

Madelung constants and Epstein zeta functions

京大・数理研 吉元 昌己 (Masami Yoshimoto)

Research Institute for Mathematical Sciences, Kyoto Univ.

1 Madelung constant とは？

マードルング定数 (Madelung constant) は、元々物理や化学の分野、特に分子の結晶構造やイオン半径などを決定する際に用いられるもので、数学とはあまり関係しないものと思われてきました。実際、MathSciNetなどで検索しても数学の専門誌では掲載されていないのでほとんどの数学者は知らないと思われます。紹介されている数少ない例としては、NaCl(食塩)の場合とその一般化したものしかありません。

今回得られた結果は、その NaCl 型の一般次元におけるマードルング定数を与える式を得たことですが、主な結晶に対しては、その数学的モデルが分かっているので同様にその場合のマードルング定数を得ることが出来ることは容易に推測できます。

マードルング定数とは、その結晶の構造によって決定される定数で、定義は以下のように与えられています。

結晶は可算無限個の2種類のイオンで生成され、理想的な構造をしていると仮定します。

$Z_i e$, $Z_j e$ (e は単位電荷で、 $e = 1.6022 \times 10^{-19} C$) を結晶内の点電荷 (またはイオン) とし、 $r_{i,j}$ を2点間の距離とする。この時2点間に働くクーロン力 (Coulomb potential) は

$$V = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{i,j}}$$

となり、2点間に働く斥力は (Electron-electron repulsion) は

$$V_{e-e} = \frac{b_{i,j} e^2}{r_{i,j}^n}, \quad 6 \leq n \leq 12$$

または

$$V_{e-e} = B_{i,j} \exp\left(-\frac{r_{i,j}}{\rho}\right)$$

が成り立つと仮定できます。

これらより、2点間に働く力は

$$V(r_{i,j}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{i,j}} + \frac{b_{i,j} e^2}{r_{i,j}^n}$$

で近似できます。

結晶内の全てのイオンについて和をとるとその結晶を構成する際に必要なエネルギー $V = V_{\text{crystal}}$ が与えられます:

$$V_{\text{crystal}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ r_{i,j} > 0}} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{i,j}} + \frac{b_{i,j} e^2}{r_{i,j}^n} \right).$$

また、その結晶の構造が分かっている場合には更に計算して、

$$V_{\text{crystal}} = -\frac{AZ^2 e^2}{R} + \frac{Be^2}{R^n}, \quad R = \min_{\substack{i,j \\ r_{i,j} > 0}} r_{i,j}$$

と成ります。 $A, B > 0$ は計算可能な定数で、特に定数 A はマーデルング定数と呼ばれています。改めて定義し直すと

定義. 原点に陽イオンを配置し、最短距離にある陰イオンまでの距離を 1 とする。また、距離 r にある陽イオンの個数を $N(r)^+$ 、陰イオンの個数を $N(r)^-$ とする。この時マーデルング定数 A は

$$\begin{aligned} A &= \sum_{r>0} \frac{N(r)^- - N(r)^+}{r} \\ &= \lim_{R \rightarrow \infty} \left(\sum_{0 < r \leq R} \frac{N(r)^- - N(r)^+}{r} \right) \end{aligned}$$

で定義される。

物理や化学の分野で知られている主なマーデルング定数

代表的な結晶	結晶のタイプ	マーデルング定数
NaCl	NaCl 型	1.74756
CsCl	CsCl 型	1.76267
CaF ₂	立方体	2.51939
CdCl ₂	六角柱	2.244
MgF ₂	四面体	2.381
ZnS (Zinc Blende, または Sphalerite)	立方体	1.63806
ZnS (Wurtzite)	六角柱	1.64132
TiO ₂ (rutile)	四面体	2.408

主な結晶の構造 (数学的なモデル) ¹

以下、 $(l, m, n) \in \mathbb{Z}^3$ とします。

• NaCl

Na (or Cl): $(l, m, n); l + m + n \equiv 0 \pmod{2}$

Cl (or Na): $(l, m, n); l + m + n \equiv 1 \pmod{2}$

¹ このモデルのままでは陽イオンと陰イオンの最短距離が 1 ではないので直接は使えませんが、陽イオンが原点に来るようになっているので、最も近い陰イオンまでの距離はすぐに計算することが出来、全体をその値で割ることによってそのことは解決されます。

