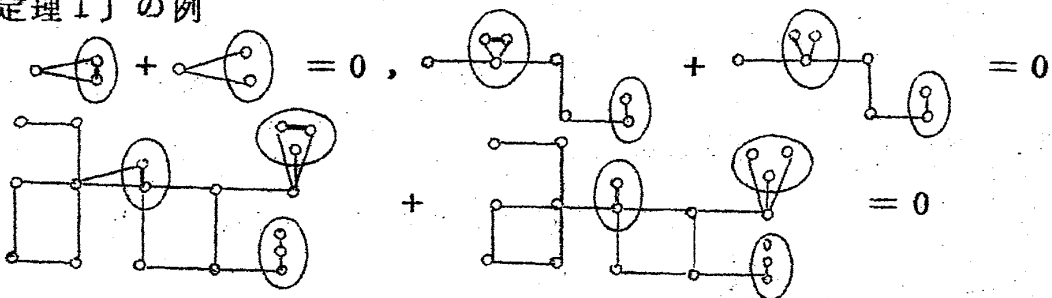
【定理 I】 消滅ボンドを結合したクラスターと、それを切断したクラスターは互に打消し合い、結果的に b^1 に寄与しない。

(証明) 消滅ボンドが結合された、クラスター積分の値を $g(f)$ とすれば、そのボンドを切断した時の値は $-g(f)$ であるから

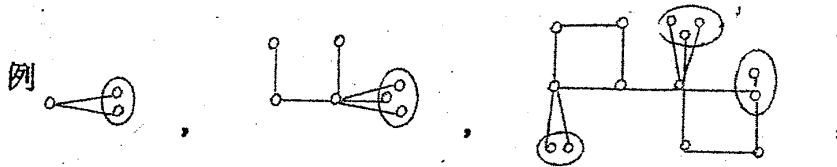
$$g(f) + \{-g(f)\} = 0$$

故に互に打消し合い結果的に b^1 に寄与しない。(Q. E. D)

【定理 I】 の例



次に「消滅粒子」を次の様に定義して黒点で表わす。消滅粒子とは、同一格子点に対し二本以上の「大きいボンド」を出した粒子である。

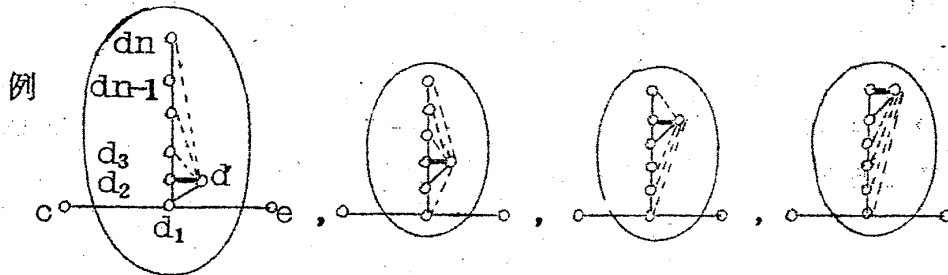


[Lemma の I] 消滅粒子を一個以上含むクラスターは、結果的に b_l に寄与しない。

(証明) 消滅粒子と“大きいボンド”で結合された粒子の内、同一格子点に含まれる、任意の粒子二個を選ぶ。この二個の粒子が結合していれば、消滅ボンドであり、このクラスターにはこの消滅ボンドを切断したクラスターが対応し、もしこの二個の粒子が結合していなければ、結合したクラスターが対応し

[定理 I] から、これらのクラスターは結果的に b_l に寄与しない。消滅粒子二個以上を含むクラスターについては、任意の一個の消滅粒子について考えれば、全く同様である。(Q.E.D.)

