



Title	有限氷の Pauling エントロピー
Author(s)	鈴木, 義男
Citation	低温科学. 物理篇, 24, 19-39
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/18033">http://hdl.handle.net/2115/18033</a>
Type	bulletin (article)
File Information	24_p19-39.pdf



[Instructions for use](#)

## 有限の氷の Pauling エントロピー\*

鈴木 義 男

(低温科学研究所 物理部門)

(昭和 40 年 11 月受理)

### 目 次

I. ま え が き	19
II. 問題の設定	21
III. 計算 その 1	22
IV. 表面の寄与	23
V. 計算 その 2	25
VI. 計算 その 3	25
VII. 原子の番号つけ	28
VIII. Bjerrum の誤り	28
IX. 1 次元環近似	29
X. 正方格子の厳密な取扱い その 1	30
XI. 正方格子の厳密な取扱い その 2	33
XII. 2, 3 の物理的補足	34
XIII. 要 約	35
謝 辞	36
文 献	36

### I. ま え が き

プロトン位置の不定さのため氷が余分のエントロピーをもつであろうと初めて考えたのは Pauling である。彼は、表面の影響を考慮せず、このエントロピーを水 1 分子あたり、 $k \ln 3/2$  ( $k$  はボルツマン常数:  $1.38 \times 10^{-16}$  erg/deg), すなわち、 $0.806$  cal/deg·mol と計算した<sup>1)</sup>。この不定さは絶対零度までそのまま残り、したがって氷は絶対零度でもこれだけのエントロピーを持つと彼は考え、これを残留エントロピーとよんだ。

絶対零度の氷のエントロピーは実験では次のように求まる。分光学的測定から水蒸気の水分子の内部運動状態がきまると、統計力学から水蒸気のエントロピーがきまる。これを基点としてあとは比熱と潜熱との測定から、任意の温度の水(氷)のエントロピーがきまる。もちろん比熱の測定を絶対零度まで行なうことはできないが、その附近の値はより高温の値から外挿して求める。

Giauque ら<sup>2)</sup> は氷の比熱の  $10^\circ\text{K}$  までの測定から、絶対零度の氷のエントロピーとして

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 769 号

0.82±0.05 cal/deg·mol を与えた。この値と Pauling の計算値とのよい一致は、Pauling がその計算に用いた氷の模型 (次節をみよ) の正しさを示すものと考えられている。

この論文はしかし、氷の残留エントロピーのそのような物理的側面を論ずるものではない。Pauling 模型における残留エントロピーは数学的に明確に定義される概念であって、その正確な計算は格子組合せ理論 (Lattice combinatorics) の立場から興味のある問題なのである\*。この論文は数学的に定義された量としての残留エントロピーを取り扱かうもので、それを強調するため、残留エントロピーの代わりに Pauling エントロピーということにしよう。

さて、はじめにのべたように Pauling は表面の影響を考慮していない。それで彼の計算に意味があるためには、次の命題がなりたっていなければならないと思われる：

命 題 大きな氷では Pauling エントロピーに対する表面の影響は、全 Pauling エントロピーに対して無視できる。

この命題がなりたてば、Pauling の扱った問題は、物理的に意味のある次の問題となる：

問題 1 大きな氷における 1 分子あたりの Pauling エントロピーの値を求めよ。

1 分子あたりの Pauling エントロピーに対して Pauling が与えた値、 $k \ln 3/2$  が正確な値より小さいことはすでに Onsager が指摘し\*\*、またそのよりよい値を求めることも DiMarzio<sup>4)</sup> が試みているが、上記の命題自体は Pauling 以来自明と考えられているようで、この命題が論じられたことはないようである。しかし、この命題は、Pauling エントロピーに対する表面の影響が短範囲型 (short range type) であることを意味するもので、必ずしも自明とはいえない。もちろん命題の正しいことは証明でき、Pauling, Onsager, DiMarzio らはすべて問題 1 を論じていたのである\*\*\*。

表面の影響が短範囲型であれば、大きな氷で表面の寄与は全 Pauling エントロピーの中から一意的に抽出されうるであろう。この寄与は表面 Pauling エントロピーとよぶのが自然である。そこで次のような問題が生まれる：

問題 2 大きな氷の、表面 Pauling エントロピーの表式を求めよ。

この問題に答えることが、この論文の目的であった。表面エントロピーの存在を保証する前記の命題は、一方では、表面エントロピーが全 Pauling エントロピーに対してきわめて小さいことを示すものなので、問題 2 に答えるためには、Pauling エントロピーの厳密な計算が必要とされる。それで、命題の証明と問題 1 に対するより正確な答えとが、問題 2 の解答とともに生れたのである。正方格子の矩形結晶については、表面 Pauling エントロピーの正確な表式と高次近似値とを XI 節で与えるが、一般の格子については第 1 近似値を与えたに止まる。

小さな氷については、表面 Pauling エントロピーの一意的な分離は期待できない。そこで問題は、

\* Pauling の計算をフェライトの残留エントロピーの計算に適用した例として文献 3) がある。(名古屋大学工学部、中野藤生、志水正男両教授の教示による)。

\*\* 文献 3) の 1010 頁参照。

\*\*\* もし命題がなりたたず、影響が長範囲型 (long range type) であると、問題 1 の解は 0 となると思われる。

問題 3 小さな氷の Pauling エントロピーの表式を求めよ。

となろう。以上の各問題は相互に密接な関係があり、一括すれば、有限の氷の Pauling エントロピーの計算の問題といえる。そこで、次節で有限の氷の Pauling エントロピーの厳密な定義を与え、III 節以下でそれについて詳しく調べてゆこう。

## II. 問題の設定

あとで判るよう、氷の Pauling エントロピーは、酸素原子の作る格子の配位数が 4 であることでほとんどきまる。それで氷の Pauling 模型 (Bernal-Fowler 模型というべきか、後段をみよ) を一般化した形で定義しよう。

まず「無限氷格子」を定義する。

定義 1 配位数 4 の無限格子を考える。格子点 (酸素原子) を結ぶ線分 (水素結合) 上に 2 個の席 (プロトン位置) をおいた時、この格子を無限氷格子という。

これ以上の限定はさしあたり不要である。したがって格子は、実際の氷の中の酸素原子の作る格子でもよいしダイヤモンド格子でもよい。また 2 次元正方格子でもかごめ格子でもよい (第 1 図)。

定義 2 2 個の席の間で結合をきるような「表面」で囲まれた、無限氷格子の一部分を、「有限氷格子」という。

記述を簡単にするため次のようないい方を定義しておく。

定義 3 各結合はその結ぶ

2 つの格子点のいずれにも属するという。席は近い方の格子点に属するという。格子点からいえば格子点の (持つ) 結合、席という。表面できられた結合を外線 (surface bonds), きられない結合を内線 (inner bonds) という。

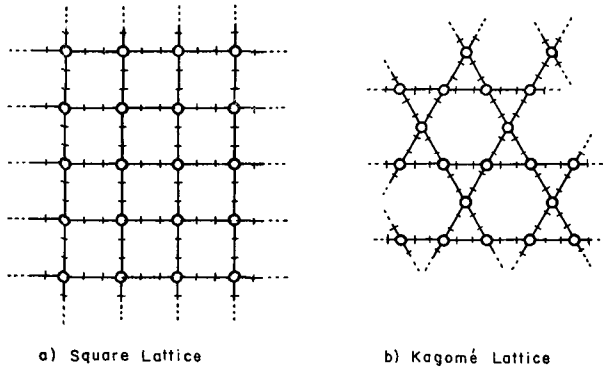
次に、「ある氷格子で許される (プロトン) 配置」という概念を定義する。

定義 4 許される配置とは、その氷格子のすべての内線、すべての格子点について次の条件を満足するように、すべての席に 2 つの状態 (在席または空席) のいずれかをわりあてるやり方のことである。

