HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	分子が隣り合つた2つの吸着點を占領する場合の諸確率
Author(s)	堀内, 寿郎
Citation	觸媒, 9, 1-20
Issue Date	1953-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22443
Type	bulletin (article)
File Information	9_P1-20.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

分子が隣り合つた2つの吸着點を占領する場合の諸確率*

堀 内 寿 郎

Calculation of Some Probabilities of Molecular Arrangement on One-Dimensional Array of Sites, Each Molecule Exclusively Occupying Adjacent Two of Them.

by Juro HORIUTI

Abstract

The probability of two prescribed sites of the array of the project of N identical sites being occupied by one of n such molecules or empty was exactly worked out with the purpose of statistical-mechanically treating, for instance, the behavior of ethylene adsorbed on (110) plane of face-centred cube lattice of the metallic catalyst, occupying exclusively either the nearest or the second nearest adjacent pair of surface atoms.

The result is that the probability of the adjacent two sites being occupied by one molecule or empty is respectively greatest or smallest, when situated at the end of the array or inside by one site and the latter oscillatorily approaches a limiting value as the pair moves towards the middle. That of the pair of sites, not necessarily adjacent, both being empty or occupied is greatest or smallest, when situated adjacent to or one site apart from each other respectively, approaching again a limiting value, as they seperate from each other. The amplitude of the oscillation in both the cases decreases, with the movement or the separation, quickly or only slowly according as $N \gg 2n$ or $N \approx 2n$.

緒 言

エチレンの様な分子が，規則的に排列された吸着点の，隣り合つた2つを占領して吸着する場合の諸確率，例えば，隣り合つた2つが，共に空き，又は共に占領されている確率は松下[1]及び Roberts[2]等によつて研究されたが，有限の排列に於ける正確な解は知られていない．

*) 触媒研究所報告第62号

1) 松下; 本誌3輯 (昭23), 55

2) Roberts & Miller ; Proc. Camb. Phil. Soc., 35 (1939) 293

二次元的な例えば平面正方格子におけるものはむつかしそうであるが，一次元的でも，例えば，面心立方格子の（110）面の，一番近い隣り合つた表面原子対にのみ，分子が吸着するような場合には，実験に応用できそうなので，そのような場合，即ち有限な$N+2$個の，物理的に同等な吸着点の等間隔排列——以下吸着点列と呼ぶ——の上にn個の分子が隣り合つた2つ宛の吸着点を占領して吸着する場合につき，諸確率を算出したのが本稿の内容である．それ等確率から，直接実験と比較し得る，吸着恒温線その他を導くことは後報に譲る．

得られた結論を次に列記する．

A）　隣り合つた2つの吸着点が——以下隣接吸着点対と呼ぶ——が共に空いている確率(§1)及びそれらが両方共，同一分子に占領されている確率（§2）は，その隣接吸着点対がNの充分1より大きい吸着点列の端に在るとき，共に最大であつて，それが吸着点1つだけ，吸着点列の真中に近付いたとき最小となり，もう1つ近付くと二番目に大きくなり，更にもう1つ近付くと二番目に小さくなり，以下同様に，吸着点1つ宛，真中に近付く毎に振動的に増減を繰返しながら，一定値に近付いて行く．吸着点対が夫々上記のように空き若しくは占領されている確率の漸近値は夫々，$\Theta_{2\sigma(0)}=(N-2n)^2/N(N-n)$及び　n/Nである．

B）　特定の1つの吸着点が空いている確率も同様に，それが，Nが1に比べて充分大きい吸着点列の端に在るとき，最大であつて，1つ真中に近付いたとき最小となり，以下同様に，振動的に増減を繰返しながら，$\Theta_{\sigma(0)}=(N-2n)/N$ に漸近する．

C）　$\Theta_{2\sigma(0)}$は，前項 A)及び B)から容易に推論されるように，$\Theta_{\sigma(0)}$の2乗の$N/(N-n)$倍であつて，nが充分Nに比して小さいとき，$\Theta^2_{\sigma(0)}$に近づく：この特別な場合にのみ，隣接吸着点対の各々が空いている確率は，統計的に互に無関係とし得る．

反対に$2n$がNに近付いたとき，即ち殆んど一杯に吸着されたときには，$N-n$は殆んど一定になるから，$N/(N-n)$ も一定となり，$\Theta_{2\sigma(0)}$は$\Theta^2_{\sigma(0)}$に比例し，しかも殆んどその2倍に等しい．

D）　必ずしも隣接していない2つの吸着点——以後単に吸着点対と呼ぶ——が，吸着点列の両端から充分遠い位置にあるとき，即ちそれ等の間に挟まれた吸着点の数 N_2が，それ等の外側にあるものの数 N_1 及び N_3 に比べて充分小さいときには，それ等が両方共空いてる確率は，$N_2=0$で最大，$N_2=1$で最小と夫々なり，以下 N_2が1つ増す毎に A)に於けると同様に，振動的に増減を繰返して，その位置に無関係な一定値 $(N-2n)^2/N^2$に漸近する．1つが空いている確率の漸近値は B）により $(N-2n)/N$であるから，2つの吸着点が互に，並びに両端から充分遠ければ，nがNに比べて充分小さくなくても夫々が空いている確率は互に無関係になる．

以下括弧内に示した各節に，夫々の確率を算出する．

§1. 隣り合つた2つの吸着点が共に空いている確率

隣り合つた2つの吸着点の両側に N_1 及び N_2 個の吸着点があるとし，それ等が仮にこの隣接吸着点対に隔てられないで，つながつているとすれば，その1列に n 個の分子が坐る方法の数は $\frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}$ である：定義により，$N_1+N_2=N$ だからである．然しこれでは，N_1 群の端と N_2 群の端とにまたがつて吸着する場合をも数え込んでいるから，これからその場合の数を差引いたものが2つに千切れた N_1 群及び N_2 群に n 個の分子が坐る方法の数 $S\begin{pmatrix}N_1, N_2\\ n\end{pmatrix}$ になる．然し1つの分子が千切れた2群にまたがつて坐る場合の数は，同じく千切れた N_1-1 個及び N_2-1 個の吸着点より成る2群に，$n-1$ 個の分子が坐る方法の数 $S\begin{pmatrix}N_1-1, N_2-1\\ n-1\end{pmatrix}$ に等しい．従つて，

$$\frac{(N-n)!}{(N-2n)!\,n!}-S\begin{pmatrix}N_1-1,\ N_2-1\\ n-1\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}N_1,\ N_2\\ n\end{pmatrix} \tag{1}$$

一般に

$$\frac{(N-n-i)!}{(N-2n)!\,(n-i)!}-S\begin{pmatrix}N_1-i-1,\ N_2-i-1\\ n-i-1\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}N_1-i,\ N_2-i\\ n-i\end{pmatrix} \tag{2}$$

$S\begin{pmatrix}N_1,\ N_2\\ n\end{pmatrix}$ を求めるために，N_1，N_2 及び n のうち最小なるものが（i）N_1，又は（ii）N_2，又は（iii）n なる各場合を次のように，先づ別々に取扱うことにする．

（i） N_1 が最小なるとき．

この場合には，$i=N_1-1$ なるとき次の関係がある．

$$\frac{(N_2-n+1)!}{(N-2n)!\,(n-N_1+1)!}-S\begin{pmatrix}0,\ N_2-N_1\\ n-N_1\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}1,\ N_2-N_1+1\\ n-N_1+1\end{pmatrix}$$

上式左辺の $S\begin{pmatrix}0,\ N_2-N_1\\ n-N_1\end{pmatrix}$ は一列に並んだ N_2-N_1 個の吸着点に $n-N_1$ 個の分子を並べる方法の数であるから $\frac{(N_2-n)!}{(N-2n)!\,(n-N_1)!}$ である．