次に“消滅グラフ I”を次の様に定義する。消滅グラフ I とは“大きいボンド”で鎖状に連なつた、三個の粒子 c, d_1, e がそれぞれ異なる格子点に含まれ、中央の粒子 d_1 には、一個以上の粒子が“小さいボンド”で鎖状に連なつており d_1 粒子に近い方の粒子から、 $d_2, d_3, \dots, d_{n-1}, d_n$ と名付ける。更に、もう一個の新しい粒子 d' が、粒子 d_1, d_2, \dots, d_{n-1} の何れか一個の粒子と必ず“小さいボンド”で結合しており、他の粒子 $d_i (i = 1, 2, \dots, n)$ との結合が任意なグラフである。



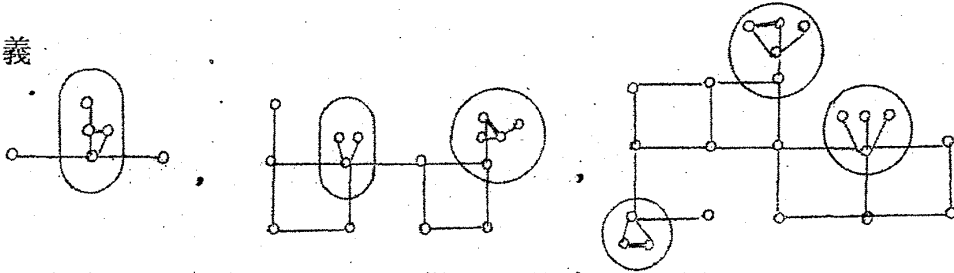
..... は任意の結合。— は任意の結合の内、特に消滅ボンドとして選んだものの。

[Lemma II] 消滅グラフ I を一個以上含むクラスターは、結果的に b_l に寄与しない。

(証明) 任意の結合が結合していれば、消滅ボンドとなり [Lemma I] と同様にして [定理 I] から証明される。(Q.E.D.)

消滅グラフ I を一個以上含むクラスターの例

井上政義

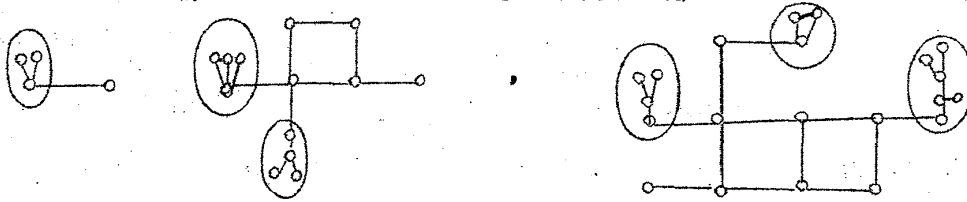


次に「消滅グラフ II」を次の様に定義する。消滅グラフ II とは、消滅グラフ I の粒子 e を取去つたグラフである。

[Lemma III] クラスターの端に消滅グラフ II を一個以上含むクラスターは、結果的に b_l に寄与しない。

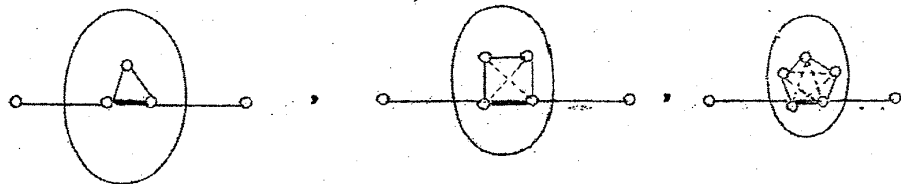
(証明) 消滅グラフ I の粒子 d_1 の「大きいボンドを一本切断した、だけの事であり、消滅ボンドも [Lemma II] の証明と同様に考えられ [Lemma I] と同様にして [定理 I] から証明される。(Q. E. D.)

クラスターの端に消滅グラフ II を一個以上含むクラスターの例



次に「消滅グラフ III」を次の様に定義する。消滅グラフ III とは、鎖状に連つた五個以上の粒子から成り、最初の粒子から、それぞれ $f, g_1, g_2, \dots, g_{n-1}, g_n, h$ と名付ける時、 f と g_1 及び g_n と h は「大きいボンドで結合しており、 g_1 と g_2 , g_2 と g_3, \dots, g_{n-1} と g_n はそれぞれ「小さいボンドで結合しており、そして f, g_i, h が互いに異なる格子点に含まれ、新たに g_1, g_2, \dots, g_n に対し互いに「小さいボンド」で任意に結合させたグラフである。