Cs (or Cl): $(2l, 2m, 2n)$

Cl (or Cs): $(2l+1, 2m+1, 2n+1)$

• CaF_2

Ca: $(2l, 2m, 2n)$; $l+m+n \equiv 0 \pmod{2}$

F: $(2l+1, 2m+1, 2n+1)$

• ZnS (Zinc Blende, Sphalerite)

Zn (or S): $(2l, 2m, 2n)$; $l+m+n \equiv 0 \pmod{2}$

S (or Zn): $(2l+1, 2m+1, 2n+1)$; $l+m+n \equiv 0 \pmod{2}$

• ZnS (Wurtzite)

Zn: $lax + may + \frac{n}{2}cz + \frac{a}{3}\chi_2(n)(x+y)$, $\chi_2(n) \equiv n \pmod{2}$

S: $lax + may + \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{8}\right)cz + \frac{a}{3}\chi_2(n)(x+y)$

$\left(x = (1, 0, 0), y = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), z = (0, 0, 1), c/a = \frac{2\sqrt{6}}{3}\right)$

• NiAs

Ni (or As): $lax + may + ncx$

As (or Ni): $lax + may + ncx \pm \left(\frac{a}{3}x + \frac{a}{3}y + \frac{c}{4}z\right)$

$\left(x = (1, 0, 0), y = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), z = (0, 0, 1), c/a = \frac{2\sqrt{6}}{3}\right)$

マーデルング定数を、例えば NaCl 型の場合、定義通りに計算すると次のような無限級数を計算することになります：

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots \\
 (1) \quad &= \lim_{r \rightarrow \infty} \left(\sum_{\substack{l, m, n \in \mathbb{Z} \\ 0 < l^2 + m^2 + n^2 \leq r^2}} \frac{(-1)^{l+m+n+1}}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}} \right).
 \end{aligned}$$

この級数は確かに収束はしていますが、その速度は非常に遅い。既知のマーデルング定数の中には、定義通りに direct sum で与えられたものもあり、精度の良くない近似値しか得られていないものもあります。この方法では critical value (の精度の高い近似値) が得られませんし、計算回数が多いほど誤差も増えるので、誤った値が紹介されているかも知れません。

次の章では、定義式を関数として捉える直すことで、その関数に対し「スシュムナー原理」を用い、急収束級数に変形する方法を紹介します。

2 n 次元 NaCl 型のマーデルング定数

式(1) よりごく自然な発想で NaCl 型の場合、

$$M(s) = \sum_{\substack{l, m, n \in \mathbb{Z} \\ (l, m, n) \neq (0, 0, 0)}} \frac{(-1)^{l+m+n+1}}{(l^2 + m^2 + n^2)^s}$$

という関数を考えたいくなります。関数 $M(s)$ が $s = \frac{1}{2}$ を含む領域まで解析接続され、 $s = \frac{1}{2}$ を計算することが出来れば NaCl 型のマーデルング定数が得られます。

Epstein zeta function $Z \begin{vmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \cdots & \gamma_m \\ \delta_1 & \delta_2 & \cdots & \delta_m \end{vmatrix} (s)_Q$ は

$$\begin{aligned} & Z \begin{vmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \cdots & \gamma_m \\ \delta_1 & \delta_2 & \cdots & \delta_m \end{vmatrix} (s)_Q \\ &:= \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots, n_m \in \mathbb{Z} \\ Q(n_1 + \gamma_1, \dots, n_m + \gamma_m) \neq 0}} \frac{\exp(2\pi i \sum_{j=1}^m n_j \delta_j)}{Q(n_1 + \gamma_1, \dots, n_m + \gamma_m)^{s/2}}, \end{aligned}$$

$Q(x_1, \dots, x_m) = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m a_{j,k} x_j x_k$: 正定値二次形式; $Q = (a_{j,k})_{j,k}$,

で定義され、 $\Re s > m$ で絶対収束し、高々 $s = m$ に 1 位の極を持ち、関数等式

$$\begin{aligned} & \pi^{-\frac{s}{2}} \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) Z \begin{vmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \cdots & \gamma_m \\ \delta_1 & \delta_2 & \cdots & \delta_m \end{vmatrix} (s)_Q \\ &= \frac{\exp\left(-2\pi i \sum_{j=1}^m \gamma_j \delta_j\right) \pi^{-\frac{m-s}{2}}}{\sqrt{\det Q}} \Gamma\left(\frac{m-s}{2}\right) Z \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \cdots & \delta_m \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & \cdots & -\gamma_m \end{vmatrix} (m-s)_{Q^{-1}} \end{aligned}$$