即ち次の関係が在る．

$$i=0,\quad \frac{(N-n)!}{(N-2n)!\,n!}-S\begin{pmatrix}N_1-1,\ N_2-1\\ n-1\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}N_1,\ N_2\\ n\end{pmatrix}$$

$$i=1,\quad \frac{(N-n-1)!}{(N-2n)!\,(n-1)!}-S\begin{pmatrix}N_1-2,\ N_2-2\\ n-2\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}N_1-1,\ N_2-1\\ n-1\end{pmatrix}$$

$$\cdots\cdots\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$i=i,\quad \frac{(N-n-i)!}{(N-2n)!\,(n-i)!}-S\begin{pmatrix}N_1-i-1,\ N_2-i-1\\ n-i-1\end{pmatrix}=S\begin{pmatrix}N_1-i,\ N_2-i\\ n-i\end{pmatrix}$$

$$\cdots\cdots\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$i=N_1-1,\quad \frac{(N_2-n+1)!}{(N-2n)!\,(n-N_1+1)!}-\frac{(N_2-n)!}{(N-2n)!\,(n-N_1)!}=S\begin{pmatrix}1,\ N_2-N_1+1\\ n-N_1+1\end{pmatrix}$$

上記各式に $(-1)^i$ を掛けて辺々相加えると，各式左辺第2項はその次の（i が1つだけ多い）

式の右辺と相殺するから，次式が得られる．

$$\sum_{i=o}^{i=N_1-1}(-1)^i\frac{(N-n-i)!}{(N-2n)!\,(n-i)!}-(-1)^{N_1-1}\frac{(N_2-n)!}{(N-2n)!\,(n-N_1)!}=S\binom{N_1\ ,\ N_2}{n}$$

或は
$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{1}{(N-2n)!}\sum_{i=o}^{i=N_1}(-1)^i\frac{(N-n-i)\ !}{(n-i)!} \tag{3. i}$$

(ii)　N_2 が最小なるとき．

（i）の場合と同様にして，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ に次の表式を得る．

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{1}{(N-2n)!}\sum_{i=o}^{i=N_2}(-1)^i\frac{(N-n-i)\ !}{(n-i)\ !} \tag{3. ii}$$

(iii)　n が最小なるとき．

（2）は $i=n-1$ なるとき次の様になる．

$$\frac{(N-2n+1)\ !}{(N-2n)\ !\ 1!}-S\binom{N_1-n\ ,\ N_2-n}{0}=S\binom{N_1-n+1\ ,\ N_2-n+1}{1}$$

上式右辺は，夫々１列に並んだ N_1-n+1 及び N_2-n+1 個の吸着点に，分子１つを坐らせる方法の数であつて,それ等は各列につき夫々 N_1-n 及び N_2-n であるから,合せて $N_1+N_2-2n=N-2n$ である．左辺第１項は $N-2n+1$ であるから，第２項は１にならなければならぬ．第２項は，定義により，夫々 N_1-n 及び N_2-n 個宛１列に並んだ吸着点に，何も坐らせない方法の数であるから，１に違いない：その値１は $\frac{(N-n-i)!}{(N-2n)!(n-i)!}$ に $i=n$ とおいて得られるから $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ は（i）及び（ii）に於けると同様に次の様に表わされる．

$$\sum_{i=o}^{i=n-1}(-1)^i\frac{(N-n-i)\ !}{(N-2n)\ !\ (n-i)\ !}-(-1)^{n-1}\frac{(N-2n)\ !}{(N-2n)!\ \ 0!}=S\binom{N_1,\ N_2}{n}$$

従つて，

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{1}{(N-2n)\ !}\sum_{i=o}^{i=n}(-1)^i\frac{(N-n-i)!}{(n-i)!} \tag{3. iii}$$

N_1，N_2，n のうち最小なるものを l とすれば（3.i），（3.ii）及び（3.iii）は次のようにまとめられる．

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{1}{(N-2n)!}\sum_{i=o}^{i=l}(-1)^i\frac{(N-n-i)!}{(n-i)!} \tag{4}$$

上式によつて，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の値を求めるために，先づ l が奇数又は偶数なる場合を別々に取り扱う．

a)　$l=2m+1$　（m は正の整数）

即ち l が奇数なるときは，（４）右辺 $\Sigma\cdots\cdots$ の，i が偶数の項と，そのすぐ次の奇数の項とを，２つ宛まとめて，次のように加え合せる．

$$\frac{(N-n)!}{n!}-\frac{(N-n-1)!}{(n-1)!}=(N-2n)\frac{(N-n-1)!}{n!}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{(N-n-2j)!}{(n-2j)!}-\frac{(N-n-2j-1)!}{(n-2j-1)!}=(N-2n)\frac{(N-n-2j-1)!}{(n-2j)!}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{(N-n-2m)!}{(n-2m)!}-\frac{(N-n-2m-1)!}{(n-2m-1)!}=(N-2n)\frac{(N-n-2m-1)!}{(n-2m)!}$$

但し　$i=0,\ 1\cdots\cdots,\ m.$

上式を辺々相加えると，左辺は $\Sigma\cdots\cdots$ であるから，

$$\sum\cdots\cdots=(N-2n)\sum_{j=o}^{j=m}\frac{(N-n-2j-1)!}{(n-2j)!}$$

$$=(N-2n)\frac{(N-n-1)!}{n!}\left\{1+\sum_{j=1}^{j=m}\frac{n(n-1)(n-2)\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots(N-n-2j)}\right\}\quad(5.u)$$

b)　$l=2m$ (mは正の整数)

この場合には，a) の場合の $2m+1$ 番目の項は無いから，$\Sigma\cdots\cdots$は，次の様に表わされる．

$$\sum\cdots=(N-2n)\frac{(N-n-1)!}{n!}\left\{1+\sum_{j=1}^{j=m-1}\frac{n(n-1)\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots(N-n-2j)}\right\}+\frac{(N-n-2m)!}{(n-2m)!}\quad(5.g)$$

(5.u) 又は (5.g) を，(4) の$\Sigma\cdots\cdots$に代入して次式が得られる．

$l=2m+1:-$

$$\left.\begin{aligned}
&S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!n!}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\quad l=1\\
&S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!n!}\left\{1+\frac{n(n-1)}{(N-n-1)(N-n-2)}\right\}\cdots\cdots\cdots\quad l=3\\
&S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!n!}\left\{1+\sum_{j=1}^{j=\frac{l-1}{2}}\frac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots(N-n-2j)}\right\}\\
&\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots l>3
\end{aligned}\right\}\quad(6.u)$$

$l=2m:-$

$$\left.\begin{aligned}
&S\binom{N_1\ ,\ N_2}{n}=\frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\quad l=0\\
&S\binom{N_1\ ,\ N_2}{n}=\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!n!}+\frac{(N-n-2)!}{(N-2n)!(n-2)!}\cdots\cdots\cdots\quad l=2
\end{aligned}\right\}\quad(6.g)$$

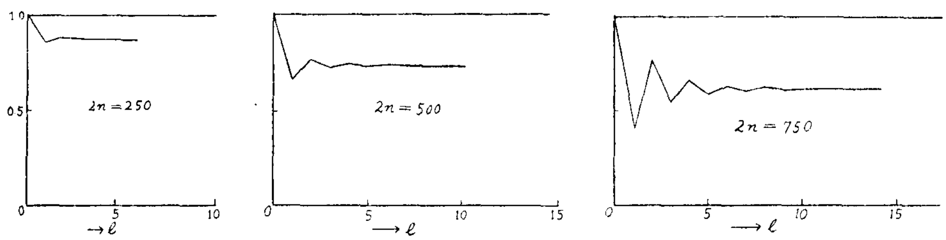
$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}=\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\ n!}\left\{\ 1\ +\sum_{j=1}^{j=\frac{l}{2}-1}\frac{n(n-1)\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-2j)}\right.$$
$$\left.+\frac{n(n-1)\cdots\cdots(n-l+2)(n-l+1)}{(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-l+1)(N-2n)}\right\}\cdots\cdots\quad l>2$$

