HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	正方格子模型の氷の Pauling エントロピーの計算法
Author(s)	鈴木, 義男
Citation	低温科學. 物理篇, 24, 41-56
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18034
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_p41-56.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Yosio SUZUKI 1966 A Method of Evaluating Pauling Entropy of Two-Dimensional Ice.
Low Temperature Science, Ser. A, 24. (With English Summary p. 53)

正方格子模型の氷の Pauling エントロピーの計算法*

鈴 木 義 男
(低温科学研究所 物理学部門)

(昭和 40 年 11 月受理)

I. まえがき

氷の Pauling エントロピーについての一般的議論は前論文[1] で与えた。本論文では，正方格子模型の場合の厳密な計算法をのべる。氷格子，許される配置，それによる Pauling エントロピーの定義については前論文 II 節をみられたい。

本論文では，w_0 (前論文 III 節) を経由せず，原子数の少ない場合の許される配置の数から出発し，順次，原子の数のふえた場合の配置の数を算えてゆく。許される配置の数は，添字をつけたとき前論文の記号との混乱をさけるため，w でなく u とかくことにする。

II. 基本行列

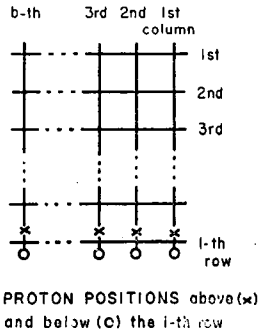
幅 b の矩形結晶について考える。横にならぶ任意の b 個のプロトン位置に注目する (第 1 図)。考えるプロトン位置の状態は各位置に，プロトン在席なら 1，空席なら 0 をわりあてれば，b 桁の 2 進数で指定されることがわかる。この 2 進数が j であるとき，状態は j 型であるという。j は数であって，2 進法でよんでも，10 進法でよんでもかまわない。書くときは簡潔のため 10 進法で書く。具体的な配置の状態が知りたいときには 2 進法で書き直せばよい。

第 2 図に $b=3$ の場合の型を示す。図で黒丸は在席，白丸は空席を表わす。

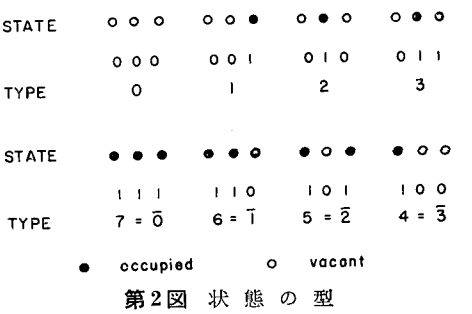
各プロトン位置の状態が j 型と全部逆の型を j 型と「相補」であるといい，$\bar{j}$ 型で表わす。数式であけば

$$\bar{j}=2^b-1-j \qquad (1)$$

である。



第 1 図 m 行の上のプロトン位置 (×) と下のプロトン位置 (○)



第 2 図 状 態 の 型

* 北海道大学低温科学研究所 業績第 770 号

横に b 個ならんだ結晶を考える。その許される配置のうち，上側の状態が $\bar{j}$ 型で下側が i で型のものの数を $\alpha(i, j)$ とする。

さて，$b\times l$ の矩型結晶での許される配置数を u_l とし u_l を l 行原子の下側の状態（l 行の状態という）の型で分類する。j 型のものの数を $u_l(j)$ と書く。

l 行の下側が j 型のものにつながる $l+1$ 行の上側は $\bar{j}$ 型でなければならない。したがって，$b\times l$ に新たに1行つけ加えた結晶では，j 型の u_l の各々から，$l+1$ 行の下側が i 型のものが $\alpha(i, j)$ 個だけできる。故に，

$$u_{l+1}(i)=\sum_{j=0}^{N}\alpha(i, j)u_l(j) \tag{2}$$

がなりたつ。ここに

$$N=2^b-1 \tag{3}$$

である。$\alpha(i, j)$ を 2^b 次元空間の行列の成分，$u_k(j)$ をベクトルの成分と考えるのが便利である。$u_k(j)$ を j 成分とするベクトルを $\boldsymbol{u}_k$ と書くことにしよう。(2)は，行列の算法を用いて，