条件 1) 内線上の 2 つ席のうち 1 つは在席, 1 つは空席である。

条件 2) 格子点の 4 つの席のうち, 2 つは在席, 2 つは空席である。

条件 1) は水素結合の性質であり, 条件 2) は氷内部で酸素と水素とは中性の水分子を作るということで分子条件とよばれる。この模型は Bernal-Fowler の提案したものである<sup>5)</sup>。Pauling は Bernal-Fowler 模型における無数の許される配置が同じエネルギーをもち自由に移り変れる



第 1 図 2 次元模型

結果、エントロピーに寄与すると考えたのであった。

有限氷格子で許される配置の数を  $w$  とすれば、その Pauling エントロピー  $S$  は

$$S = k \ln w \quad (1)$$

で与えられる。

### III. 計算 その 1

有限氷格子を格子点数  $n$  と内線数  $h$  で限定する。それ以上の限定はさしあたり不要である。すべての格子点は各 4 つの席をもち、また外線は各 1 つ、内線は各 2 つの席をもつから、外線数  $f$  は次式で与えられる。

$$f = 4n - 2h \quad (2)$$

いますべての内線について条件 1) を満足する配置の数を  $w_0$  としよう。各外線の席は在席か空席かであり、また各内線では 2 つの席のいずれかが在席であるから、

$$w_0 = 2^h \cdot 2^f = 2^{2n} \cdot 2^{f/2} \quad (3)$$

である。ここで注意すべきは、いま数えた配置では、各配置のプロトン数 (在席の席の数) は外線のプロトン数で変り、すべての配置で同一ではないことである。条件 2) がすべての格子点についてみたされた時に、プロトン数ははじめて  $2n$  ときまるのである。

さて、ここで格子点に 1 から  $n$  まで任意に番号をつける。  $i$  番目までのすべての格子点について条件 2) を満足し、またすべての内線について条件 1) を満足する配置の数を  $w_i$  としよう。許される配置数は  $w_n$  に他ならない。

$$w_i/w_{i-1} \equiv p_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (4)$$

とおけば、

$$w = w_n = w_0 \cdot \frac{w_1}{w_0} \cdots \frac{w_n}{w_{n-1}} = w_0 \prod_{i=1}^n p_i \quad (5)$$

となる。

$$P = \prod_{i=1}^n p_i \quad (6)$$

とおけば、(3), (5) から

$$w = 2^{2n} \cdot 2^{f/2} \cdot P. \quad (7)$$

$p_i$  は格子点の番号づけに関係するが、 $P$  はもちろん氷格子について確定した数である。

Pauling は  $n$  が大きい時、ほとんどすべての  $p_i$  は  $3/8$  となり  $P$  は  $(3/8)^n$  でよく近似されたと考えた。すると (7) から

$$\ln w \simeq n \ln (3/2) + f(\ln 2)/2, \quad (8)$$

あるいは、近似で省略された項を  $\varepsilon$  とすれば

$$\ln w = n \ln(3/2) + f(\ln 2)/2 + \varepsilon \quad (9)$$

がえられる。この近似が実際よい近似であるかどうかまだ判らないが、一応よい近似である、すなわち

$$|\varepsilon| \ll \ln w \quad (10)$$

がなりたつと仮定しよう。するとまえがきののべた命題は、

$$n \gg f \quad (11)$$

を充分大きい結晶の定義と考えれば近似的に正しいと考えてよからう。また、問題1, 問題3, も近似的に解決していることは明らかである。

しかし問題2については簡単に(8)式右辺第2項をもって答えとするわけにはゆかない。この項が意味があるためには

$$|\varepsilon| \ll f(\ln 2)/2 \quad (12)$$

がなりたたねばならないが、(11)のため、(10)がなりたつていても(12)は保証されないのである。

$p_i$  を適当に近似して(9)の型の式を求める時、(12)の成立についてはつねに疑問が残る。それで  $p_i$  を調べる前に、まったく別の方法で、Pauling エントロピーへの表面の寄与を求めることを次節で考えよう。

#### IV. 表面の寄与

この節の方法は、表面の寄与の値を実際に計算するには不適であるが、その値の上下限を簡単に与えるものである。

Pauling エントロピーに対する、特定の結晶面  $\sigma$  の寄与を考えることにする。1つの有限格子  $C$  を  $\sigma$  に平行な「表面」(II 節で有限格子の定義に用いたもの) で2つの部分、 $C_1, C_2$  に切断する。

$C, C_1, C_2$  における許される配置の集合をそれぞれ、 $W, U, V$  とする。 $\sigma$  のきった結合を  $f$  本とすると、 $C_1, C_2$  には  $f$  本づつの新しい外線が生れている。いま、 $C_1$  のこの  $f$  本の外線上の  $f$  個の席の  $2^f$  通りの状態によって、 $U$  を  $2^f$  個の部分集合、 $U_i (i=1, \dots, 2^f)$  に分類する。 $V$  も同様に  $2^f$  個の部分集合  $V_i (i=1, \dots, 2^f)$  にわけが、この時、 $U_i$  に属する配置と  $V_i$  に属する配置とは対応する外線上の席の状態が逆になっているように番号をつける。いいかえると、 $U_i$  の任意の配置と  $V_i$  の任意の配置とを合せると  $W$  の配置となるようにする。

いま集合の大きさ、つまり集合に属する配置の数を対応する小文字で表わせば、このことから、

$$\sum_{i=1}^{2^f} u_i \cdot v_i < w. \quad (13)$$

逆に  $W$  の任意の配置を  $\sigma$  で2つの部分において考えれば、各々は、ある同一の  $i$  をもつ  $U_i, V_i$  に属する。したがって

$$w < \sum_{i=1}^{2^f} u_i \cdot v_i. \quad (14)$$

(13), (14) から

$$w = \sum_{i=1}^{2^f} u_i \cdot v_i. \quad (15)$$

また明らかに,

$$u = \sum_{i=1}^{2^f} u_i, \quad v = \sum_{i=1}^{2^f} v_i. \quad (16)$$

$C, C_1, C_2$  のエントロピーを  $S, S_1, S_2$  とすれば, 切断によってエントロピーは

$$\Delta S = S_1 + S_2 - S \quad (17)$$

だけ増加したことになる。この増加分は新しく生れた表面によるものといえよう。(15), (16) を使って, (17) から

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln \frac{\sum u_i \cdot \sum v_i}{\sum u_i \cdot v_i}. \quad (18)$$