以下先ず，A）特定の隣接吸着点対が，吸着点列の端から段々中へ入つて行く場合，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ がどの様に変るかを調べ，次に，B）l が充分大きくなつたとき，即ち特定吸着点が端から遠くなつたときの $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の漸近値を求める．

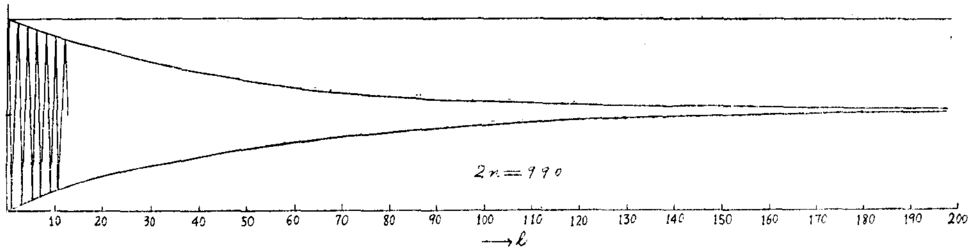
A）N_1 を 0，1，2，3………… 等とすれば $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ と $\frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}$ との比 φ は，(6.u) 及び (6.g) により第1表第2行に示すように書下される．第3，4 及び 5 行は夫々 $N=1000$，$2n=250$，500，750 及び 990 なるときの $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の相対値，$\varphi=S\binom{N_1,\ N_2}{n}\Big/\frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}$ を示す．第1表に示したように，φ の値，従つて n 個の分子を坐らせる方法の数は，$l=0$ なるとき最大，$l-1$ なるとき最小となり，以下 l が増すと共に，偶数で大きく奇数で小さくなり乍ら，一定値に近付いて行く．しかも $2n$ が増して N に近付くに伴い，振動は段段永く続くようになる．その様子を第1図 (a) 及び (b) に示す．

第　1　圖

(a)



(b)



第 1 表

l	$\varphi=S\binom{N_1,\ N_2}{n}\Big/\frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}$ 表式	$N=1000$ $2n=250$ ノ時ノ数値	$N=1000$ $2n=500$	$N=1000$ $2n=750$	$N=1000$ $2n=990$
0	$\varphi_0=1$	1	1	1	1
1	$\varphi_1=\frac{N-2n}{N-n}$	0.8571	0.6667	0.4000	0.0198
2	$\varphi_2=\varphi_1+\frac{n(n-1)}{(N-n)(N-n-1)}$	0.8774	0.7775	0.7596	0.9805
3	$\varphi_3=\frac{N-2n}{N-n}\left\{1+\frac{n(n-1)}{(N-n-1)(N-n-2)}\right\}$	0.8745	0.7408	0.5443	0.0389
4	$\varphi_4=\varphi_3+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{(N-n)(N-n-1)\cdots(N-n-3)}$	0.8749	0.7529	0.6731	0.9618
5	$\varphi_5=\frac{N-2n}{N-n}\left\{1+\frac{n(n-1)}{(N-n-1)(N-n-2)}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-4)}\right.$	0.8748	0.7489	0.5962	0.0573
6	$\varphi_6=\varphi_5+\frac{n(n-1)\cdots\cdots(n-5)}{(N-n)\cdots\cdots(N-n-5)}$	0.8748	0.7502	0.6421	0.9437
7		〃	0.7498	0.6147	0.0751
8		〃	0.7499	0.6310	0.9263
9			0.7499	0.6213	0.0922
10			〃	0.6271	0.9094
11			〃	0.6236	0.1087
12				0.6256	0.8932
13				0.6245	0.1246
14				0.6252	0.8776
15				0.6248	0.1400
16				0.6248	0.8626
17				〃	0.1547
18				〃	0.8477
19					0.1690
20					0.8338
29					0.2326
30					0.7713
39					0.2852
40					0.7198
59					0.3639

60					0.6427
79					0.4163
80					0.5915
99					0.4505
100					0.5581
149					0.4906
150					0.5190
199					0.5020
200					0.5084

B)　$l \gg 1$ なるとき $S\begin{pmatrix} N_1, & N_2 \\ & n \end{pmatrix}$ の漸近値を調べる．但し N_1, N_2, n 及び $N-2n$ は何れも1に比べて充分大きいとし，且つ隣接吸着点対は吸着点列の充分真中に引込んでいて，N_1, N_2 及び n のうちの最小値 l は n であるとする．

先ず

$\frac{n-2j+1}{N-n-2j}$ は $\frac{n}{N-n-1}$ より小さい．何となれば，両者の差は，

$$\frac{n(N-n-1)-2j\,(N-n-1)+N-n-1-n\,(N-n-2j)}{(N-n-2j)\,(N-n-1)}=\frac{-(N-2n-1)(2j-1)}{(N-n-2j)\,(N-n-1)}$$

であつて，$N>2n$, $1<2j\leqq n$, $N>1$, $n>0$ なることにより，分子は負，分母は正になるからである．従つて $\frac{n\,(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-2j)}$ は $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2j}$ より小さい．

l が偶数なるときの最終項は，$l=n$ なることにより $\frac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-2j+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots\cdots(N-n-2j)}$ であつて，上述の如く，$\frac{n-2j+1}{N-n-2j}<\frac{n}{N-n-1}$ なることにより，$\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{n}$ 即ち $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2(\frac{j}{2})}$ より小さい．従つて，(6.u) 及び (6.g) は夫々次のようになる．

$$S\begin{pmatrix} N_1, & N_2 \\ & n \end{pmatrix}<\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\,n!}\left[1+\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^2+\cdots\cdots\cdots\cdots+\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2(\frac{l-1}{2})}\right]\quad\cdots\cdots l \text{ 奇}$$

$$S\begin{pmatrix} N_1, & N_2 \\ & n \end{pmatrix}<\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\,n!}\Bigg[1+\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^2+\cdots\cdots+\left(\frac{n}{N-n-1}\right)\Bigg]^{2(\frac{l}{2}-1)}$$

$$+\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2(\frac{l}{2})}\Bigg]\cdots\cdots\cdots\cdots l \text{ 偶}$$

〔　〕内は初項 1，公比 $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^2$ なる等比級数の総和として次の様に書かれる．

$$\frac{1-\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{l+1}}{1-\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2}}\ (l\text{奇}),\qquad \frac{\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{l+2}}{1-\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2}}\ (l\text{偶})$$

上式分子の $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{l+1}$ 又は $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{l+2}$ を省略すれば，〔 〕内は更に大きくなり，且つ l が奇数の場合と偶数の場合との区別が無くなるから，次式によつて $\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の上界が与えられる．

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}<\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\ n!}\cdot\frac{1}{1-\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{2}}$$

$$=\frac{(N-n-1)!\ (N-n-1)^2}{(N-2n-1)!\ (N-2n-1)\ (N-1)n!}\qquad (7.\ U)$$

一方，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の下界は次の様にして求められる．先ず l を奇数とし，（4）の Σ……を展開して，縦に第2表第2行のように書並べる．ここに i_0 は i の奇数値を示す．次に i が奇数なる各項とそのすぐ次の i が偶数なる項とを加え合せれば，第2表第3行の様になる．l を偶数とすれば，$i=l-1$ なる項が負，$i=l$ なる項が正となり夫等の和は，

$$-\frac{(N-n-l)!}{(n-l)!}\left(\frac{N-n-l+1}{n-l+1}-1\right)=-\frac{(N-n-l)!}{(n-l+1)!}(N-2n)\ \text{となる．}$$