が成立します。([3])

Epstein zeta function を使って先ほどの関数 $M(s)$ を表記すると

$$M(s) = -Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} (2s)_Q, \quad Q(x_1, x_2, x_3) = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

と成るので、以下 Epstein zeta function による表示式を扱うことにします。

更にこの定義を n 次元まで拡張します：

定義. 関数 $Q(x_1, x_2, \dots, x_n)$, $\varphi_n(s)$, $\varphi_n(s, a)$ を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} Q(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \sum_{j=1}^n x_j^2, \\ \varphi_n(s) &:= -\pi^{-s} Z \underbrace{\begin{vmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \cdots & \frac{1}{2} \end{vmatrix}}_n (2s)_Q, \\ \varphi_n(s, a) &= -\pi^{-s} \sum_{\substack{m_1, \dots, m_n \in \mathbb{Z} \\ (m_1, \dots, m_n) \neq (0, \dots, 0)}} \frac{(-1)^{m_1 + \cdots + m_n}}{(m_1^2 + \cdots + m_n^2 + a)^s}, \quad a > 0. \end{aligned}$$

一般次元の場合にも $s = \frac{1}{2}$ の値を n 次元 NaCl 型マーデルング定数と定義すると、 $\varphi_n\left(\frac{1}{2}\right)$ は次の漸化式を満たしています：

Theorem. n を 1 以上の整数とする。この時、

$$(i) \quad \sqrt{\pi}\varphi_1\left(\frac{1}{2}\right) = 2\log 2,$$

$$(ii) \quad \sqrt{\pi}\varphi_{n+1}\left(\frac{1}{2}\right) - \sqrt{\pi}\varphi_n\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$= 2^{\frac{3(n+1)}{2}} \sum_{k_1, \dots, k_n \in \mathbb{N}} \left\{ \sum_{j=1}^n (2k_j - 1)^2 \right\}^{-\frac{n-1}{4}} \sum_{m \in \mathbb{N}} (-1)^{m-1} m^{\frac{n-1}{2}} K_{\frac{n-1}{2}} \left(\pi m \sqrt{\sum_{j=1}^n (2k_j - 1)^2} \right)$$

が成り立つ。ここで、 $K_\nu(x)$ は変形 Bessel 関数。

Corollary.

$$(i) \quad \sqrt{\pi}\varphi_1\left(\frac{1}{2}\right) = 2\log 2,$$

(ii) $\chi_4(n)$ を mod 4 の Dirichlet 指標、 $\sigma_0(n) = \sum_{d|n} 1$ とすると

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi}\varphi_2\left(\frac{1}{2}\right) &= -4(\sqrt{2}-1)\zeta\left(\frac{1}{2}\right)L\left(\frac{1}{2}, \chi_4\right) \\ &= 8 \sum_{k, m \in \mathbb{N}} (-1)^{m-1} K_0(\pi m(2k-1)) + 2\log 2 \\ &= 8 \sum_{n \in \mathbb{N}} K_0(\pi n)\sigma_0(n) - 24 \sum_{n \in \mathbb{N}} K_0(2\pi n)\sigma_0(n) \\ &\quad + 16 \sum_{n \in \mathbb{N}} K_0(4\pi n)\sigma_0(n) + 2\log 2, \end{aligned}$$

$$(iii) \quad \sqrt{\pi}\varphi_3\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}\varphi_2\left(\frac{1}{2}\right) + 16 \sum_{k_1, k_2 \in \mathbb{N}} \frac{1}{\sqrt{(2k_1-1)^2 + (2k_2-1)^2}} \\ \times \frac{1}{\exp\left(\pi\sqrt{(2k_1-1)^2 + (2k_2-1)^2}\right) + 1}.$$

3 Sketch of proof

“Sketch of proof” と書きましたが、詳しい証明は付けません。しかし以下の Lemmas を組み合わせることで Theorem, Corollary が得られることは容易に分かると思います。