$$\boldsymbol{u}_{l+1}=\alpha\cdot\boldsymbol{u}_l \tag{4}$$

とかける。(4)をくり返して使えば

$$\boldsymbol{u}_{l+k}=\alpha^k\cdot\boldsymbol{u}_l \tag{5}$$

となる。漸化式(2)の初期値，$u_1(j)$ は，1行目の上側は何型でもよいのだから，$\alpha(i, j)$ の定義から，

$$u_1(j)=\sum_{k=0}^{N}\alpha(j, k) \tag{6}$$

とかける。$\boldsymbol{u}_0$ を，成分がすべて1のベクトルと定義すると，(6)はまた，

$$\boldsymbol{u}_1=\alpha\cdot\boldsymbol{u}_0 \tag{7}$$

とかける。(7)を使えば，(5)の特別な場合として

$$\boldsymbol{u}_l=\alpha^l\cdot\boldsymbol{u}_0\,. \tag{8}$$

k 行の下側の型 j_k と，l 行の下側の型 j_l との両方を指定した時の許される配置の数を，$u_{l:k}(j_l : j_k)$ と書けば

$$u_{l:k}(j_l : j_k)=\alpha^{l-k}(j_l, j_k)u_k(j_k)\,. \tag{9}$$

さらに，1行目の上側の型が $\bar{j}$ で，l 行の下側の型が i の許される配置数を $u_{l:0}(i : \bar{j})$ とかけば，$\alpha(i, j)$ の定義を参照して，

$$u_{l:0}(i : \bar{j})=\alpha^l(i, j) \tag{10}$$

等がえられる。

2^b 行，2^b 列の行列 α を，幅 b の矩形結晶の基本行列 (Elemental Matrix) とよぼう。b を

指示する必要のある時は，添字をつけて α_b で表わす。

III. α の対称性

$\alpha(i,j)$ は，1行目の b 個の原子だけの結晶で許される配置のうち，上が $\bar{j}$ 型，下が i 型のものの数であった。この結晶はもちろん上下は対称であるから，$\alpha(i,j)$ は上が i 型下が $\bar{j}$ 型の許される配置の数，すなわち，$\alpha(\bar{j},\bar{i})$ に等しい：

$$\alpha(i,j)=\alpha(\bar{j},\bar{i})\,. \tag{11}$$

また，許される配置のすべてのプロトン位置の状態を反転すると，再び許される配置となるという，前論文で注意した事実によって，

$$\alpha(i,j)=\alpha(\bar{i},\bar{j})\,. \tag{12}$$

(11), (12) を使えば

$$\alpha(i,j)=\alpha(\bar{j},\bar{i})=\alpha(\bar{j},\bar{i})=\alpha(j,i) \tag{13}$$

となり，$\alpha(i,j)$ は対称行列である。したがって α の固有値はすべて実で，直交変換 T によって対角行列 α_D に変換される：

$$\alpha=T\cdot\alpha_D\cdot T^* \tag{14}$$

$$T\cdot T^*=1\,. \tag{15}$$

ここに，* は転置行列を表わす。

(14), (15) から

$$\alpha^l=T\cdot\alpha_D^l\cdot T^*\,. \tag{16}$$

(16) は，α^l の実際の計算に便利である。

IV. 簡単な応用 その一

前論文 X 節で証明なしに使った，1次元環の $x^{(2)}$ の式を証明する。前論文 VIII 節でのべたように，W_{i-1} に属する配置を考える代りに，正規原子だけについての許される配置を考えても，$x^{(2)}$ の計算には差支えない。

II 節の式 (9) を，$b=1$, $l=i-1$ に適用する。1番目の原子の上側にプロトンがあり，$i-1$ 番目の原子の下側にもプロトンがある配置の数は，

$$u_{i-1:0}(1:1)=\alpha^{i-1}(1,0)\,, \tag{17}$$

下側にプロトンのない場合は，

$$u_{i-1:0}(0:1)=\alpha^{i-1}(0,0) \tag{18}$$

で与えられる。$x^{(2)}$ は前論文から，

$$x^{(2)}=\frac{u_{i-1:0}(0:0)}{u_{i-1:0}(1:0)}\,. \tag{19}$$

すぐ判るように

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1=\begin{pmatrix}2 & 1\\ 1 & 2\end{pmatrix},\\ &\alpha_D=\begin{pmatrix}3 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\\ &T=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \quad \text{したがって} \tag{20}$$