従つて Σ………は次の様に表わされる．

第 2 表

i	項	i 奇なる項と $i+1$ 項との和
0	$\frac{(N-n)!}{n!}$	
1	$-\frac{(N-n-1)!}{(n-1)!}$	$-\frac{(N-n-2)!}{(n-2)!}\left\{\frac{N-n-1}{n-1}-1\right\}=\frac{(N-n-2)!}{(n-1)!}(N-2n)$
2	$+\frac{(N-n-2)!}{(n-2)!}$	
………	………………………	……………………………
i_0	$-\frac{(N-n-i_0)!}{(n-i_0)!}$	$-\frac{(N-n-i_0-1)!}{(n-i_0-1)!}\left\{\frac{N-n-i_0}{n-i_0}-1\right\}=-\frac{(N-n-i_0-1)!(N-2n)}{(n-i_0)!}$
i_0+1	$+\frac{(N-n-i_0-1)!}{(n-i_0+1)!}$	
………	………………………	……………………………
$l-2$	$-\frac{(N-n-l+2)!}{(n-l+2)!}$	$-\frac{(N-n-l+1)!}{(n-l+1)!}\left\{\frac{N-n-l+2}{n-l+2}-1\right\}=-\frac{(N-n-l+1)!}{(n-l+2)!}\cdot(N-2n)$
$l-1$	$+\frac{(N-n-l+1)!}{(n-l+1)!}$	
l	$-\frac{(N-n-l)!}{(n-l)!}$	

$$\sum\cdots\cdots=\frac{(N-n)!}{n!}-\frac{(N-n-2)!}{(n-1)!}(N-2n)\left\{1+\frac{(n-1)(n-2)}{(N-n-2)(N-n-3)}+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\right.$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots+\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots\cdots(n-i_0+1)}{(N-n-2)(N-n-3)\cdots\cdots(N-n-i_0)}+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left.+\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots(n-l+3)}{(N-n-2)(N-n-3)\cdots\cdots(N-n-l+2)}+\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots(n-l+2)(n-l+1)}{(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-l+1)(N-2n)}\right\}\cdots l\text{奇}$$

$$\left.+\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots(n-l+2)}{(N-n-2)(N-n-3)\cdots\cdots(N-n-l+1)}\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots l\text{偶}$$

前同様 $l=n$ 且つ $\frac{n-i+1}{N-n-i_0}<\frac{n-1}{N-n+2}$ なることを考慮すれば，{ } 内は1を初項とし，$\left(\frac{n-1}{N-n-2}\right)^2$を公比とする等比級数より小さいことがわかる．このことから，前と同様の方法により $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ に次の関係が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}>\frac{1}{(N-2n)!}\left\{\frac{(N-n)!}{n!}-\frac{(N-2n)(N-n-2)!\,(N-n-2)^2}{(n-1)!\,(N-2n-1)\,(N-3)}\right\}\qquad(7.\ L)$$

(7. U) 及び (7. L) によつて夫々与えられる $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の上界と下界の比 r は次式によつて表わされる．

$$r=\frac{(N-n)}{N-2n}\cdot\frac{1-\frac{n(N-2n)\,(N-n-2)^2}{(N-n)(N-n-1)(N-2n-1)(N-3)}}{\frac{(N-n-1)^2}{(N-2n-1)\,(N-1)}},$$

或いは，

$$r=\frac{N-2n-1}{N-2n}\ \frac{N-1}{N-3}\ \frac{(N-n)}{(N-n-1)^2}\left\{N-3-\frac{n(N-n-2)^2\,(N-2n)}{(N-n)\,(N-n-1)\,(N-2n-1)}\right\}$$

右辺 { } 内の n の係数 $\frac{(N-n-2)^2}{(N-n)\,(N-n-1)}\cdot\frac{N-2n}{N-2n-1}$ は，$N-2n$ が1に対して充分大きければ，殆んど1に等しい．従つて { } 内は殆んど $N-3-n$ に等しい．

即ち

$$r=\frac{N-2n-1}{N-2n}\cdot\frac{N-1}{N-3}\cdot\frac{(N-n)(N-n-3)}{(N-n-1)^2}$$

同様の理由により，上式右辺各因子は殆んど1に等しい．従つて $N-2n$ が充分大きくなれば，上界と下界とはいくらでも互に近付く．従つて夫等の何れの漸近値も，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$の漸近値である．その漸近値 $S\binom{N_1,\ H_2}{n}_A$ は (7. U) により，次のようになる．

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n}_A=\frac{(N-n)!}{(N-2n)!\ n!}\left(1-\frac{n}{N}\right)\quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\quad(8)$$

隣接吸着点対が空いている確率は，$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ を，一列に並んだ $N+2$ 個の吸着点に n 個の分子を坐らせる方法の数 $\frac{(N+2-n)!}{(N-2n+2)!\ n!}$ で割つて得られ，従つてそれらの上記状況

に於ける漸近値，$\Theta_{2\sigma(0)}$は（8）から同様にして次のように得られる．

$$\Theta_{2\sigma(0)}=\frac{(N-2n+2)(N-2n+1)}{(N-n+2)(N-n+1)}\left(1-\frac{n}{N}\right)\fallingdotseq\frac{(N-2n)^2}{N(N-n)} \qquad (9.2\sigma)$$

§2 隣接吸着点対が1つの分子に占領されている確率

特定の隣接吸着点対に1つの分子を坐らせ，他の分子に可能なあらゆる坐り方をさせる方法の数は$S\binom{N_1,\ N_2}{n-1}$であり，その確率はこれを，$N+2$個のつながつた吸着点に，n個を勝手に坐らせる方法の数$\frac{(N+2-n)!}{(N+2-2n)!n!}$で割つたものである．後者は一定であるから，その大さは$S\binom{N_1,\ N_2}{n-1}$に比例する．$S\binom{N_1,\ N_2}{n}$と，N_2との関係について，前節に推論したことはそのまゝ$S\binom{N_1,\ N_2}{n-1}$にも当はまるから，前節により，特定吸着点対が吸着点列の一点に在るとき，その確率は最も大きく，その隣から端までに在る吸着点の数N_2が0，1，2，……と増すにつれて，減少増加を繰返して遂に一定値に漸近する．

隣接吸着点が空いている確率が大きい位置，例えば$N_2=0$なる位置で同時に，夫が1つの分子に占領されている確率が最も大きくなることは，奇妙な様であるが，隣接吸着点対の占領される方法が，この2通りに限らない事に注意すれば，容易に了解される．その隣接吸着点対の2つの吸着点の両方を1つの分子が占領しないで，何れか1つだけを占領することは，その吸着点対が端にないときには，2つの吸着点の何れについても許されているが，1つが端へ来るとそれがそのように占領されることは，全くなくなる．

N_1，N_2，n及び$N-2n$が1に比べて充分大きく，（8）の近似が許される場合には，この確率は，$S\binom{N_1,\ N_2}{n-1}$を同式によつて次の如く書き，

$$S\binom{N_1,\ N_2}{n-1}=\frac{(N-n+1)!}{(N-2n+2)!\ (n-1)!}\left(1-\frac{n-1}{N}\right)$$

n個の分子を$N+2$個の吸着点に坐らせる方法の数，$\frac{(N+2-n)!}{(N+2-2n)!\ n!}$でこれを割つて，次の如く表わされる．

$$\frac{n(N-n+1)}{(N+2-n)N}\fallingdotseq\frac{n}{N}$$

但し右辺の値は小さい整数1，2を，$N-n$に比し無視して得られたものである．

§3 特定の1つの吸着点が空いている確率

1つの吸着点が空いている確率は，それを除く他の$N+1$個の吸着点にn個の分子を坐らせる方法の数$S\binom{N_1,\ N_2+1}{n}$と，$N+2$個の，すべての吸着点にn個の分子を坐らせる方法の数$\frac{(N-n+2)!}{(N-2n+2)!\ n!}$との比である．従つて前2節に於けると同様に，その吸着点が吸着点列の端に在るとき，それが空いている確率が最も大きく，1つ真中の方に入る毎に振動的に増減を繰返し，$N-2n$が，1に比して充分大きいときには，1つの値に漸近することが推論

