

非線形格子の熱的性質

戸田盛和 (横浜国大工応数)

ソリトンの統計を考える上で一つの目標とするため、非線形格子の分配関数を求めておきたい。ここでは1次元格子に対し、扱いやすい pressure ensemble を考察し、分配関数と1体分布関数を求める。さらに剛体球系と調和格子を両方の極限として扱うことにする。

1. Pressure ensemble

N 個の分子からなる1次元格子を考え、この他に左端に固定された分子を1個おく。固定された分子を $n=0$ 、その右に順次に $n=1, 2, \dots, N$ の分子が並んでいるものとする。この体系の一番右の分子 $n=N$ には右方から圧力 p が加わっているとし、圧力一定の統計力学系 ensemble を扱う。温度を T とし

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma = \frac{p}{kT} \quad (1.1)$$

と置く。最近接分子間の相互作用 ϕ を考え、 x のポテンシャルを

$$\phi(r_n) = \phi(x_n - x_{n-1}) \quad (1.2)$$

とする。ここで x_n は n 番目の分子の位置を表す。 x_N を定めたとする状態和 (分配関数) は、これを $K_N(x_N)$ とすると

$$\begin{aligned} K_N(x_N) &= \int \cdots \int e^{-\beta \sum_n \phi(r_n)} dx_1 \cdots dx_{N-1} \\ &= \int \cdots \int \prod e^{-\beta \phi(x_n - x_{n-1})} dx_1 \cdots dx_{N-1} \end{aligned} \quad (1.3)$$

これは求めるので Fourier-Laplace 変換を作ると

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} K_N e^{-\gamma x_N} dx_N &= \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(r_n) - \gamma r_n} dr_n \\ &= Q(\gamma)^N \end{aligned} \quad (1.4)$$

と分る。したがって

$$Q(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(x) - \gamma x} dx \quad (1.5)$$

この体系において n 番目の分子が x にある確率、すなわち分布関数を $g_n(x)$ とすると

$$g_n(x) = \frac{1}{Q(\gamma)^n} K_n(x) e^{-\gamma x} \quad (1.6)$$

で与えられる。全体としての分布関数は $g(x) = \sum_n g_n(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_n(x) dx = 1 \quad (1.7)$$

$$\text{ここで} \quad K_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x-x') K_{n-1}(x') dx' \quad (1.8)$$

が成り立つから

$$\int_{-\infty}^{\infty} K_n(x) e^{-\gamma x} dx = Q(\gamma)^n \quad (1.9)$$

また x_n の平均 (状態方程式) は

$$\bar{x}_n = \int_{-\infty}^{\infty} x g_n(x) dx, \quad \bar{r} = \frac{1}{n} \bar{x}_n = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \log Q(\gamma) \quad (1.10)$$

で与えられる。

2. 非線形格子

$$\phi(r) = \frac{a}{b} e^{-b(r-\sigma)} + a(r-\sigma) - \frac{a}{b} \quad -\infty < r < \infty \quad (2.1)$$

とする。このとき

$$Q(\gamma) = e^{-\gamma\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{a}{b} (e^{-bx} - 1) - (\beta a + \gamma)x \right\} dx$$

ここで $y = e^{-bx}$ とおくと

$$\begin{aligned} Q(\gamma) &= e^{-\gamma\sigma} \frac{e^{\beta a/b}}{b} \int_0^{\infty} y^{-1 + (\beta a + \gamma)/b} e^{-\beta a y/b} dy \\ &= e^{-\gamma\sigma} \frac{e^{\beta a/b}}{b} \left(\frac{b}{a\beta} \right)^{(\beta a + \gamma)/b} \Gamma \left(\frac{\beta a + \gamma}{b} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

ただし、ここで $\Gamma(z)$ は ガンマ関数 である。状態方程式は

$$\bar{r} = \sigma - \frac{1}{b} \left\{ \log \frac{b}{\beta a} + \psi \left(\frac{\beta a + \gamma}{b} \right) \right\} \quad (2.3)$$

ただし

$$\psi(x) = \frac{d \Gamma(x)}{dx}$$

は digamma 関数を表す。→ 戸田盛和「非線形格子力学」(岩波)。

ポテンシャル (2.1) は 図1 のように、 $b \rightarrow \infty$ で 剛体球に引力がかったもので

$b \rightarrow 0$ では $\kappa = ab$ を力の定数とする調和力ポテンシャルになる, したがってこの両極限で (2.2), (2.3) は剛体球系および調和格子の式を与えるはずである. 次にはこれを確かめよう.

(a) 剛体球 limit, $b \rightarrow \infty$

このときは (2.2) で $\Gamma(z)$ の z は $z \ll 1$ とする.

$$z \ll 1 \quad \Gamma(z) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{z \sin \pi z}} \frac{1-z}{1+z} = \frac{1}{z} \{1 + O(z)\} \quad (2.4)$$

したがって (2.2) から直ちに

$$Q(\gamma) \simeq \frac{e^{-\gamma \sigma}}{\beta a + \gamma} \quad (b \rightarrow \infty) \quad (2.5)$$

(2.3) は

$$\bar{r} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \log Q \simeq \sigma + \frac{1}{\beta a + \gamma} = \sigma + \frac{kT}{a + p} \quad (2.6)$$

を与える.