$C_1$  と  $C_2$  とが面  $\sigma$  に関し対称であるとしよう。 $U_i$  に属する任意の配置を  $\alpha$  とし,  $\alpha$  で, すべての席の状態を逆にしたものを  $\bar{\alpha}$  とする。許される配置のみたす条件 1), 2) はこの操作で不変であるから,  $\bar{\alpha}$  も  $U$  に属する。 $C_1$  と  $C_2$  が対称であるから,  $\bar{\alpha}$  と全く同じ配置が  $V$  にも存在する。この配置は,  $V_i$  に属することは明らかであろう。このような操作によって,

$$u_i = v_i \quad (19)$$

が証明される。 $C_1$  と  $C_2$  とが対称でなくても, 充分大きければ, (19) の代りに比例式,

$$u_i \propto v_i \quad (20)$$

がなりたつであろう。

(20) を使えば(18)は

$$\frac{\Delta S}{k} = \ln \frac{(\sum u_i)^2}{\sum u_i^2}. \quad (21)$$

もちろん

$$(\sum u_i)^2 \geq \sum u_i^2 \quad (22)$$

であり, またよく知られている関係式

$$N \sum_{i=1}^N u_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N u_i \right)^2 = \sum_{i>j} (u_i - u_j)^2 \geq 0 \quad (23)$$

を考えると, (21) から

$$0 \leq \frac{\Delta S}{k} \leq \ln 2^f = f \ln 2 \quad (24)$$

切断によって  $2f$  本の外線が生れたのであるから、外線 1 本あたりのエントロピー  $s'$  は (24) を  $2f$  でわって、

$$0 \leq \frac{s'}{k} \leq \frac{1}{2} 2 \ln \quad (25)$$

となる。(8) 式右辺第 2 項は、表面の寄与の上限を与えるものであることが、(25) から判る。

## V. 計算 その 2

ふたたび前にもどって、 $p_i$  をより詳しく調べてゆくことにしよう。

III 節で定義した  $w_{i-1}$  個の配置の集合を  $W_{i-1}$  とする。すなわち、 $W_{i-1}$  は、すべての内線に対し条件 1) を、また  $i-1$  番目までのすべての格子点について条件 2) をみたすような、すべての配置の集合である。

$W_{i-1}$  を  $i$  番目の格子点の 4 つの席の状態により部分集合にわける。くわしくいえばこの 4 つの席にまず番号をつける。 $W_{i-1}$  の配置を 1 つ 1 つ調べ、その配置が例えば第 1, 2, 4 席が在席で第 3 席が空席なら、それを部分集合  $W_{i-1}^{101}$  に入れる。このように部分集合は 1 または 0 のいずれかをとり 4 つの肩符で区別される 16 通りだけある。各部分集合の大きさは、 $W$  を小文字にして表わす。

$W_{i-1}$  に含まれる配置のうち、第  $i$  格子点について条件 2) を満足するものは、肩符に 1 と 0 とを 2 つずつもつ部分集合に属することは明らかである。したがって、

$$w_i = \sum_{\rho+\sigma+\mu+\nu=2} w_{i-1}^{\rho\sigma\mu\nu}. \quad (26)$$

また、もちろん、

$$w_{i-1} = \sum w_{i-1}^{\rho\sigma\mu\nu}. \quad (27)$$

したがって、(4) から  $p_i$  は部分集合の相対的な大きさの関数となる。

もしすべての  $i$  について、16 個の部分集合が同じ大きさなら、 $p_i$  はすべて  $3/8$  となり、われわれは正確に Pauling の結果に到達し、問題は完全に解決する。われわれはそれほど幸運ではないが、しかし部分集合はいくつかづつは同じ大きさとなることを次節で示そう。そこで判るように、このことは、許される配置のみたすべき条件 1), 2) が、席の 2 つの状態 (在席か空席) について対称であることによるのである。

## VI. 計算 その 3

ある配置が  $W_{i-1}$  に入れるための条件は、その配置がすべての内線に対し条件 1) をみたし、さらに、 $i-1$  番目までの格子点について条件 2) をみたすことであつた。それで、 $W_{i-1}$  を調べる時には、 $i-1$  番目までの格子点を他と区別して扱かわねばならない。そこで次のような言い方を定義しておこう。

定義 5  $i-1$  番目までの格子点を (第  $i$  格子点に対する) 「正規点」という。

定義 6 2 つの正規点を両端とする、すべてが正規点からなる最近接格子点列があると



きに、2つの正規点は連結されているという。

定義 7 1つの正規点に、それに連結されるすべての正規点を併せたものを「塊り」という。塊りの正規点に属する結合はその塊りに属するという。

格子点の番号のつけ方によって、塊りの数は1つでないこともありうる。

条件 1), 2)は前にものべたように、席の状態について対称的である。それで  $W_{i-1}$  に属する任意の配置に、次の2種類の操作を施してえられる配置はまた  $W_{i-1}$  に属する。

操作 1) 正規点に属さない1本の結合上のすべての席(内線なら2つ、外線なら1つ)の状態を同時に反転する。すなわち在席であれば空席に、空席であれば在席にする。

操作 2) 1つの塊りに属するすべての結合上のすべての席の状態を同時に反転する。

いま、第  $i$  格子点の第 1 席の結合(第 1 結合とよぶ)は正規点に属していないとする。 $W_{i-1}^{0111}$  に属する任意の配置をとる。この配置で第 1 席は在席である。この配置に第 1 結合上の操作 1) を施こしてえられる配置は  $W_{i-1}$  に属し、また第 1 席は空席になる。第 2, 3, 4 席については在席のままであるから、この配置は  $W_{i-1}^{0111}$  に属さなければならぬ。逆に  $W_{i-1}^{0111}$  の任意の配置は上の操作で  $W_{i-1}^{0111}$  にうつる。第 2, 3, 4 の肩符は自由にとれるから、8つの等式、

$$\omega^{1^0 \mu \nu} = \omega^{0^0 \mu \nu} \quad (28.1)$$

がえられる(添字は省略した)。

第  $i$  格子点の第 1 結合が1つの塊りに属していても、この塊りに第  $i$  格子点の他の結合が属していなければ、操作 1) の代りに操作 2) を使えば全く同様に(28.1)がえられるが、もし、例えば第 2 結合もこの塊りに属していると、この操作で第 1 席とともに第 2 席の状態も反転する。したがって、(28.1)の代りに、

$$\omega^{11 \mu \nu} = \omega^{00 \mu \nu}, \quad \omega^{10 \mu \nu} = \omega^{01 \mu \nu} \quad (28.2)$$

がえられる。

このように、部分集合の大きさの関係式は、正規点群と第  $i$  格子点との相互位置でvari, したがって  $p_i$  の形も変る。

$p_i$  の形からは、この相互位置関係は次の5つの場合にわけることができる(第2図)。

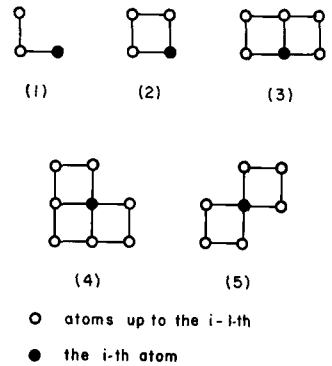
第1の場合: 第  $i$  格子点のどの2つの結合も同じ塊りに属することはない。

第2の場合: 第  $i$  格子点の結合のうち2つだけが同じ塊りに属する。

第3の場合: 第  $i$  格子点の結合のうち3つが同じ塊りに属する。

第4の場合: 第  $i$  格子点の4つの結合が同じ塊りに属する。

第5の場合: 第  $i$  格子点の結合の2つが同じ塊り



第2図 第  $i$  格子点とそれに対する正規点との相対位置の5つの場合の例

に、他の2つが別の同じ塊りに属する。

それぞれの場合に応じて、第  $i$  格子点は第何種であるということにしよう。格子点の番号づけをきめれば、すべての格子点は第1種から第5種までのいずれかになる。