Lemma 1.

$$(i) \quad \varphi_1(s) = 2(1 - 2^{1-2s})\pi^{-s}\zeta(2s),$$

$$(ii) \quad \varphi_{n+1}(s) - \varphi_n(s) = 2 \sum_{m \in \mathbb{N}} (-1)^m \varphi_n(s, \pi m^2) + \varphi_1(s)$$

Lemma 2 ([1, 2]). $K_\nu(x)$ を変形ベッセル関数とすると

$$2K_\nu(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{(c)} (x/2)^{\nu-2s} \Gamma(s-\nu) \Gamma(s) ds, \quad c > \max(0, \Re \nu);$$

$$\begin{aligned}
K_\nu(x) &= K_{-\nu}(x); \\
K_{n+(1/2)}(x) &= K_{-n-(1/2)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \sum_{r=0}^n \frac{(n+r)!}{r!(n-r)!(2x)^r}; \\
K_\nu(x) &\sim \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu+n+\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu-n+\frac{1}{2})n!(2x)^n} \quad \left(|\arg x| < \frac{3\pi}{2}\right) \\
&= O\left(x^{-\frac{1}{2}} e^{-x}\right) \quad \text{as } x \rightarrow \infty
\end{aligned}$$

が成り立つ。

Lemma 3 ([4]). $\{a_n\}, \{b_n\}$ を複素数列、 $\{\lambda_n\}, \{\mu_n\}$ を単調増加する正値数列とする。また Dirichlet 級数

$$\varphi(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{\lambda_n^s}, \quad \psi(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{\mu_n^s}$$

をある半平面で絶対収束し、関数等式

$$(2) \quad \Delta(s)\varphi(s) = \Delta(\delta-s)\psi(\delta-s) \quad (\Delta(s): \text{多重ガンマ因子})$$

が成り立つものとする。次に $E(x)$ を $\Delta(s)$ を (逆) メリソ変換したもの

$$E(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{(\kappa)} \Delta(s) x^{-s} ds.$$

とし、 $\Phi(x), \Psi(x), \chi_1(s), \chi_2(s)$ を各々

$$\begin{aligned}
\Phi(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} a_n E(\lambda_n x), \quad \Psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n E(\mu_n x), \\
\chi_1(s) &= \chi_{1,A}(s) = \int_0^{\infty} \left(\frac{x}{A}\right)^s \Phi(x) \frac{dx}{x} \\
\chi_2(s) &= \chi_{2,A}(s) = \int_0^{\infty} \left(\frac{x}{A}\right)^s \Psi(x) \frac{dx}{x}
\end{aligned}$$

とする。この時、関数等式 (2) と

$$(2)' \quad \chi_1(s) = \chi_2(\delta-s).$$

は同値である。

また、 $\chi_A(s)$ を χ_1 と χ_2 の共通部分での値とし、閉積分路 C を内部に S を含むものとする。この時、“residual function” $P(x)$ を

$$(3) \quad P(x) = P_A(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \chi_A(s) x^{-s} ds$$

で定義すると、関数等式 (2) と

$$(2)'' \quad \Phi(x) = \left(\frac{A}{x}\right)^{\delta} \Psi\left(\frac{A^2}{x}\right) + P\left(\frac{x}{A}\right)$$

は同値である。

Lemma 4 ([1, 2]). Dirichlet 級数 $\varphi(s)$ ($\alpha > 0$) に対し、

$$(4) \quad \varphi(s, \alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{(\lambda_n + \alpha)^s}$$

とすると、 $\varphi(s, \alpha)$ は $\sigma > \max\{\delta - \frac{1}{2}, -1\}$, $s \neq 0$ で

$$(5) \quad \begin{aligned} & A^{-s} \Gamma(s) \varphi(s, \alpha) \\ &= 2\alpha^{\frac{s-\delta}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} b_n \mu_n^{\frac{s-\delta}{2}} K_{s-\delta}(2A\sqrt{\alpha\mu_n}) + A^{-s} \int_0^{\infty} e^{-\alpha u} u^{s-1} P(u) du, \end{aligned}$$

と変形することが出来る。

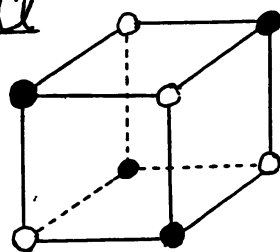
逆に、 $\varphi(s, \alpha)$ が関数等式 (5) を満たすならば、(2)' が成り立つ。