される．その漸近値，$\Theta_{\sigma(0)}$ は $S\binom{N_1,\ N_2+1}{n}$ を（8）により，$\frac{(N-n+1)!}{(N-2n+1)!\ n!}\left(1-\frac{n}{N+1}\right)$ と書いて，次のように表わされる．

$$\Theta_{\sigma(0)}=\frac{N-2n+2}{N-n+2}\left(1-\frac{n}{N+1}\right)\fallingdotseq\frac{N-2n}{N}\tag{9.σ}$$

(9.2σ) 及び (9.σ) から直ちにいえることは，$\Theta^2_{\sigma(0)}$ が $\Theta_{2\sigma(0)}$ に等しいという関係は，n が N に比して無視される場合にのみ成立つことである．即ち隣り合つた2つの吸着点の各々が空くことは，統計的に互に無関係ではない：若しそうだつたら $\Theta^2_{\sigma(0)}=\Theta_{2\sigma(0)}$ にならなければならないからである．

(9.2σ) 及び (9.σ) により $\Theta_{2\sigma(0)}$ と $\Theta_{\sigma(0)}$ とは一般に次の関係にある．

$$\Theta_{2\sigma(0)}=\frac{N}{N-n}\Theta^2_{\sigma(0)}\tag{10}$$

即ち $\Theta_{2\sigma(0)}$ は $\Theta^2_{\sigma(0)}$ より大きい．

若し吸着点が n 個の分子により一杯に近く占領されている場合，即ち $2n\fallingdotseq N$ なる場合には，(9.2σ) 及び (9.σ) に於ける $N-2n$ は，相対的に大きく変るが，$N-n$ は殆んど $\frac{N}{n}$ に等しくて，従つて殆んど恒定である．この極端な場合には，(10) により，$\Theta_{2\sigma(0)}$ は $\Theta^2_{\sigma(0)}$ に等しくはないが，これに比例し，しかも殆んどその2倍に等しい．

§4　吸着点対が空いている確率

吸着点対を，隣接した状態から段々離して行くとき，それの2つの吸着点が，両方共空いている確率がどうなるかを調べよう．それ等2つの吸着点に挾まれた他の吸着点の数を N_2，両わきにあるのを夫々 N_1 及び N_3 とし，これ等3群の吸着点に，n 個の分子を坐らせる方法の数を $S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$ とすれば，N_2 と N_3 とが，仮に，つながつて一列になつており両方にまたがつて坐ることが許されるとするときの坐り方の数は，§1に定義した $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の特別な形，$S\binom{N_1,\ N_2+N_3}{n}$ で表わされるから，次の関係がある．

$$S\binom{N_1,\ N_2+N_3}{n}-S\binom{N_1,\ N_2-1,\ N_3-1}{n-1}=S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$$

$S\binom{N_1,\ N_2-1,\ N_3-1}{n-1}$ は，1つの分子が N_2 と N_3 にまたがつて坐つており，残りの $n-1$ 個が，同じく残りの各 N_2-1 及び N_3-1 個の吸着点に坐る方法の数を与え，従つて N_2 と N_3 にまたがつて坐つている場合をも併せ勘定している $S\binom{N_1,\ N_2+N_3}{n}$ からそれを差引いた，$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$ になるからである．同様にして順次，次の関係が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2+N_3-2}{n-1}-S\binom{N_1,\ N_2-2,\ N_3-2}{n-2}=S\binom{N_1,\ N_2-1,\ N_3-1}{n-1},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$S\binom{N_1,N_2+N_3-2j}{n-j}-S\binom{N_1,\ N_2-j-1,\ N_3-j-1}{n-j-1}=S\binom{N_1,N_2-j,\ N_3-j}{n-j},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$S\begin{pmatrix} N_1, N_2+N_3-2k+2 \\ n-k+1 \end{pmatrix} - S\begin{pmatrix} N_1, N_2-k, N_3-k \\ n-k \end{pmatrix} = S\begin{pmatrix} N_1, & N_2-k+1, & N_3-k+1 \\ & n-k+1 & \end{pmatrix},$$

但し k は N_2, N_3 及び n のうちの最小数とする．上記各式に $(-1)^j$ を掛けて，$j=0$ から $j=k-1$ まで加え合せば，次式が得られる．

$$\sum_{j=0}^{j=k-1}(-1)^j\ S\begin{pmatrix} N_1, N_2+N_3-2j \\ n-j \end{pmatrix} - (-1)^{k-1}\cdot S\begin{pmatrix} N_1, & N_2-k, & N_3-k \\ & n-k & \end{pmatrix} = S\begin{pmatrix} N_1, & N_2, & N_3 \\ & n & \end{pmatrix}$$

N_1, N_2, N_3 及び n の大小によつて，k はそれ等のいずれかに等しくなる．いろいろな場合があるが，こゝでは最も興味ある，N_3 が最小，即ち $k=N_2$ なる場合のみを取扱うことにする．

そうすれば上式左辺第２項は $(-1)^k S\begin{pmatrix} N_1, & 0, & N_3-k \\ & n-k & \end{pmatrix}$ となり，これは $(-1)^k S\begin{pmatrix} N_1, N_3-k \\ n-k \end{pmatrix}$ 或いは $(-1)^k S\begin{pmatrix} N_1, & N_2+N_3-2k \\ & n-k \end{pmatrix}$ と同等である．しかも後者は同辺第１項総和を $j=k$ 即ち $j=N_2$ まで取つたときの最後項に他ならないから，$S\begin{pmatrix} N_1, & N_2, & N_3 \\ & n & \end{pmatrix}$ に次の表式が得られる．

$$S\begin{pmatrix} N_1, & N_2, & N_3 \\ & n & \end{pmatrix} = \sum_{j=0}^{j=N_2}(-1)^j\cdot S\begin{pmatrix} N_1, & N_2+N_3-2j \\ & n-j \end{pmatrix} \tag{11}$$

N_1, N_2+N_3-2j 及び $N_1+N_2+N_3-2j-2(n-j)=N-2n$ が１に対し充分大きいとして，$S\begin{pmatrix} N_1, & N_2+N_3-2j \\ & n-j \end{pmatrix}$ を（８）によつて表わせば，上式は次の様になる．

$$\begin{aligned} S\begin{pmatrix} N_1, & N_2, & N_3 \\ & n & \end{pmatrix} &= \frac{1}{(N-2n)!}\sum_{j=0}^{j=N_2}(-1)^j\frac{(N-n-j)!}{(n-j)!}\left(1-\frac{n-j}{N-2j}\right) \\ &= \frac{1}{(N-2n)!}\Big[\frac{(N-n)!}{n!}\left(1-\frac{n}{N}\right)-\frac{(N-n-1)!}{(n-1)!}\left(1-\frac{n-1}{N-2}\right) \\ &\quad +\frac{(N-n-2)!}{(n-2)!}\left(1-\frac{n-2}{N-4}\right)-\frac{(N-n-3)!}{(n-3)!}\left(1-\frac{n-3}{N-6}\right) \\ &\quad + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\quad +\frac{(N-n-j_e)!}{(n-j_e)!}\left(1-\frac{n-j_e}{N-2j_e}\right)-\frac{(N-n-j_e-1)!}{(n-j_e-1)!}\left(1-\frac{n-j_e-1}{N-2j_e-2}\right) \\ &\quad + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\Big] \end{aligned} \tag{12}$$