次節にのべるように、実際の氷格子でも、また、第2図に示した2つの2次元模型でも、すべての格子点を第1種か第2種のいずれかにするような番号づけが可能である。それでここでは第1と第2の場合だけを調べておく。

第1の場合： 各肩符について(28.1)型の式がなりたつから、すべての部分集合は同じ大きさとなり、

$$p_i^{(1)} = 3/8. \quad (29.1)$$

肩符は第  $i$  格子点が第1種であることを示すためにつけた。

第2の場合： 第  $i$  格子点の4つの席の番号づけは  $P_i$  には無関係であるから、同じ塊りに属する結合を第1, 第2にとる。第1, 第2肩符については、(28.2), 第3, 第4肩符については(28.1)型の式がなりたつから、

$$w^{11\mu\nu} = w^{00\mu'\nu'}, \quad w^{10\mu\nu} = w^{01\mu'\nu'} \quad (30)$$

がえられる。

$p_i$  の分子はくわしくかくと、

$$w^{0011} + w^{0101} + w^{0110} + w^{1001} + w^{1010} + w^{1100}$$

であるから、

$$p_i^{(2)} = \frac{2w^{11\mu\nu} + 4w^{01\mu\nu}}{8(w^{10\mu\nu} + w^{11\mu\nu})} \quad (29.2)$$

となる。

$$x_i \equiv w_{i-1}^{10\mu\nu} / w_{i-1}^{11\mu\nu} \quad (31)$$

を使えば、(29.1)と(29.2)はまとめて、

$$p_i = (1+2x_i)/4(1+x_i) \quad (29)$$

とかける。

$p_i$  は(3)式から1をこえぬ正数であることは明らかであったが、(29)からその範囲はせばまって、

$$1/4 < p_i < 1/2 \quad (32)$$

となったこと、また(32)の上下限の算術平均は3/8であることを注意しておく。

ここで、あとの計算の便宜上、新しい量  $q_i$ ,  $Q$  を次式で導入しておく：

$$q_i \equiv \frac{8}{3} p_i = \frac{2(1+2x_i)}{3(1+x_i)} \quad (33)$$

$$Q \equiv \prod_{i=1}^n q_i \quad (34)$$

$Q$  を使えば (7) 式は,

$$w = (3/2)^n \cdot 2^{f/2} \cdot Q \quad (35)$$

となる。

## VII. 原子の番号づけ

前節でのべたような、すべての格子点が第 1 種または第 2 種となる番号づけを示そう。

2 次元正方格子： 第 1 図で水平方向に並ぶ格子点列をもとにする。最上段の格子点列の左端から顔次番号をつけ、点列が終れば、下の列の左端にうつる。有限格子の形が水平にむいた矩形であれば、左辺と上辺の格子点は第 1 種、他は第 2 種となる。第 1 種格子点の数  $n_1$  はこの場合  $(f/2)-1$  である ( $f$  は外線数)。一般の場合も  $n_1$  は  $f/2$  程度である。

2 次元かごめ格子： 同じく第 1 図の水平列をもとにして番号をつければよい。

実際の氷格子： (0001) 面凸凹と  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向をもとにする。格子の一番端の (0001) 面の一番端の  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向のジグザグに並ぶ格子点列の、そのまた端の格子点から出発する。この場合も  $n_1$  は  $f/2$  程度であることは簡単な形についてはすぐ判る。この番号づけは次節でのべる Bjerrum の考えたものである<sup>6)</sup>。

## VIII. Bjerrum の誤り

Pauling は、 $W_{i-1}$  のすべての部分集合の大きさを等しいとおいて  $p_i=3/8$  としたが、彼は、条件 1), 2) は、相隣れる結合上の席の状態に弱い相関しか生じないと予想して、この近似を考えたのであろう。

Bjerrum は、Pauling の推論は不完全と考え別の方法で Pauling エントロピーが  $kn \ln 3/2$  であることを「証明」しえたと考えた<sup>6)</sup>。彼は前節の番号づけの順序で結晶を構成してゆく時、1 個の水分子の附加が、許される配置の数をいくら増加するかを計算した。 $i-1$  個の水分子からなる氷の許される配置のうち、第  $i$  分子と結ぶべき 2 本の水素結合線上のプロトン位置の状態が等しい配置の数を  $A$ 、異なる配置の数を  $B$  とすれば、第  $i$  分子の附加により許される配置数は  $A+2B$  にふえることを彼は示した。したがって 1 個の水分子の附加は、

$$\frac{A+2B}{A+B} \quad (36)$$

倍だけ配置数をふやす。ここで彼は、対称の理由により (for reasons of symmetry)  $B=A$  すなわち、(36) を  $3/2$  とし、水分子 1 個あたりの Pauling エントロピーが  $k \ln 3/2$  であることを証明したと考えたのである。

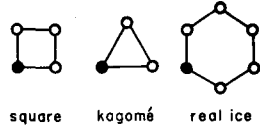
彼の  $A, B$  は、われわれの  $\sum_{\mu, \nu} (w_{i-1}^{\mu\nu} + w_{i-1}^{00\nu})$ ,  $\sum_{\mu, \nu} (w_{i-1}^{10\nu} + w_{i-1}^{01\nu})$  を、非正規線上のプロトン配置の自由度でわたったものに他ならない。したがって彼の  $B/A$  はわれわれの  $x_i^{(2)}$  である。VI 節で示したように、 $x_i^{(2)}$  は対称の考えからは 1 に等しいとはいえない。さらに後節で示すように、Bjerrum の番号づけでは、 $x_i^{(2)}$  は決して 1 とはならない。Bjerrum が  $B=A$  とおいたことは理

由のないばかりか、誤りでもあった。

**IX. 1次元環遠近似**

$x_i^{(2)}$  が簡単に計算できるのは、 $i$  番目までの格子点が1次元環を作っている時である (第3図)。この時の  $x_i^{(2)}$  を  $x^{(2)}(i)$  と書こう。 $i$ , すなわち1次元環の格子点の数を、環の長さという。 $x^{(2)}(i)$  は別論文<sup>7)</sup> (以下論文 II という) に示すよう

$$x^{(2)}(i) = \frac{3^{i-1} + 1}{3^{i-1} - 1} \tag{37}$$



第3図 1次元環

である。(37)は  $i$  の増大とともに急速に1に近づくことに注意しておこう。

さて、任意の第2種格子点を考える。第2種格子点の定義から、この点は適当な正規点と少なくとも1つの1次元環を作る。このような1次元環が、ただ1つしか存在しない時は、この格子点に対する  $x^{(2)}$  は、この環の長さを  $j$  とする時、

$$x^{(2)} = x^{(2)}(j) \tag{38}$$

で与えられることは容易に証明できる。

また、1次元環が2つしかない場合は、短い方の環の長さを  $j$  とする時

$$x^{(2)} > x^{(2)}(j) \tag{39}$$

であることも証明できる。

さらに複雑な場合について  $x^{(2)}$  の値を一般的に論ずることにはわれわれはまだ成功していない。しかし第2種格子点と正規点群との作る図形に更に正規点をつけ加える時に、 $x^{(2)}$  が減少することはないということは、ほとんど確実であろう。そこでわれわれは、第2種格子点が正規点と作る1次元環のうち最短のものの長さを  $j$  とした時に、

$$x^{(2)} \geq x^{(2)}(j) > 1 \tag{40}$$

がなりたつとしよう。 $q$  は  $x$  の単調増加関数であるから、 $x^{(2)}(j)$  に対する  $q$  を  $q^{(2)}(j)$  とかけば、

$$q^{(2)} \geq q^{(2)}(j) > 1 \tag{41}$$

である。

(37)が  $i$  とともに急速に減少することを考えると、正規点の増加に伴う  $q^{(1)}$  の増加はあまり大きくはないと予想される。したがって、すべての  $q^{(2)}$  を、対応する  $q^{(2)}(j)$  で近似することが考えられる。