例

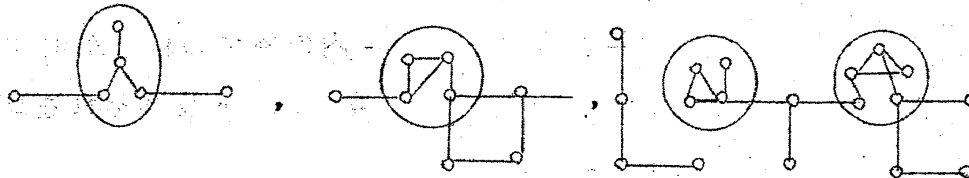


..... は任意の結合。— は任意の結合の内、特に消滅ボンドとして選んだもの。

[Lemma IV] 消滅グラフ III を一個以上含むクラスターは結果的に b_l に寄与しない。

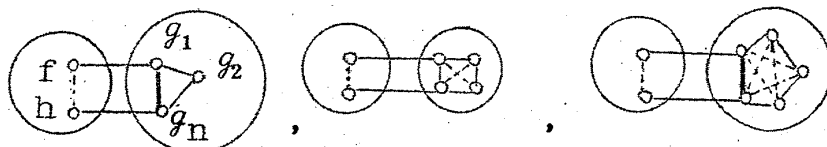
(証明) g_1 と g_n が結合すれば消滅ボンドとなり、Lemma I と同様に [定理 I] から証明される。(Q. E. D.)

消滅グラフ III を一個以上含むクラスターの例



次に「消滅グラフ IV」を次の様に定義する。消滅グラフ IVとは、消滅グラフ III の粒子 f と粒子 h が同一格子点に含まれ、粒子 f と粒子 g との結合が任意なグラフである。

例

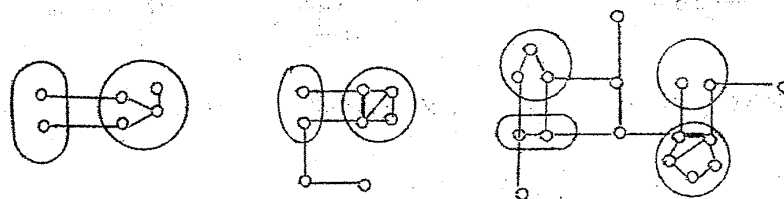


..... は任意の結合。--- は任意の結合の内、特に消滅ボンドとして選んだもの。

[Lemma V] 消滅グラフ IV を一個以上含むクラスターは結果的に b_l に寄与しない。

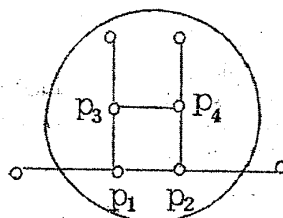
(証明) [Lemma IV] と同様に g_1 と g_n が結合すれば消滅ボンドとなるから証明も全く同様である。(Q.E.D)

消滅グラフ IV を一個以上含むクラスターの例



次に「実際の消滅ボンド」を次の様に定義する。実際の消滅ボンドとは消滅ボンドの内 Lemma I ~ V の証明に述べられた消滅ボンドである。

例



井上政義

ボンド P_1, P_2 は 「実際の消滅ボンド」 である。しかしボンド P_3, P_4 は消滅ボンドではあるが、「実際の消滅ボンド」ではない。

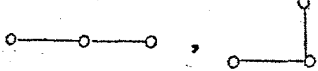
さて我々は寄与するクラスターを捜す最終の段階として「基本クラスター」を次の様に定義する。基本クラスターとはクラスター内の総ての粒子が必ず一本以上の「大きいボンドを出しており、「実際の消滅ボンド」及びそれを切断したものを含まないクラスターである。