こゝに j_e は j の偶数値を示す．

〔　〕内の終項は N_2 奇数なるとき，

$$\begin{aligned} &\frac{(N-n-N_2+3)!}{(n-N_2+3)!}\left(1-\frac{n-N_2+3}{N-2N_2+6}\right)-\frac{(N-n-N_2+2)!}{(n-N_2+2)!}\left(1-\frac{n-N_2+2}{N-2N_2+4}\right) \\ &+\frac{(N-n-N_2+1)!}{(n-N_2+1)!}\left(1-\frac{n-N_2+1}{N-2N_2+2}\right)-\frac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(1-\frac{n-N_2}{N-2N_2}\right), \end{aligned} \tag{13.u}$$

N_2 偶数なるとき，

$$+\frac{(N-n-N_2+2)!}{(n-N_2+2)!}\left(1-\frac{n-N_2+2}{N-2N_2+4}\right)-\frac{(N-n-N_2+1)!}{(n-N_2+1)!}\left(1-\frac{n-N_2+1}{N-2N_2+2}\right)$$
$$+\frac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(1-\frac{n-N_2}{N-2N_2}\right) \qquad (13.g)$$

と夫々なる．

N_2 は n 及び N に比べて充分小さいとしたが，（12）の〔　〕内の各項の２番目の因子 $\left(1-\dfrac{n-j}{N-2j}\right)$ が $\left(1-\dfrac{n}{N}\right)$ と殆んど変りない程 N_2 が小さいときは，その因子を括り出し，（４）を考慮して次の関係を得る．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}_{N_2\ll}=\left(1-\frac{n}{N}\right)\cdot S\binom{N_1,\ N_2}{n}$$

付加記号 $N_{2\ll}$ は，上記関係が成立つ程，N_2 が小さいことを示す．

従つて N_2 が０から順次増して行くときの $S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$ の変り方は，相対的に，第１表に示した $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ の N_2 による変り方と同じである．即ち $S\binom{N_1,\ N_2}{n}$ は，N_2 が０のとき，即ち空いて居るとする２つの吸着点が隣り合つて居るとき最も大きく，１なるとき最も小さく，以下 N_2 が１つ宛増す毎に，振動的に増減を繰返し乍ら一定値に近付いて行く．

而も第１表に示されて居るように，一定値えの近付き方は $2n$ が N に近付く程遅くなる．其一定値の上界を求めるために（13）の各列に並べた正負項の和を計算すれば次の様になる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}=\frac{1}{(N-2n-1)!}\left[\frac{(N-n-1)!}{(n-1)!}\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{N}\ \frac{N-1}{N-2}\right)+\cdots\cdots\cdots\cdots\right.$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots+\frac{(N-n-j_e-1)!}{(n-j_e-1)!}\left(\frac{1}{n-j_e}-\frac{1}{N-2j_e}\ \frac{N-2j_e-1}{N-2j_e-2}\right)+\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$+\begin{cases}\dfrac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(\dfrac{1}{n-N_2+1}-\dfrac{1}{N-2N_2+2}\ \dfrac{N-2N_2+1}{N-2N_2}\right)\Bigg]\cdots\cdots\cdots\cdots N_2\text{奇}\\[2ex] \dfrac{(N-n-N_2+1)!}{(n-N_2+1)!}\left(\dfrac{1}{n-N_2+2}-\dfrac{1}{N-2N_2+4}\ \dfrac{N-2N_2+3}{N-2N_2+2}\right)+\\[2ex] \dfrac{1}{(N-2n)}\ \dfrac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(1-\dfrac{n-N_2}{N-2N_2}\right)\Bigg]\cdots\cdots\cdots\cdots N_2\text{偶}\end{cases}$$

上式右辺 $\dfrac{(N-n-j_e-1)!}{(n-j_e-1)!}$ の係数の，第２項の因子 $\dfrac{N-2j_e-1}{N-2j_e-2}=1+\dfrac{1}{N-2j_e-2}$ は１よりも大きいから，之を１と置換えると，第２項の絶対値は小さくなる．この項は負号を持つて居るから，この置換えにより右辺は大きくなる．この置換を行い，〔　〕内から $\dfrac{(N-n-1)!}{(n-1)!}$ をくり出せば次の関係が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n} < \frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!(n-1)!}\left[\left(\frac{1}{n}-\frac{1}{N}\right)+\frac{(n-1)(n-2)}{(N-n-1)(N-n-2)}\cdot\right.$$

$$\left(\frac{1}{n-2}-\frac{1}{N-4}\right)+\cdots\cdots+\frac{(n-1)\ (n-2)\cdots\cdots\cdots(n-j_e)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots(N-n-j_e)}\left(\frac{1}{n-j_e}-\frac{1}{N-2j_e}\right)+$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\begin{cases} +\dfrac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+1)}\left(\dfrac{1}{n-N_2+2}-\dfrac{1}{N-2N_2+2}\right)\Bigg]\cdots\ N_2\ \text{奇} \\ +\dfrac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+2)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+2)}\left(\dfrac{1}{n-N_2+2}-\dfrac{1}{N-2N_2+4}\right)+ \\ \dfrac{1}{N-2n}\quad\dfrac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+1)}{(N-n-1)\ (N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+1)}\quad\dfrac{N-n-N_2}{N-2N_2}\Bigg]\cdots\cdots\cdots\ N_2\ \text{偶} \end{cases}$$

〔　〕内の $\dfrac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots(n-j_e+1)(n-j_e)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots(N-n-j_e+1)(N-n-j_e)}\left(\dfrac{1}{n-j_e}-\dfrac{1}{N-2j_e}\right)$ の最終因子を計算すれば，$\dfrac{N-n-j_e}{(n-j_e)(N-2j_e)}$ となる．従つてこの項は次の様に書かれる．

$$\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(n-j_e+1)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-j_e+1)\ (N-2j_e)}$$

上式に於て分子の最終因子 $(n-j_e+1)$ と，分母の最終因子 $(N-2j_e)$ との比 $\dfrac{n-j_e+1}{N-2j_e}$ は $\dfrac{n+1}{N}$ より小さい．何故ならば，後者と前者の差を作れば，

$$\frac{n+1}{N}-\frac{n-j_e+1}{N-2j_e}=j_e\cdot\frac{N-2n-2}{N\ (N-2j_e)}$$

となり，而も $N-2n$ は１に比べて充分大きい整数として居るからである．従つて $\dfrac{n-j_e+1}{N-2j_e}$ を $\dfrac{n+1}{N}$ でおき換えれば，其項の上界が次の如く得られる．

$$\frac{(n+1)(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(n-j_e+2)}{N(N-n-1)(N-n-2)(N-n-3)\cdots\cdots\cdots(N-n-j_e+1)}$$

又 N_2 が偶数なる場合の最終項の上界は，$\dfrac{n-N_2+1}{N-2N_2}$ を上述により $\dfrac{n+1}{N}$ に，$\dfrac{N-n-N_2}{N-n-N_2+1}$ を１に夫々書き換えて次の如く表わされる．

$$\frac{n+1}{N\ (N-2n)}\quad\frac{(n-1)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(n-N_2+2)}{(N-n-1)\cdots\cdots\cdots(N-n-N_2+2)}$$

之等の上界を〔　〕内の各対応項に代入して次式が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n} < \frac{(N-n)!}{N(N-2n-1)!n!}+\frac{(N-n-2)!(n+1)}{N(N-2n-1)!(n-1)!}\left[1+\frac{(n-1)(n-2)}{(N-n-2)\ (N-n-3)}\right.$$

$$+\cdots\cdots+\frac{(n-1)(n-2)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(n-j_e)}{(N-n-2)(N-n-3)\cdots\cdots\cdots(N-n-j_e-1)}+\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$+\begin{cases} \dfrac{(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+3)}{(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+2)}\Bigg] \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & N_2 \text{ 奇} \\ \dfrac{(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+4)}{(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+3)}+\dfrac{1}{N-2n}\,\dfrac{(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+2)}{(N-n-1)\cdots(N-n-N_2+2)}\Bigg] & \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & N_2 \text{ 偶} \end{cases}$$