VII 節の番号づけでは、正方格子ではすべての第2種格子点について  $j=4$ 、実際の氷格子では同じく  $j=6$  である。かごめ格子は複雑で、第2種格子点の約  $2/3$  で  $j=3$ 、残りは  $j=6$  である。

第1表 1次元環の  $x^{(2)}$  と  $q^{(2)}$

$j$	3	4	6
$x^{(2)}(j)$	5/4	14/13	122/121
$q^{(2)}(j)$	28/27	82/81	730/729

(37), (33)から, これらの  $j$  に対する  $x^{(2)}(j)$ ,  $q^{(2)}(j)$  は第 1 表のようになる。

さて, 有限の氷の第 2 種格子点の数を  $n_2$  としよう。上にのべた近似を行なうと, (34), (35) から

実際の氷:

$$w \simeq (3/2)^n \cdot 2^{f/2} \cdot (q^{(2)}(6))^{n_2} \quad (42.1)$$

正方格子:

$$w \simeq (3/2)^n \cdot 2^{f/2} \cdot (q^{(2)}(4))^{n_2} \quad (42.2)$$

かごめ格子:

$$w \simeq (3/2)^n \cdot 2^{f/2} \cdot (q^{(2)}(3))^{2n_2/3} \cdot (q^{(2)}(6))^{n_2/3} \quad (42.3)$$

がえられる。

$$n_2 = n - n_1 \simeq n - f/2 \quad (43)$$

の近似を入れ対数をとると,

実際の氷:

$$\ln w \simeq n(\ln 3/2 + \ln q^{(2)}(6)) + \frac{f}{2}(\ln 2 - \ln q^{(2)}(6)) \quad (44.1)$$

正方格子:

$$\ln w \simeq n(\ln 3/2 + \ln q^{(2)}(4)) + \frac{f}{2}(\ln 2 - \ln q^{(2)}(4)) \quad (44.2)$$

かごめ格子:

$$\begin{aligned} \ln w \simeq n \left( \ln \frac{3}{2} + \frac{2}{3} \ln q^{(2)}(3) + \frac{1}{3} \ln q^{(2)}(6) \right) \\ + \frac{f}{2} \left( \ln 2 - \frac{2}{3} \ln q^{(2)}(3) - \frac{1}{3} \ln q^{(2)}(6) \right) \end{aligned} \quad (44.3)$$

となる。

DiMarzio らは, 1 分子あたりの Pauling エントロピーに対する第 1 補正項 (を  $k$  で割ったもの) として, 実際の氷に対し  $2/729$ , 正方格子に対し  $1/81$  を与えた。(44.1), (44.2) のこの補正は,  $\ln(1+1/729)$ ,  $\ln(1+1/81)$  であるが, これは彼らの方法とわれわれの方法との密接な関係を示すものである。

## X. 正方格子の厳密な取扱い その 1

前節および III 節で行なったように,  $q^{(2)}$  を 1 個または小数個の常数で近似すれば, 形式的には 1 分子あたりの Pauling エントロピーと, 1 表面結合あたりのそれとが求まる。しかし前者の存在も厳密に証明されたとはいえないし, 後者の近似の程度については III 節で論じたように全く判らない。これらの点に答えるためには, より厳密な議論が必要である。

実際の氷格子についてこれを行なうことには成功していないが、正方格子については、 $q^{(2)}$  を厳密に取扱かえる。詳細は論文 II<sup>7)</sup> にゆずるが、この節以下で、その結果を使って、正方格子模型の有限矩形結晶の Pauling エントロピーを厳密に論ずる。この節ではまず1分子あたりの Pauling エントロピーの厳密な定義を示す。

格子点と正規点との相互位置が第4図のような場合の  $x$  は、論文 II の(48)と(50)とから、 $b, m, m'$  の関数として

$$x = x(b, m, m') = \frac{u_0'^* \beta_{b-1}^{m'} \cdot d \cdot \beta_b^m \cdot u_0}{u_0'^* \beta_{b-1}^{m'} \cdot e \cdot \beta_b^m \cdot u_0} \quad (45)$$

とかける。ここに、 $\beta_b$  は  $2^{b-1}$  行  $2^{b-1}$  列、 $\beta_{b-1}$  は  $2^{b-2}$  行  $2^{b-2}$  列の対称行列、 $d, e$  は  $2^{b-2}$  行  $2^{b-1}$  列の行列、 $u_0, v_0'^*$  はそれぞれ、 $2^{b-1}$  次の縦ベクトル、 $2^{b-2}$  次の横ベクトルで、成分がすべて1のものである。

論文 II の VII 節で論じたように、 $x$ 、したがって対応する  $q$  は  $m, m'$  が増大する時に収斂する：

$$\lim_{m \rightarrow \infty} q(b, m, m') = q(b, \infty, m') \quad (46.1)$$

$$\lim_{m' \rightarrow \infty} q(b, m, m') = q(b, m, \infty) \quad (46.2)$$

$$\lim_{\substack{m \rightarrow \infty \\ m' \rightarrow \infty}} q(b, m, m') = q(b, \infty, \infty) \quad (46.3)$$

第4図を幅  $L$  の矩形と考えて別論文の方法を使えば、 $b$  の増大する時の  $q(b, m, m')$  の収斂、さらに  $q(b, \infty, \infty)$  の収斂も証明できる：

$$\lim_{b \rightarrow \infty} q(b, \infty, \infty) = q(\infty, \infty, \infty). \quad (46.4)$$

さて、 $L \times B$  の矩形結晶を考えよう。各格子点の  $q$  は格子点の番号づけを与えればきまる。番号づけは VII 節のようにする。その時の  $b$  行  $m$  列の格子点の  $q$  を  $q_{b,m}$  と書こう。第4図から明らかに、

$$q_{bm} = q(b, m-1, L-m) \quad (47)$$

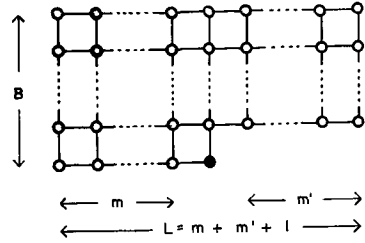
である。(46.3)から、 $L$  の大きい時は、 $q_{bm}$  は両端を除いてほとんど  $q(b, \infty, \infty)$  に等しいことが判る。

$Q$  は、 $q_{bm}$  を使えば、

$$Q = \prod_{i=1}^n q_i = \prod_{b=1}^B \prod_{m=1}^L q_{bm} \quad (48)$$

とかける。したがって、

$$\ln Q = \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L \ln q_{bm} \quad (49)$$



第4図 短形結晶の格子点(●)とその正規点(○)