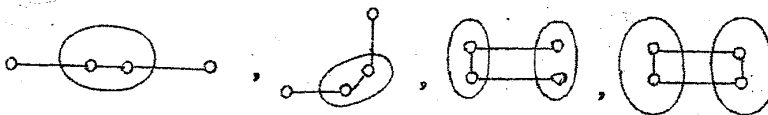
例：二次元正方格子の基本クラスター

(1) f の一次の基本クラスター

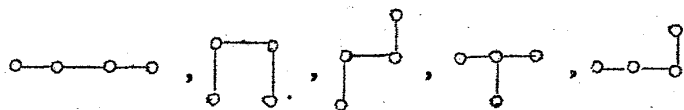
粒子二個 

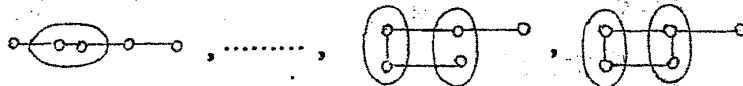
(2) f の二次の基本クラスター

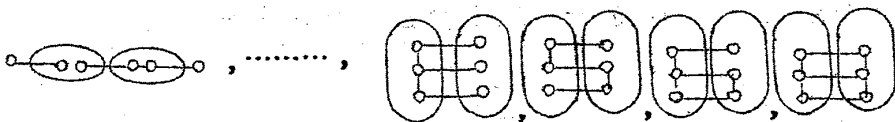
粒子三個 

粒子四個 

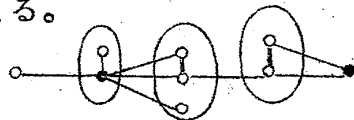
(3) f の三次の基本クラスター

粒子四個 

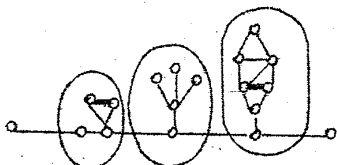
粒子五個 

粒子六個 

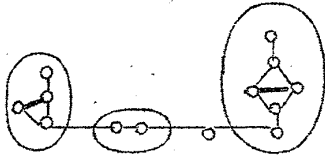
いよいよ、実際に寄与するクラスターを捜してみよう。簡単の為、一次元格子について考える。



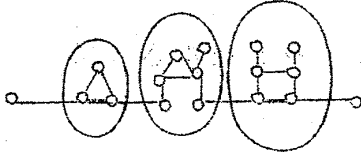
Lemma I より寄与なし



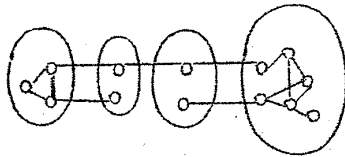
Lemma II より寄与なし



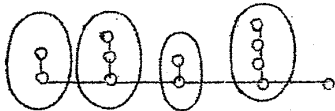
Lemma III より寄与なし



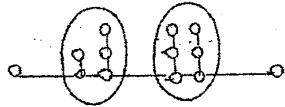
Lemma IV より寄与なし



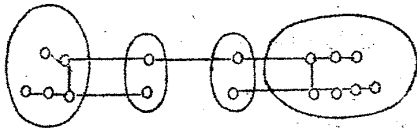
Lemma V より寄与なし



寄与あり



寄与あり



寄与あり

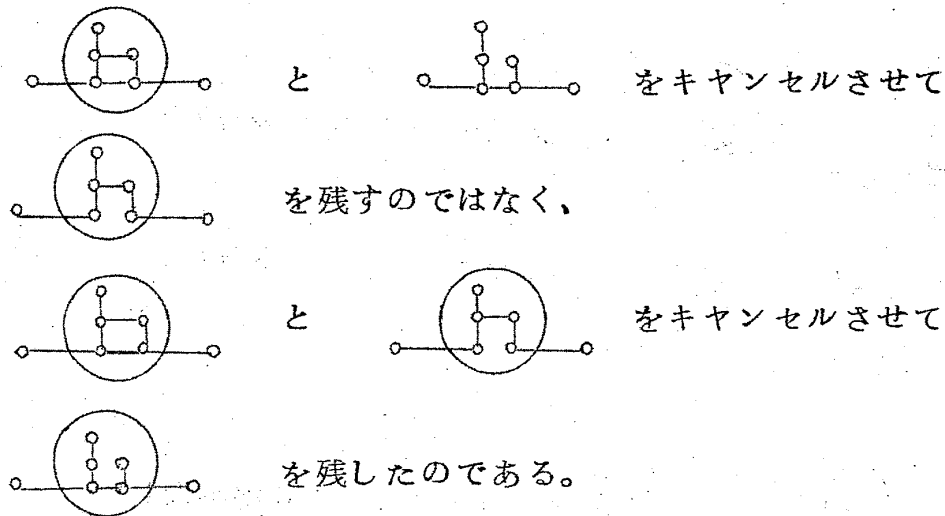
上の表は一般の格子についても全く同様であるから、次の〔定理 II〕と述べる b_l の驚く程簡単な性質を見出す事ができた。