但し j_e の値を，〔 〕内の最初の項のが $j_e=0$，2番目の項のが $j_e=2$ になる様に取つた．そうすると， N_2 が奇数の場合には最後の項のは $j_e=N_2-3$， 偶数の場合には，最後から2番目のが $j_e=N_2-4$ となる．

所で　$$\frac{n-1}{N-n-2}>\frac{n-j_e}{N-n-j_e-1}\qquad \text{但し } j_e=2,\ 4,\ 6,\cdots\cdots\cdots$$

$$\because\ \frac{n-1}{N-n-2}-\frac{n-j_e}{N-n-j_e-1}=\frac{(j_e-1)\ (N-2n-1)}{(N-n-2)\ (N-n-j_e-1)}>0$$

従つて〔 〕内の各項は，N_2 偶なる場合の最終項を除き X^{j_e} より小さい． 但し，

$$X=\frac{n-1}{N-n-2}\ .$$

N_2 が偶数なる場合の最終項は $\dfrac{1}{N-2n}X^{N_2-2}$ より小さい：$\dfrac{n-1}{N-n-1}$，$\cdots\cdots\cdots\cdots$，$\dfrac{n-N_2+2}{N-n-N_2+2}$ なる因子は何れも X より小さいからである．従つて次の関係が得られる。

$$S\begin{pmatrix}N_1, & N_2, & N_3\\ & n & \end{pmatrix}<\frac{(N-n)!}{N(N-2n-1)!n!}+\frac{(N-n-2)!}{(N-2n-1)!(n-1)!}\,\frac{n+1}{N}\Big[1+X^2+X^4$$

$$+\cdots\cdots\cdots+(X^2)^{\frac{j_e}{2}}+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$+\begin{cases}(X^2)^{\frac{N_2-3}{2}}\Big]\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & N_2\text{ 奇}\\ (X^2)^{\frac{N_2-4}{2}}+(X^2)^{\frac{N_2-2}{2}}\Big]\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & N_2\text{ 偶}\end{cases}$$

$N-2n$ は1より大きいとしたから，N_2 が偶数なるときの $(X^2)^{\frac{N_2-2}{2}}$ の係数 $\dfrac{1}{N-2n}$ を1とすれば，上式右辺はもつと大きくなるからである．従つて，

$$S\begin{pmatrix}N_1, & N_2, & N_3\\ & n & \end{pmatrix}<\frac{(N-n)!}{N(N-2n-1)!n!}+\frac{(N-n-2)!}{(N-2n-1)!(n-1)!}\cdot\frac{n+1}{N}\cdot\frac{1-(X^2)^{N_2'}}{1-X^2}$$

$$\text{但し，}\quad N_2'=\begin{cases}\dfrac{N_2-1}{2} & N_2\text{ 奇}\\[2ex] \dfrac{N_2}{2}\ . & N_2\text{ 偶}\end{cases}$$

$-(X^2)^{\frac{N_2'}{2}}$ を省略すれば上式右辺は更に大きくなる．そうしてXを$\dfrac{n-1}{N-n-2}$ に戻せば，次の関係が得られる．

$$S\binom{N,\ N_2,\ N_3}{n}<\frac{(N-n)!}{N(N-2n-1)!n!}\left\{1+\frac{n(n+1)(N-n-2)^2}{(N-2n-1)(n-3)(N-n)(N-n-1)}\right\},$$

右辺 { } 内の第2項の分子の因子 $(N-n-2)^2$ より $(N-n)(N-n-1)$ の方が大きいから，前者を後者でおきかえても不等式は成立つ．従つて，

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}<\frac{(N-n)!}{N-2n-1)!\,n!\,N}\left\{1+\frac{n(n+1)}{(N-2n-1)(n-3)}\right\}\tag{14.U}$$

次に$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_2}{n}$ の下界を求めるために，(12) の〔 〕内の (j_e+1) 項を それに次ぐ (j_e+2) 項と組合せてその和を計算し，同式を次の様に書きなおす．

$$S\binom{N_1,N_2,N_3}{n}=\frac{1}{(N-2n)!}\left[\frac{(N-n)!}{n!}\left(1-\frac{n}{N}\right)\right.$$

$$-(N-2n)\frac{(N-n-2)!}{(n-2)!}\left(\frac{1}{n-1}-\frac{1}{N-2}\ \frac{N-3}{N-4}\right)$$

…………………………………………………………………

…………………………………………………………………

$$-(N-2n)\frac{(N-n-j_e-2)!}{(n-j_e-2)!}\left(\frac{1}{n-j_e-1}-\frac{1}{N-2j_e-2}\ \frac{N-2j_e-3}{N-2j_e-4}\right)$$

…………………………………………………………………

…………………………………………………………………

$$\begin{cases}-(N-2n)\dfrac{(N-n-N_2+1)!}{(n-N_2+1)!}\left(\dfrac{1}{n-N_2+2}-\dfrac{1}{N-2N_2+4}\ \dfrac{N-2N_2+3}{N-2N_2+2}\right)\\[2ex] -\dfrac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(1-\dfrac{n-N_2}{N-2N_2}\right)\Big]\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\ N_2\text{奇}\\[2ex] -(N-2n)\dfrac{(N-n-N_2)!}{(n-N_2)!}\left(\dfrac{1}{n-N_2+1}-\dfrac{1}{N-2N_2+2}\ \dfrac{N-2N_2+1}{N-2N_2}\right)\Big]\\[1ex] \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\ N_2\text{偶}\end{cases}$$

$\dfrac{N-2j+1}{N-2j}\left(\dfrac{N-3}{N-4},\ \dfrac{N-2N_2+3}{N-2N_2+2}\ \text{及び}\ \dfrac{N-2N_2+1}{N-2N_2}\ \text{を含む}\right)$は1より大きく，且つこの因子を持つ項の，$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$ えの貢献は正であるから，之を1に書き換えれば上式右辺は $S\binom{N_1,\ N_2,\ N_2}{n}$ より小さくなる．この書換を行つた上，$(N-2n)\ \dfrac{(N-n)!}{n!}$ を〔 〕から括り出して次式が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n)!}{(N-2n-1)!n!}\left[\frac{N-n}{(N-2n)N}\right.$$

$$-\frac{n\,(n-1)}{(N-n)\,(N-n-1)}\left(\frac{1}{n-1}-\frac{1}{N-2}\right)\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$-\frac{n\,(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-j_e-1)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-j_e-1)}\left(\frac{1}{n-j_e-1}-\frac{1}{N-2j_e-2}\right)$$

$$-\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$-\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+2)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-N_2+2)}\left(\dfrac{1}{n-N_2+2}-\dfrac{1}{N-2N_2+4}\right) \\[2ex] -\dfrac{1}{N-2n}\;\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+1)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-N_2+1)}\left(1-\dfrac{n-N_2}{N-2N_2}\right)\Big]\cdots\cdots N_2\text{奇} \\[2ex] -\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+1)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-N_2+1)}\left(\dfrac{1}{n-N_2+1}-\dfrac{1}{N-2N_2+2}\right)\Big]\cdots\cdots N_2\text{偶} \end{array}\right.$$

或は，$\left(\frac{1}{n-j_e-1}-\frac{1}{N-2j_e+2}\right)$ 等を計算して，次の様に書かれる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n)!}{(N-2n-1)!\ n!}\Big[\frac{N-n}{(N-2n)N}-\frac{1}{N-n}\cdot\frac{n}{N-2}\ -\cdots\cdots\cdots$$

$$-\frac{n(n+1)\cdots\cdots\cdots\cdots(n-j_e+1)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots\cdots(N-n-j_e)}\cdot\frac{n-j_e}{N-2j_e-2}-\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left\{\begin{array}{l} -\dfrac{1}{N-n}\;\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+4)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+3)}\;\dfrac{n-N_2+3}{N-2N_2+4} \\[2ex] -\dfrac{1}{N-2n}\;\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+1)}{(N-n)(N-n-1)\cdots\cdots(N-n-N_2+1)}\;\dfrac{N-n-N_2}{N-2N_2}\Big]\cdots\cdots\cdots N_2\text{奇} \\[2ex] -\dfrac{1}{N-n}\;\dfrac{n(n-1)\cdots\cdots\cdots(n-N_2+3)}{(N-n-1)(N-n-2)\cdots\cdots(N-n-N_2+2)}\;\dfrac{n-N_2+2}{N-2N_2+2}\Big]\cdots\cdots N_2\text{偶} \end{array}\right.$$