(46.3), (46.4) を考えて, (49) を次のように変形する:

$$\begin{aligned} \ln Q &= \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L \left[ \ln q(\infty, \infty, \infty) - \left\{ \ln q(\infty, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \ln q(b, \infty, \infty) - \ln q_{bm} \right\} \right] \\ &= B \cdot L \ln q(\infty, \infty, \infty) - L \sum_{b=1}^B \left\{ \ln q(\infty, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty) \right\} \\ &\quad - \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L \left\{ \ln q(b, \infty, \infty) - \ln q_{bm} \right\} \end{aligned} \quad (50)$$

いま扱っている矩形では

$$n = B \times L, \quad f = 2(B+L) \quad (51)$$

であるから, (35), (51) から

$$\begin{aligned} \ln w &= n \left( \ln \frac{3}{2} + \ln q(\infty, \infty, \infty) \right) \\ &\quad + L \left[ \ln 2 - \sum_{b=1}^B \left\{ \ln q(\infty, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty) \right\} \right] \\ &\quad + \left[ B \ln 2 - \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L \left\{ \ln q(b, \infty, \infty) - \ln q_{bm} \right\} \right] \end{aligned} \quad (52)$$

となる。(52) は正確な式で近似はしていない。

いま,

$$\sum_{b=1}^B \left\{ \ln q(\infty, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty) \right\} \equiv \mathcal{A}_1(B) \quad (53)$$

$$\frac{1}{B} \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L \left\{ \ln q(b, \infty, \infty) - \ln q_{bm} \right\} \equiv \mathcal{A}_2(B, L) \quad (54)$$

とおけば, (52) は

$$\begin{aligned} \ln w &= n \left( \ln \frac{3}{2} + \ln q(\infty, \infty, \infty) \right) \\ &\quad + L(\ln 2 - \mathcal{A}_1(B)) + B(\ln 2 - \mathcal{A}_2(B, L)) \end{aligned} \quad (55)$$

とかける。したがって分子あたりの Pauling エントロピー  $S$  は,

$$\begin{aligned} S/k &= \ln w/n = \ln \frac{3}{2} + \ln q(\infty, \infty, \infty) \\ &\quad + \frac{1}{B} \ln 2 - \frac{1}{B} \mathcal{A}_1(B) + \frac{1}{L} \ln 2 - \frac{1}{L} \mathcal{A}_2(B, L) \end{aligned} \quad (56)$$

となる。

(46.4) から

$$\lim_{B \rightarrow \infty} \mathcal{A}_1(B)/B = 0 \quad (57)$$

および, (46.3), (47) から

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \mathcal{A}_2(B, L)/L = 0 \quad (58)$$

がなりたつことは明らかである。

したがって、(56)から、

$$\lim_{\substack{L \rightarrow \infty \\ B \rightarrow \infty}} S/k = \ln \frac{3}{2} + \ln q(\infty, \infty, \infty) \quad (59)$$

となる。すなわち、無限に大きい矩形結晶の1分子あたりの Pauling エントロピーは (59) できまることが厳密に証明された。

(59) で、 $q(\infty, \infty, \infty)$  を  $q(b, \infty, \infty)$  ( $b \geq 2$ ) で近似することを、第  $b$  近似とよぶ。 $q(1, \infty, \infty) = 1$  で、これを使うことは Pauling 近似に他ならない。第1近似の名は、前節の1次元環近似に与える。

第2表 分子エントロピーの補正

$q(b, \infty, \infty)$  は論文 II の XI 節で示したように、 $\beta_b$  を対角行列に変換することから正確に求まるし、また  $m, m'$  の大きい時の  $q(b, m, m')$  から推定できる。 $q(2, \infty, \infty)$  は論文 II の XI 節ではじめの方法で求めた。 $q(3, \infty, \infty)$ ,  $q(4, \infty, \infty)$ ,  $q(5, \infty, \infty)$  は論文 II 附表から、 $m, m'$  の 32 値をとれば、 $b=3, 4$  に対して有効数字 9 桁以上、 $b=5$  に対しても有効数字 8 桁まで正しいことが判る。これらの値を第2表に示す。対数值およびその  $\ln(3/2)$  に対する比もあわせ示す。

$b$	$q(b, \infty, \infty)$	$\ln q(b, \infty, \infty)$	$\ln q/\ln(3/2)$
2	1.01367840	0.01359	0.034
3	1.01894553	0.01877	0.046
4	1.02150939	0.02128	0.052
5	1.02294721	0.02269	0.056
環近似	1.01234567	0.01227	0.032

$q(\infty, \infty, \infty)$  の推定には、いまだ大きい  $b$  までの計算が必要であった。

### XI. 正方格子の厳密を取扱い その2

矩形の縦、横は Pauling エントロピーには無関係であるから、(55) で、 $L$  と  $B$  とをとりかえても  $w$  は変らない。ゆえに、

$$\ln w = n \left( \ln \frac{3}{2} + \ln q(\infty, \infty, \infty) \right) + B(\ln 2 - A_1(L)) + L(\ln 2 - A_2(L, B)) \quad (60)$$

(60) と (55) の差を作ると、

$$L(A_2(L, B) - A_1(B)) = B(A_2(B, L) - A_1(L)). \quad (61)$$

したがって、

$$A_2(L, B) - A_1(B) = B \left( \frac{A_2(B, L)}{L} - \frac{A_1(L)}{L} \right) \quad (62)$$

$B$  を固定して  $L$  を増大させれば、(58) および、(57) ( $B$  を  $L$  でおきかえる) から、右辺は零に近づく。すなわち、

$$\lim_{L \rightarrow \infty} A_2(L, B) = A_1(B). \quad (63)$$

ここで、



$$\lim_{B \rightarrow \infty} \mathcal{A}_1(B) = \mathcal{A}(\infty) \quad (64)$$

とおこう。すると、もちろん

$$\lim_{\substack{L \rightarrow \infty \\ B \rightarrow \infty}} \mathcal{A}_2(L, B) = \mathcal{A}(\infty). \quad (65)$$

Pauling エントロピーへの表面の寄与  $S$  は、(60) の右辺第 2 項および第 3 項である

$$S/k = B(\ln 2 - \mathcal{A}_1(L)) + L(\ln 2 - \mathcal{A}_2(L, B)) \quad (66)$$

$S$  を以下では表面 Pauling エントロピーとよぼう。

(64) と (66) から、充分大きい、 $B, L$  に対して、

$$S/k = (L+B)(\ln 2 - \mathcal{A}(\infty)) \quad (67)$$

外線 1 本あたりの Pauling エントロピーを  $s'$  とすると、(51) と (67) から、

$$\lim_{\substack{L \rightarrow \infty \\ B \rightarrow \infty}} s'/k = \ln 2 - \mathcal{A}(\infty) \quad (68)$$

となる。IV 節の議論から、

$$0 < \mathcal{A}(\infty) < \ln 2 \quad (69)$$

である。

$\mathcal{A}(\infty)$  の近似計算を行なうために、

$$\mathcal{A}(B) \equiv \sum_{b=1}^B \left\{ \ln q(B, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty) \right\} \quad (70)$$

なる量を導入する。明らかに

$$\lim_{B \rightarrow \infty} \mathcal{A}(B) = \mathcal{A}(\infty) \quad (71)$$

である。 $\mathcal{A}(\infty)$  を  $\mathcal{A}(B)$  ( $B \geq 2$ ) で近似することを第  $B$  近似という。 $\mathcal{A}(1)$  は零であって、これを使うことを Pauling 近似または第 0 近似とよぼう。