〔定理 II〕 実際 b_l に寄与するクラスターとは、基本クラスターか或いは基本クラスターの粒子の上に「小さいボンド」で一方方向に鎖状に連なつた粒子を持つクラスターである。

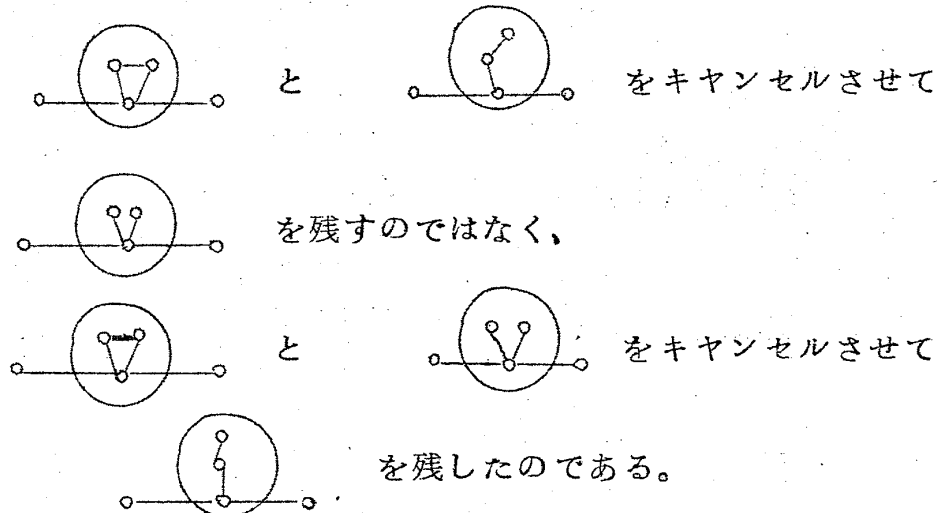
結局、我々は何をしてきたのかと言え、粒子数と「大きいボンド」数が与えられた、多くのクラスターについて実際に残るクラスターが数え易い様に互にキャンセルさえ合せた訳けである。

井上政義

例えば、



又



さらに、基本クラスターには次の様な性質がある。

〔定理 III〕 f^n 次の基本クラスターの内、最も多くの粒子を含む基本クラスターの粒子数は $2n$ 個である。

(証明) 数学的帰納法を用いれば、

$n=1$ の時 $\circ-\circ$ となり、粒子数は 2 個であるから、命題は成立している。

さて、 $n=1$ の時の最大粒子数を $2l$ 個と仮定すれば、

$n=l+1$ の時は、問題にしているのが基本クラスターであるから、「大きいボンド」一本の増加に対し粒子は一個増加するか或いは二個増加するかである、多い方を取れば、二個増加する事となり、最大粒子数は $2l+2=2(l+1)$ よつて証明された。

§4. 二次元正方格子の b_l^n

前章で得た〔定理 II〕及び〔定理 III〕を用いると、 b_l^n の一般項を系統的に且つ簡単に (n が小さい時) 得る事ができる。

[1] b_l^0 , f^0 のクラスターサムであるがこれは $T = \infty$ の時のクラスターサムとして既に得られている。ここでは数学的帰納法を用いる新しい方法で求めてみよう。