(b) 調和格子 limit, $b \rightarrow 0$ したがって $\kappa = ab = \text{有限}$

このときは

$$z \gg 1 \quad \Gamma(z) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{z}} e^{-z} z^z \quad (\text{Stirlingの式}) \quad (2.7)$$

したがって (2.2) から

$$Q(\gamma) \simeq e^{-\gamma \sigma} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta a b}} e^{-\frac{\gamma}{b}} \left(\frac{\beta a + \gamma}{\beta a} \right)^{(\beta a + \gamma)/b} \quad (2.8)$$

そこで $b \rightarrow 0$, $\kappa = ab = \text{有限}$ のとき

$$\frac{\beta a + \gamma}{b} \log \left(\frac{\beta a + \gamma}{\beta a} \right) \simeq \frac{\beta a + \gamma}{b} \left(\frac{\gamma}{\beta a} - \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\beta^2 a^2} \right) \simeq \frac{\gamma}{b} + \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{\beta a b} \quad (2.9)$$

であるから

$$Q(\gamma) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \kappa}} \exp \left(-\gamma \sigma + \frac{\gamma^2}{2\beta \kappa} \right) \quad (2.10)$$

$$\bar{r} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \log Q \simeq \sigma - \frac{\gamma}{\beta \kappa} = \sigma - \frac{p}{\kappa} \quad (2.11)$$

3(a) 剛体球系の場合の直接の計算

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & (x < \sigma) \\ a(x - \sigma) & (x > \sigma) \end{cases} \quad (a > 0) \quad (2.12)$$

これに於て

$$Q(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(r) - \gamma r} dr = \frac{e^{-\gamma \sigma}}{\beta a + \gamma} \quad (2.13)$$

これは (2.4) と一致している.

さらにこのとき

$$Q(\gamma)^n = \frac{e^{-n\gamma \sigma}}{(\beta a + \gamma)^n} = \frac{e^{n\beta a \sigma}}{(n-1)!} \int_{n\sigma}^{\infty} e^{-(\beta a + \gamma)x} (x - n\sigma)^{n-1} dx \quad (2.14)$$

故に (1.9) の逆変換として

$$K_n(x) = \begin{cases} 0 & (x < n\sigma) \\ \frac{1}{(n-1)!} (x-n\sigma)^{n-1} e^{-\beta a(x-n\sigma)} & (x > n\sigma) \end{cases} \quad (2.15)$$

これを用いて分布関数は

$$g_n(x) = \begin{cases} 0 & (x < n\sigma) \\ \frac{(x-n\sigma)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-(\beta a + \gamma)(x-n\sigma)} & (x > n\sigma) \end{cases} \quad (2.16)$$

$$= \frac{(x-n\sigma)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{e^{-x/(\bar{r}-\sigma)}}{(\bar{r}-\sigma)^n} \quad (x > n\sigma)$$

とすると、平均位置 $\bar{r} = \sigma + \frac{kT}{a+\gamma} = \sigma + \frac{1}{\beta a + \gamma}$ を用いる。

3(b) 言同和格子

$$\phi(r) = \frac{\kappa}{2} (r-\sigma)^2 \quad (3.1)$$

このとき直ちに

$$Q(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(r) - \gamma r} dr = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \kappa}} \exp\left(-\gamma \sigma + \frac{\gamma^2}{2\beta \kappa}\right) \quad (3.2)$$

これは (2.10) と一致し、さらに

$$Q(\gamma)^n = \sqrt{\frac{\beta \kappa}{n 2\pi}} \left(\frac{2\pi}{\beta \kappa}\right)^{n/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\beta \kappa}{2n} (x-n\sigma)^2\right\} e^{-\gamma x} dx \quad (3.3)$$

と書ける。よって (1.9) の逆変換として

$$K_n(x) = \sqrt{\frac{\beta \kappa}{n 2\pi}} \left(\frac{2\pi}{\beta \kappa}\right)^{n/2} \exp\left\{-\frac{\beta \kappa}{2n} (x-n\sigma)^2\right\} \quad (3.4)$$

したがって

$$g_n(x) = \sqrt{\frac{\beta \kappa}{n 2\pi}} \exp\left\{-\frac{\beta \kappa}{2n} (x-n\sigma)^2 - \gamma x + n\gamma \sigma - \frac{n\gamma^2}{2\beta \kappa}\right\}$$

$$= \sqrt{\frac{\beta \kappa}{n 2\pi}} e^{-(\beta \kappa / 2n)(x-n\sigma)^2} \quad (3.5)$$

平均位置 $\bar{r} = \sigma - \frac{\gamma}{\kappa}$ を用いる。

(注) 剛体球についての分布関数の計算はすでに永富健夫氏によって求められている。言同和格子についての計算もすでに知られたものがある。これらについては戸田盛和：「液体構造論」にくわしく述べられている。