第 1 近似の名は前節と同じく 1 次元環近似に与える。

第 2 表から計算した  $\mathcal{A}(B)$  を第 3 表に示した。 $r(B)$  は次節で定義される量である。

## XII. 2, 3 の物理的補足

X, XI 節から、正方格子模型の矩形結晶については、まえがきにのべた命題の正しいこと、すなわち、Pauling エントロピーへの表面の影響が短距離型であることが厳密に示されたといえる。

表面の影響が実際上どの深さまでおよんでいるかは、「充分大きな」という言葉に具体的な意味を与えるために必要であって、物理的に興味のある問題である。 $\mathcal{A}(\infty)$  と  $\mathcal{A}_1(B)$  で定義さ

第 3 表 表面エントロピーの補正

$B$	$\mathcal{A}(B)$	$\mathcal{A}(B)/\ln 2$	$r(B)$
2	0.01359	0.020	0.43
3	0.02395	0.035	0.24
4	0.03149	0.045	0.18
5	0.03712	0.054	—
環 近 似	0.01227	0.018	—

れる量

$$r_1(B) \equiv \frac{A(\infty) - A_1(B)}{A(\infty)} \quad (72)$$

は表面の第  $B$  層におよぼす影響を示す 1 つの尺度と考えられる。実際の計算には (72) の代わりに

$$r(B) \equiv \frac{A(B+1) - A(B)}{A(B+1)} \quad (73)$$

を使う。  $r(B)$  が例えば 5% になる  $B$  をもって表面の影響のおよぶ深さの実際的な限度と考えることもできよう。第 3 表には  $r(B)$  を併せ示したが、このためにはさらに大きい  $B$  についての計算が必要と思われる。

X, XI 節の議論の基礎となったのは、行列による  $x^{(2)}$  の定義と、それから帰結される収斂性であった。この方法を実際の氷格子に拡張し、実際の氷格子の場合に、まえがきの問題 1, 2 および命題に対する論理的な答えを与えることはおそらく可能であろうが、実際の数値計算はこの場合にはほとんど不可能である。しかし、1 次元環近似が、実際の氷の場合、正方格子より 1 桁小さい補正項を与えることは、実際の氷についての高次近似が不要なことを示すとも考えられる。

最後に、第 0 近似における表面エントロピーが、実際の氷でどの程度の値かをのべておこう。

氷の (0001) 面には、

$$\frac{2}{(4.52A)^2 \times \sqrt{3}} = 5.71 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \quad (74)$$

の外線がある。したがって、(0001) 面の表面 Pauling エントロピーは第 0 近似で

$$1.38 \times 10^{-16} \times 5.7 \times 10^{14} \times \ln 2/2 = 2.73 \times 10^{-2} \text{erg/deg} \cdot \text{cm}^2 \quad (75)$$

となる。このエントロピーは、  $T=273^\circ\text{K}$  で

$$-7.45 \text{erg/cm}^2 \quad (76)$$

だけ、表面エネルギーに寄与する。氷の表面エネルギーが、この温度で  $100 \text{erg/cm}^2$  の程度であることを考えると、(76) は無視できない量であることが判る。

### XIII. 要 約

2 次元正方格子模型の矩形結晶の Pauling エントロピーを正確に計算し、充分大きな結晶について、このエントロピー  $S$  が、

$$S = n(\ln 3/2 + \delta) + f(\ln 2 - \delta')/2 \quad (77)$$

で与えられることを示した。ここで  $n$  は分子数、 $f$  は表面の自由結合の数であり、また、 $\delta$ 、 $\delta'$  は正の補正項である。結果は、3 次元の実際の氷にも拡張できると思われる。

正方格子の場合、 $\delta$ 、 $\delta'$  の一般的な計算法を与えた。 $\delta$ 、 $\delta'$  の近似値は、第 2 表および第 3

表に,  $\ln q(\infty, \infty, \infty)$ ,  $A(B)$  として第 5 近似まで与えてある。実際の氷については第 1 近似を IX 節に与えた。

### 謝 辞

表面 Pauling エントロピーとは何かとは, 吉田順五教授のいだかれた疑問であった。この疑問がなければこの論文は生れなかったであろう。この論文がこの疑問に対する一つの解答であることを望みつつ, 教授に深く感謝する。

黒岩大助教授ほか, 物理部門の諸兄, さらに, 名古屋大学の伏見康治, 中野藤生, 志水正男の諸教授, 大阪大学の庄司一郎教授からは多くの有益な批判をいただいた。併せて感謝する次第である。

### 文 献

- 1) Pauling, L. 1935 Structure and entropy of ice and of other crystals with randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2608-2684.
- 2) Giaouque, W. F. and Ashley, M. F. 1933 Molecular rotation in ice at 10 K. Free energy of formation and entropy of water. *Phys. Rev.*, **43**, 81-82.
- 3) Anderson, P. W. 1956 Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. *Phys. Rev.*, **102**, 1008-1013.
- 4) DiMarzio, E.A. and Stillinger, F. H. Jr. 1964 Residual entropy of ice. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1577-1581.
- 5) Bernal, J. D. and Fowler, R. H. 1933 Theory of water and ionic solution, with particular reference to  $H^+$  and  $OH^-$  ions. *J. Chem. Phys.*, **1**, 515-548.
- 6) Bjerrum, N. 1951 Structure and properties of ice. *Dan. Mat.-Fys. Medd.*, **27**, No. 1. 56 pp.
- 7) 鈴木義男 1965 正方格子模型の氷の Pauling エントロピーの計算法. 低温科学, 物理篇, **24**, 41-56.

### Summary

Pauling considered that ice has an additional entropy due to randomness of its proton arrangement\*. He estimated the entropy per molecule, divided by the Boltzmann constant  $k$ , as  $\ln(3/2)$  for a sufficiently large crystal. In his estimation, he did not take account of the existence of crystal surface.

Now, the effect of surface on Pauling entropy must be considered because of following three reasons: First, the effect may not be neglected for a small crystal. Secondly, the entropy per molecule would tend to zero for a large crystal against Pauling's estimation, if the effect were long-range type. It seems to have been assumed that the effect is short-range type. But the assumption is by no means self-evident, though it turns out to be correct. The third reason arises from the correctness of the assumption itself. If the effect is short-range type, it is expected for a large ice crystal that the effect may be

\* The entropy is usually called the residual or the zero-point entropy from its expected physical nature. But the name of Pauling entropy is adopted in the present paper in order to stress its mathematical character.

completely extracted from the whole Pauling entropy and an independent concept of surface Pauling entropy may be defined.

In order to investigate the effect of surface, the Pauling entropy of a finite ice crystal is defined and computed in the present paper. It is shown that the Pauling entropy,  $S$ , of a finite crystal characterized by  $n$ , the number of its molecules, and  $f$ , that of its surface bonds, is expressed as

$$S/k = n(\ln(3/2) + \delta) + f(\ln 2 - \delta')/2, \quad (1)$$

where  $\delta$  is a non-negative minor correction term and  $\delta'$  is a non-negative quantity less than  $\ln 2$ . For a rectangular crystal of the two-dimensional square lattice model, it is strictly proven that, when both the width and the length of the rectangle tend to infinity, both  $\delta$  and  $\delta'$  converge to the definite limits,  $q(\infty, \infty, \infty)$  and  $A(\infty)$ , respectively. The way of computing them is given and they are calculated in the approximations up to the fifth.