$l = 1$ の時 ◎ 即ち $b_{10} = 1$ である。

$l = m$ の時 $b_{m0} = (-)^{m+1} \frac{1}{m}$ と仮定すれば、

$l = m + 1$ の時

$b_{m+1,0} = (-)^{m+1} \frac{1}{m}$ であるから式 (2-1) からクラスターの数は $m! \times \frac{1}{m} = (m-1)!$ 個である。さて新しく加わった一個の粒子を、既に在る m 個の粒子と「小さいボンド」で結合さす訳けである。この時、新しい粒子がボンドを二本以上、出せばこの粒子は「消滅粒子」と同様な粒子となりこのクラスターは結果的に寄与しない。故に新しい粒子が「小さいボンド一本出して m 個の粒子と結合するクラスターを考えれば良い。だから、一個のクラスターに就き結合の仕方は m 通りある。 $(m-1)!$ 個のクラスターが在るのだから全部で $m \times (m-1)! = m!$ 付号は「小さいボンド」一本増加であるから -1 を掛ければ良い結局

$$b_{m+1,0} = \frac{1}{(m+1)!} (-)^{m+1} \cdot (-) \cdot m! = (-)^{m+2} \frac{1}{m+1}$$

故に b_l^0 の一般項は次の様に表わせる。

$$b_l^0 = (-)^{l+1} \frac{1}{l}$$

初めの数項を求めると、

$$b_l^0 = 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{5}, -\frac{1}{6}, \frac{1}{7}, \dots$$

{ 注: b_l^0 は粒子が一点に集まるクラスターサムであるから格子の構造には依存しないのだから三次元格子についても (4-1) 式は成立する。 }

[2] b_l^1

基本クラスターは $\circ - \circ + \begin{array}{c} \circ \\ | \\ \circ \end{array} = 2$

井上政義

〔定理 III〕 から上記以外の基本クラスターはない事が解る。さて b_{l1} は
 〔定理 II〕 から単に、重複組合せを用いて求められる。

$$b_{l1} = (-)^l 2 \times 2H_{l-2} = (-)^l 2 \times \frac{(l-1)!}{(l-2)!1!} = (-)^l 2(l-1) \quad (4-2)$$

$$= 0, 2, -4, 6, -8, 10, \dots$$

〔3〕 b_{l2}

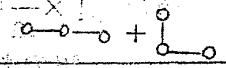





基本クラスター \ l	3	4	5	6	7	8	9	10
 +  = 6	+	-	+	-	+	-	+	-
 +  +  +  = -7	0	-	+	-	+	-	+	-

Fig (1)

$$b_{l2} = (-)^{l+1} 6_3 H_{l-3} + (-)^{l+2} (-7) 4_4 H_{l-4}$$

$$= (-)^{l+1} \frac{1}{6} (l-1)(l-2)(7l-3) \quad (4-3)$$

$$= 0, 0, 6, -25, 64, -130, 230, -371, \dots$$

〔4〕 b_{l3}



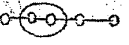

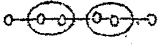

基本クラスター \ l	4	5	6	7	8	9	10
 +  + = 22	+	-	+	-	+	-	+
 + +  = -60	0	-	+	-	+	-	+
 + +  = $38\frac{2}{3}$ *	0	0	+	-	+	-	+

Fig (2) *Katura⁷の結果から逆算して求めた。

$$\begin{aligned}
 b_{l3} &= (-)^l \cdot 224 H_{l-4} + (-)^{l+1} (-60)_5 H_{l-5} + (-)^{l+2} \left(38 \frac{2}{3}\right)_6 H_{l-6} \\
 &= (-)^l \frac{1}{120} (l-1)(l-2)(l-3) \left(38 \frac{2}{3} l^2 - 288l + 555\right) \frac{1}{3} \quad (4-4) \\
 &= 0, 0, 0, 22, -148, \frac{1676}{3}, -1572, 3682, \dots
 \end{aligned}$$