4. 上の計算からわかるように Γ 関数は指数型ポテンシャル (2.1) と密接な関係がある。この点を明らかにし、さらに Stirling の公式とこの観点から導いてみよう。

Γ 関数は

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{-1+z} e^{-t} dt$$

によって定義される。ここで

$$t = zy$$

とおけば

$$z^{-z} \Gamma(z) = \int_0^{\infty} y^{-1+z} e^{-zy} dy$$

$$y = e^{-r} \text{ とおくと } = e^{-z} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z\phi(r)} dr$$

とすると、なんじここで

$$\phi(r) = e^{-r} + r - 1$$

であるが、これは指数型ポテンシャル (2.1) にほかならない。

$\phi(r)$ は $r=0$ で 0 であり、この付近で

$$\phi(r) = \frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{6} r^3 + \frac{1}{24} r^4 - \dots$$

と展開される。 $z \gg 1$ のときは右辺の 1 項 $\frac{1}{2} r^2$ だけをとれば十分である。
(調和ポテンシャル)

(仮定)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{z}{2} r^2} dr = \sqrt{\frac{2\pi}{z}}$$

を用いて

$$\Gamma(z) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{z}} z^z e^{-z} \quad (z \gg 1)$$

を得る。

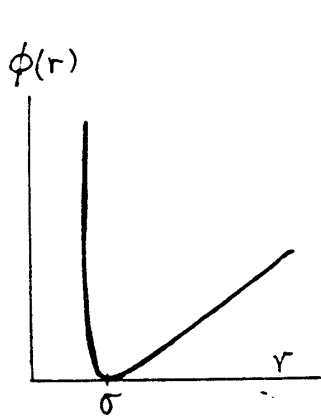
さらに漸近展開とすると

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z\left(\frac{1}{2}r^2 - \frac{r^3}{6} + \frac{r^4}{24}\right)} dr &\simeq \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{z}{2}r^2} \left(1 + \frac{z}{6}r^3 + \frac{z^2}{72}r^6\right) \left(1 - \frac{z}{24}r^4\right) dr \\ &\simeq \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta^2} \left(1 + \frac{1}{92}\zeta^6 - \frac{1}{62}\zeta^4\right) d\zeta = \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \left\{1 + \left(\frac{1}{9} \frac{15}{8} - \frac{1}{6} \frac{3}{4}\right) \frac{1}{z}\right\} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \left(1 + \frac{1}{12z}\right) \end{aligned}$$

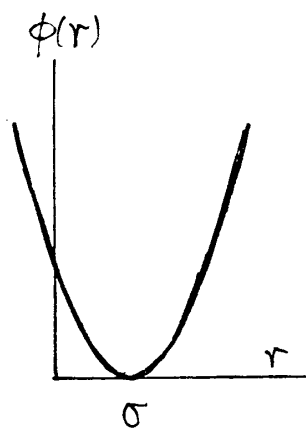
になり

$$\Gamma(z) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{z}} z^z e^{-z} \left(1 + \frac{1}{12z}\right) \quad (\text{Stirling の式})$$

を得る。

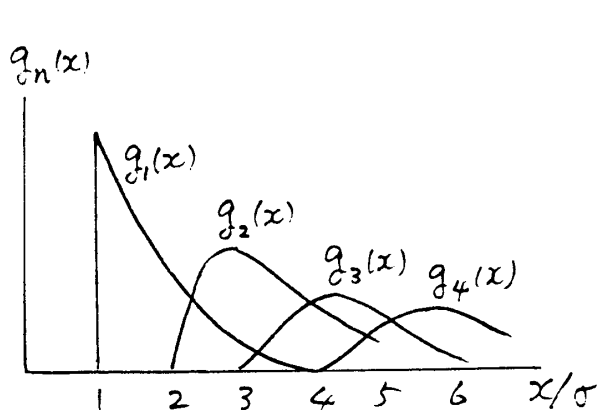


(a) 剛体球に近い場合
($b \gg \frac{1}{\sigma}$)

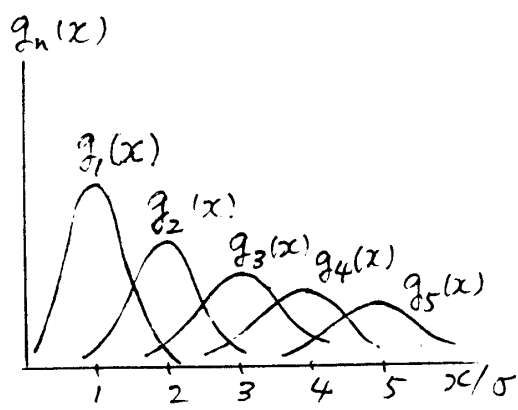


(b) 調和ポテンシャルに近い場合
($b \ll \frac{1}{\sigma}$, $ab = \text{有限}$)

図1. 指数型ポテンシャル (2.1)



(a) 剛体球系



(b) 調和格子

図2. 分子分布関数
(概念図, $\bar{r}$ を適当に与えた場合)