Neither the direct proof of the convergences of  $\delta$  and  $\delta'$  for a large crystal, nor the method of computing them in higher approximations has yet been found for a real ice. However, as the value of  $\delta$  in the first approximation for a real ice is of order of tenth of that for a square lattice model,  $\delta$  and  $\delta'$  may be not so important for a real ice as for a two-dimensional model.

**Definition of a Finite Ice Lattice.** An infinite lattice of the coordination number four is said an infinite ice lattice when two (proton) positions are set on each bond of the lattice. A finite ice lattice is a part of an infinite ice lattice surrounded by surface or surfaces which cut bonds in such a manner as to leave to the part one and only one position on each cut bond. A finite (ice) lattice can be characterized by any two of three numbers,  $n$ , the number of its (lattice) points,  $h$ , that of its inner (non-cut) bonds, and  $f$ , that of surface (cut) bonds, because of the relation:  $n = 2h + f$ . (Words in parentheses will be dropped hereafter for simplicity).

**Definition of the Pauling Entropy of a Finite Lattice.** An arrangement is a way of assigning to every position either the vacant or the occupied state. An arrangement is acceptable if and only if it satisfies following two requirements for every inner bond and for every point, respectively: 1) One and only one of two positions on an inner bond must be occupied and 2) two and only two of four positions around a position must be occupied. The Pauling entropy,  $S$ , of a finite lattice is defined by  $k \ln w$ , where  $w$  is the number of acceptable arrangements on the finite lattice.

**Deduction.** The number,  $w_0$ , of all arrangements each of which satisfies the first requirement for all inner bonds is evidently equal to  $2^{h+f}$ . Now, let all the points be numbered arbitrarily. Let  $W_i$  be the set of all arrangements each of which satisfies the first requirement for all inner bonds and the second requirement for all points up to the  $i$ -th. Let  $w_i$  be the size of  $W_i$  and  $p_i$  be the ratio of  $w_i$  to  $w_{i-1}$ . Then,  $w$ , that is,  $w_n$ , can be written as  $w_0 \prod_{i=1}^n p_i$ , or by the introduction of new variables  $q_i$  defined by  $(8/3) p_i$ , the equation;

$$w = 2^{h+f} (3/8)^n \prod_{i=1}^n q_i = (3/2)^n 2^{f/2} \prod_{i=1}^n q_i, \quad (2)$$

is obtained, where the factor  $2^{f/2}$  was absent in Pauling's consideration.

**Analysis of  $q_i$ .** Let  $W_{i-1}$  be classified into sixteen subsets according to the states of four positions around the  $i$ -th point. Then,  $q_i$  can be expressed as a function of the relative sizes of the subsets. Because of the symmetry between occupied and vacant in the requirements, there are found several equalities between the sizes of the subsets. The nature of the equalities and, therefore, the form of the function depended on the mutual location of the points up to the  $i$ -th. Though five cases can occur (Fig. 2), an appropriate numbering of points reduces them only to two, where the points up to the  $i-1$ -th are mutually connected and the  $i$ -th point is linked to them by either at most one bond (the first case) or two and only two bonds (the second case). In both cases,  $q_i$  is expressed as a function of  $x_i$  which is the same as  $B/A$  in Bjerrum's paper<sup>9)</sup>. In the first case, both  $x_i$  and  $q_i$  are unity. But in the second case they are larger than unity against Bjerrum's statement.

**The Zeroth and the First Approximation.** Substituting unity for every  $q_i$  after Pauling, we get from equation (2) as the zeroth approximation

$$\ln w \cong n \ln(3/2) + f \ln 2/2. \quad (3)$$

Note that for a trivial one-dimensional chain, where only the first cases appear, equation (3) becomes to be exact. Now, in the second case, there exists in the set of the points up to the  $i$ -th at least one one-dimensional ring on which the  $i$ -th point lies. Let  $R_i$  be one of the shortest of such rings. If we neglect the effects of all points up to the  $i-1$ -th except those on  $R_i$  in the calculation of  $q_i$ , we get  $q_{i,\min}$  as the first approximation of  $q_i$  of the second case. For the real ice lattice or the square lattice,  $q_{i,\min}$  of every second case is equal to a constant,  $q_{\min}$ , denoted as  $q^{(2)}(6)$  or  $q^{(2)}(4)$  in the text, respectively. (For the Kagomé lattice, a little complicated situation occurs as seen in the text.) Substituting  $q_{\min}$  for every  $q_i$  of the second case, we get for the real and the square lattice,

$$w \cong (3/2)^n 2^{f/2} (q_{\min})^{n-n_1},$$

where  $n_1$  is the number of the first cases. As  $n_1$  is approximately equal to  $f/2$ , we get

$$\ln w \cong n(\ln(3/2) + \ln q_{\min}) + f(\ln 2 - \ln q_{\min})/2 \quad (4)$$

as the first approximate equation.

**Existence of Surface Entropy.** The above reasoning may not give any meaning to the  $f$ -proportional term in equation (3) or (4) when  $n$  is much larger than  $f$ , because then the term surely falls in the range of error of the approximation. The existence of a  $f$ -proportional term, which is positive and less than  $f(\ln 2)/2$ , is proven by the other way in chapter IV.

**A Strict Treatment in the Square Lattice.** In the case where points up to the

$i-1$ -th (circles) and the  $i$ -th point (dot) are located as shown in Fig. 4,  $q_i$  is a function of  $b$ ,  $m$  and  $m'$ ,  $q(b, m, m')$ , of which the deduction and the values for some  $b$ ,  $m$  and  $m'$  are given in the other paper<sup>7)</sup>. It can be proven that  $q(b, m, m')$  converges when  $b$  and/or  $m$  and/or  $m'$  tend to infinity:

$$\lim_{\substack{m \rightarrow \infty \\ m' \rightarrow \infty}} q(b, m, m') = q(b, \infty, \infty), \quad \lim_{b \rightarrow \infty} q(b, \infty, \infty) = q(\infty, \infty, \infty) \text{ etc.} \quad (5)$$

A rectangle of width  $B$  and length  $L$  is now considered. Let the points be numbered in row-wise. Then, the  $q_i$  of the point at the crossing of the  $b$ -th row and the  $m$ -th column, denoted now as  $q_{bm}$ , is evidently  $q(b, m-1, L-m)$ . It is easily seen that  $\ln w$  can be exactly written as

$$\ln w = BL(\ln(3/2) + \ln q(\infty, \infty, \infty)) + L(\ln 2 - \mathcal{A}_1(B)) + B(\ln 2 - \mathcal{A}_2(B, L)), \quad (6)$$

where  $\mathcal{A}_1(B)$  and  $\mathcal{A}_2(B, L)$  are defined by

$$\mathcal{A}_1(B) = \sum_{b=1}^B (\ln q(\infty, \infty, \infty) - \ln q(b, \infty, \infty))$$

and

$$\mathcal{A}_2(B, L) = \left( \sum_{b=1}^B \sum_{m=1}^L (\ln q(b, \infty, \infty) - \ln q_{bm}) \right) / B.$$

For  $\mathcal{A}_1$  and  $\mathcal{A}_2$  following convergences can be proven:

$$\lim_{B \rightarrow \infty} \mathcal{A}_1(B) = \mathcal{A}(\infty) < \infty \quad \text{and} \quad \lim_{B \rightarrow \infty} \mathcal{A}_2(B, L) = \mathcal{A}_1(L). \quad (7)$$

The convergences of  $\delta$  and  $\delta'$  stated at the beginning are deduced from relations (6) and (7).