§5. 一般格子の b_l と大きい分配関数

前章から一般格子の b_l は次の式で表わされる事がわかる。

$$b_{ln} = \sum_{s=0}^{2n} (-)^{l-s} C_s^n H_{l-s} \quad (5-1)$$

ここで C_s^n とは、 S 個の粒子から構成される、 f の n 次の基本クラスターの和である。

だから

$$C_s^n = 0, \text{ if } S < p^*(n) \quad (5-2)$$

$p^*(n)$: f の n 次の基本クラスターを構成するに用する最少の粒子数。

また、定数項 ($n=0$) も (5-1) 式で表わすと、するならば、 $C_0^0 = -1$, ${}^0H_l = 1/l$ と約束すれば良い。(5-1) 式の Σ で $S = 2n$ まで取るのは

[定理 III] から解り、次の定理を得る。

[定理 IV] b_{ln} の一般項を知るには、 $b_{2n,n}$ まで求めれば良い。

(5-1) 式から、 b_l は次の様に表わせる。

$$b_l = \sum_{n=0}^{m^*(l)} b_{ln} f^n = \sum_{n=0}^{m^*(l)} \sum_{s=0}^{2n} (-)^{l-s} {}_sH_{l-s} f^n \quad (5-3)$$

$$= \sum_{n=0}^{m^*(l)} \sum_{s=0}^{2n} (-)^{l-s} C_s^n \frac{(l-1)!}{(s-1)!(l-s)!} f^n \quad (5-4)$$

Where $m^*(l)$ は b_l の最高巾数

(5-3) 式から、「大きい分配関数」は、

$$\begin{aligned}
 \log E &= N \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \\
 &= N \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{m^*(l)} \sum_{s=0}^{2n} (-)^{l-s} C_s^n {}_sH_{l-s} \cdot f^n \cdot z^l \quad (5-5)
 \end{aligned}$$

井上政義

(5-5) 式から格子気体の状態方程式は、

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{N} \log \mathcal{E}$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{m^*(l)} \sum_{s=0}^{2n} (-)^{l-s} C_S^n \cdot s H_{l-s} \cdot f^n \cdot z^l \quad (5-6)$$

附 録

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p	0	2	3	4	4	5	6	6	7	8	8

l	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
m*	0	1	2	4	5	7	8	10	12	13	15

$m^*(l) = 2l - [2\sqrt{l}]'$, []' は切上げ,

C_S^n の表 (Katsra⁷ の結果より逆算して求めた)

n \ s	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	-1											
1												
2		2										
3			6									
4			-7	22	1							
5				-60	87	8						
6				$38 \frac{2}{3}$	-406	352	54	2				
7					578	-2500	1406	324	22			
8					$-260 \frac{1}{2}$	5822	-14555	5430	$1824 \frac{1}{2}$	194	6	
9												84

Discussion

格子気体の熱力学量は C_S^n より求められる事が解つた。しかし、 C_S^n の系統的な求め方が解決しないとこの方法もさほど有益ではない事となる。だが、この方法によつて b_l の構造が大分解明された側面もある。現在、 C_S^n の系統的な求め方について研究中である。次の論文では、 b_{l,m^*} (二次元正方格子) の一般項 (C_p^n) や、主に寄与するクラスターそれに、凝縮理論の仮定である、十分低い温度で b_l が正である事の証明 (十分な証明は出来なかつた。) 等に就いて述べる予定である。

終りに、問題を提出され、〔定理 I〕を示して載く等、終始御指導して下さいました池田先生、有益なディスカッションをして下さつた庄司先生や庄司研の方々に感謝致します。

References

- (1) L. Onsager, Phys. Rev., **65**, 117, 1944.
- (2) R. M. F. Houtappel, Physica, **16**, 425, 1950.
- (3) K. Husimi and I. Syozi, Prog. Theor. Phys., **5**, 177, 1950.
- (4) I. Syozi, Prog. Theor. Phys., **6**, 306, 1951.
- (5) C. N. Yang, Phys. Rev., **85**, 808, 1952.
- (6) Domb., Proc. Roy. Soc., **A199**, 199, 1949.
- (7) Katsura, Prog. Theor. Phys., **20**, 192, 1958.
- (8) Rushbrooke and Scoins, J. Math. Phys., **3**, 176, 1962.
- (9) Fuchs, Proc. Roy. Soc., **A179**, 340, 1942.