参考文献

- [1] B. C. Berndt, Generalized Dirichlet series and Hecke's functional equation, *Proc. Edinburgh Math. Soc.* **15** (1967), 309–313.
- [2] B. C. Berndt, Identities involving the coefficients of a class of Dirichlet series. IV, *Trans. Amer. Math. Soc.* **149** (1970), 179–185.
- [3] P. Epstein, Zur Theorie allgemeiner Zetafunctionen, *Math. Ann.* **56** (1903), 615–644.
- [4] S. Kanemitsu, Y. Tanigawa and M. Yoshimoto, On rapidly convergent series for the Riemann zeta-values via the modular relation, (preprint).
- [5] H. J. Mellin, Die Dirichletschen Reihen, die zahlentheoretischen Funktionen und die unendlichen Produkte von endlichem Geschlecht, *Acta Soc. Sci. Fennicae* **31** (1902), 1–48; and *Acta Math.* **28** (1904), 37–64.

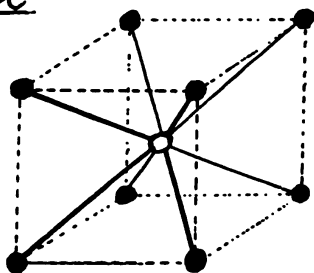
主な結晶の構造

NaCl



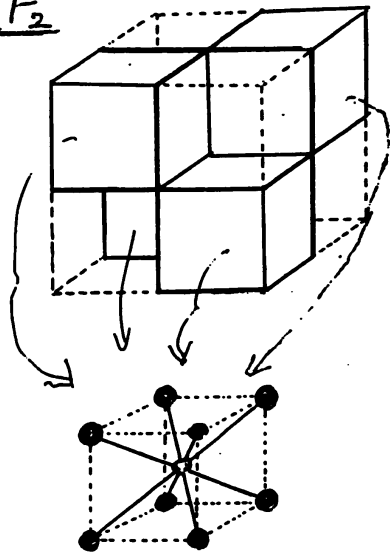
○ Na ● Cl

CsCl



○ Cs ● Cl

CaF₂

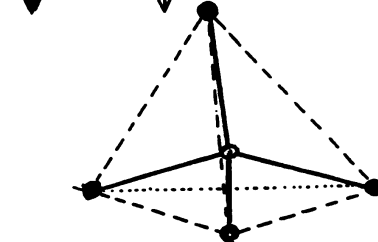
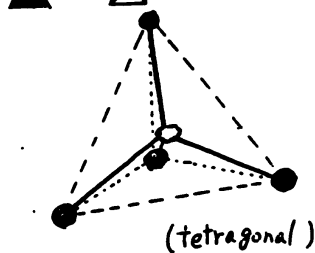
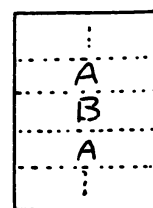


○ Ca ● F

ZnS (Wurzite)

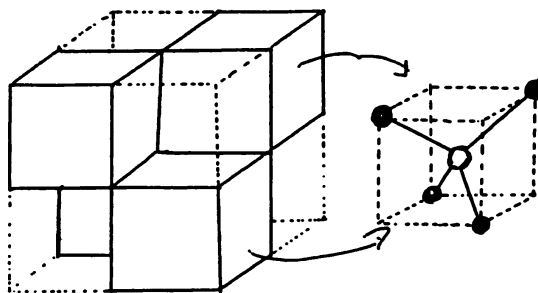


structure



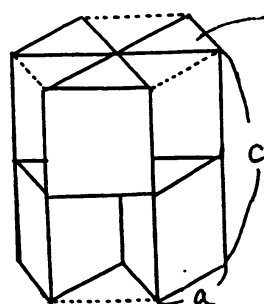
○ Zn ● S

ZnS (Zince Blende)

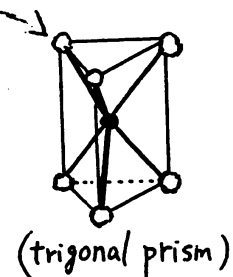


○ Zn ● S

NiAs



(hexagonal)



○ Ni ● As