上式〔　〕内の因子 $\frac{n-j_e+1}{N-n-j_e}$ （$j_e=N_2-3$ なるときの $\frac{n-N_2+4}{N-n-N_2+3}$ 及び $j_e=N_2-2$ なるときの $\frac{n-N_2+3}{N-n-N_2+2}$ を含む）は容易に証明される如く，$j_e=2$ に於て $\frac{n}{N-n-1}$ より小さい．各項の最終因子 $\frac{n-j_e}{N-2j_e-2}$ （N_2 が奇数なるとき $j_e=0,\ 2,\ \cdots\cdots,\ N_2-3$; N_2 が偶数なるとき $j_e=0,\ 2,\ \cdots\cdots,\ N_2-2$）の $j_e>0$ なるときの値は，$j_e=0$ なるときの $\frac{n}{N-2}$ より大きい．何となれば，

$$\frac{n}{N-2}-\frac{n-j_e}{N-2j_e-2}=\frac{j_e(N-2n-2)}{(N-2)(N-2j_e-2)}$$

従つて N_2 が奇数なるときの最終項を除き其他の項の $\frac{n-j_e+1}{N-n-j_e}$ を $\frac{n}{N-n-1}$ に，最終因子 $\frac{n-j_e}{N-2j_e-2}$ を $\frac{n}{N-2}$ に夫々書替えて得られる $-\frac{1}{N-n}\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{j_e}\frac{n}{N-2}$ の絶対値は，元のより大きく符号は負であるから，各項の値は何れも元のより小さくなる．一方 N_2 が奇数なるときの最終項の $\frac{n}{N-n}$ 乃至 $\frac{(n-N_2+2)}{N-n-N_2+2}$ なる因子は何れも $\frac{n}{N-n-1}$ より小さい．この項の分子の，終りから2番目の因子 $n-N_2+1$ と，分母の最終因子 $N-2N_2$

との比 $\frac{n-N_2+1}{N-2N_2}$ は，$j_e=N_2-1$ なるときの $\frac{n-j_e}{N-2j_e-2}$ の値であるから，$\frac{n}{N-2}$ より小さい．又 $\frac{N-n-N_2}{N-n-N_2+1}$ は1より小さいから，この項の因子 $\frac{n-N_2+1}{N-n-N_2+1}\cdot\frac{N-n-N_2}{N-2N_2}$ は $\frac{n}{N-2}$ より小さい．従つてこの項の $\frac{n}{N-n}$ 乃至 $\frac{n-N_2+2}{N-n-N_2+2}$ なる因子を $\frac{n}{N-n-1}$ に，$\frac{n-N_2+1}{N-n-N_2+1}\ \frac{N-n-N_2}{N-N_2}$ を $\frac{n}{N-2}$ に，1より大きいとする $N-2n$ の逆数 $1/(N-2n)$ を1に，夫々書替えて得られる $\left(\frac{n}{N-n-1}\right)^{N_2-1}\cdot\frac{n}{N-2}$ は，元のより絶対値大きく符号が負であるから元のより小さい．従つて，次の関係が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n)!(N-n)}{(N-2n)!n!N}-\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\,(n-1)!\,(N-2)}\Bigl[1+$$

$$X^2+\cdots\cdots+(X^2)^{\frac{j_e}{2}}+\cdots\cdots\begin{cases}+(X^2)^{\frac{N_2-3}{2}}+(X^2)^{\frac{N_2-1}{2}}\Bigr]\cdots\cdots & N_2\text{奇}\\ +(X^2)^{\frac{N_2-2}{2}}\Bigr]\cdots\cdots & N_2\text{偶}\end{cases}$$

但し $X=\frac{n}{N-n-1}$，

従つて，

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n)!}{(N-2n)!}\ \frac{(N-n)}{n!\,N}$$

$$\begin{cases}-\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\,(n-1)!\,(N-2)}\ \frac{1-(X^2)^{\frac{N_2+1}{2}}}{1-X^2} & \cdots\cdots N_2\text{奇}\\ -\frac{(N-n+1)!}{(N-2n-1)!\,(n-1)!\,(N-2)}\ \frac{1-(X^2)^{\frac{N_2}{2}}}{1-X^2} & \cdots\cdots N_2\text{偶}\end{cases}$$

$(X^2)^{\frac{N_2+1}{2}}$ 又は $(X^2)^{\frac{N_2}{2}}$ を1に対して無視すれば，上式右辺は更に小さくなる．従つて N_2 が奇数及び偶数なる場合に共通な次の関係が得られる．

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n-1)!}{(N-2n-1)!\,(n-1)!}\left[\frac{(N-n)^2}{(N-2n)\,n\,N}-\frac{1}{N-2}\ \frac{(N-n-1)^2}{(N-2n-1)(N-1)}\right]$$

或いは，

$$S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}>\frac{(N-n)!(N-n)}{(N-2n)!\,n!\,N}\left\{1-\frac{n}{N-2}\left(\frac{N-n-1}{N-n}\right)^2\frac{N-2n}{N-2n-1}\ \frac{N}{N-1}\right\}$$

(14. L)

N, n, $N-2n$ が1に比べて充分大きいとき，(14.U) 及び (14.L) によつて，夫々表わされる，上界及び下界の比が殆んど1に等しくなることは，(8) に於けると同様に示される．この様に殆んど一致する上界と下界との値を $S\binom{N_1,\ N_2,\ N_3}{n}$ の漸近値として次の様に表わす．

$$S\begin{pmatrix}N_1, & N_2, & N_3\\ & n & \end{pmatrix}_A \fallingdotseq \frac{(N-n)!}{(N-2n)!n!}\cdot\frac{(N-n)^2}{N^2} \tag{15}$$

之を，$N+2$ 個の吸着点に n 個の分子が坐る方法の数，$\dfrac{(N+2-n)!}{(N+2-2n)!\ n!}$ で割れば，N_1 N_2，N_3 及び n が1に比べて充分大きく，而も夫等のうち，N_2 が最小であるとき，夫等の数によつて位置がきめられる2つの吸着点が空いて居る確率 $\Theta_{\sigma 1(0),\sigma 2(0)}$ が，次の様に表わされる．

$$\Theta_{\sigma 1(0),\sigma 2(0)} = \frac{(N-2n+2)(N-2n+1)}{(N-n+2)(N-n+1)}\ \frac{(N-n)^2}{N^2} \fallingdotseq \frac{(N-2n)^2}{N^2}$$

この場合には上式及び (9.σ) により，

$$\Theta_{\sigma 1(0),\sigma 2(0)} = \Theta^2_{\sigma(0)}$$

なる関係が成立つ．σ_1 と σ_2 とが近付いて来ると，確率が「振動」し，遂に隣同志になると，$\Theta_{\sigma 1(0),\sigma 2(0)}$ の $\dfrac{N}{N-n}$ 倍の $\dfrac{(N-2n)^2}{N(N-n)}$ になることは，本節の始め並びに，(9.2σ) に示した通りである．

この方法を，吸着点対でなく，3つ以上1組の吸着点の場合に拡張することは容易であるが，実験に縁が出来てから“一般式”を書くことにして，一次元排列の場合の確率の詮議を一先づ打切る．