(16) を使うと

$$\alpha^{\ell-1}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}3^{\ell-1} & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}3^{\ell-1}+1 & 3^{\ell-1}-1\\ 3^{\ell-1}-1 & 1\end{pmatrix} \tag{21}$$

(17), (18), (19), (21) から

$$x^{(2)}=\frac{3^{\ell-1}+1}{3^{\ell-1}-1} \tag{22}$$

がでる。

V. 簡略基本行列

初期状態の型を指定する必要のない，(4), (6) 式は，α の代りに 2^{b-1} 行，2^{b-1} 列の行列を使ってより簡単な形にできる。これは許される配置のすべてのプロトン位置の状態を逆にすると，再び許される配置となるというたびたび使う事実による。

この事実から

$$u_l(j)=u_l(\bar{j}) \tag{23}$$

がいえる。

(2) 式は，(23), (1), (3) を使うと，

$$\begin{aligned} u_{l+1}(j)&=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\alpha(i,j)u_l(j)+\sum_{j=(N+1)/2}^{N}\alpha(i,j)u_l(j)\\ &=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\Big(\alpha(i,j)u_l(j)+\alpha(i,\bar{j})u_l(\bar{j})\Big)\\ &=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\Big(\alpha(i,j)+\alpha(i,\bar{j})\Big)u_l(j) \end{aligned} \tag{24}$$

となる。

したがって 2^{b-1} 行，2^{b-1} 列の行列 β を，

$$\left.\begin{aligned} &\beta(i,j)\equiv\alpha(i,j)+\alpha(i,\bar{j})\\ &(i,j=0,\cdots,2^{b-1}-1) \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

で定義すると，(4) は

$$\left.\begin{aligned} &u_{l+1}(i)=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\beta(i,j)u_l(j)\\ &u_{l+1}(\bar{i})=u_{l+1}(i)\\ &(i,j=0,1,\cdots,2^{b-1}-1)\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

と同等である。以下(26)，および類似の式で，第2式および変数の範囲は，常に考えられているものとして，とくに明記しない。

$\beta(i,j)$, $u_l(j)$ $(i,j=0,1,\cdots,2^{b-1}-1)$ を 2^{b-1} 次元空間の行列，ベクトル，と考えて，(26)を，

$$\boldsymbol{u}_{l+1}=\beta\cdot\boldsymbol{u}_l \tag{27}$$

と略記する。(27)から，(7), (8)に対応する式として，

$$\boldsymbol{u}_l=\beta^{l-k}\cdot\boldsymbol{u}_k \tag{28}$$

$$\boldsymbol{u}_l=\beta^{l}\cdot\boldsymbol{u}_0 \tag{29}$$

がえられる。(27)～(28)でベクトルは，もちろん，上半分だけを意味する。

α が対称行列であることと，(11)とを使うと，

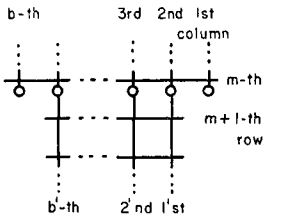
$$\beta(i,j)\equiv\alpha(i,j)+\alpha(i,\bar{j})=\alpha(j,i)+\alpha(j,\bar{i})\equiv\beta(j,i)$$

となり，β も対称行列である。したがって β も実固有値をもち，直交変換で対角行列に変換できる。

β を簡略基本行列 (Simplified Elemental Matrix) という。

VI. 変 幅 行 列

矩形の幅が $m+1$ 行目から b' に変る場合を考える(第3図)。$u_m(j)$ はII, V節の方法で求まる。また $u_m(j')$ がきまれば，$u_l(j')$ もII, V節の方法で求まる。しかがって，$u_m(j)$, $u_m(j')$ との関係をつければよい。$u_m(j)$ と $u_m(j')$ とは，同じ許される配置の違う分類法である。



第3図 幅の変る場合

簡単のため，$b>b'$ の場合を論ずる。j 指定に必要な b 個のプロトン位置のうち，b' 個だけが j' の指定に必要である。この b' 個のプロトン位置の状態が，j と j' で同じときに，$\gamma(j',j)=1$，異なる時に $\gamma(j',j)=0$ で，$2^{b'}$ 行，2^b 列の行列 γ を定義すると，明らかに

$$u_m(j')=\sum_j\gamma(j',j)u_m(j) \tag{30}$$

である。

$u_m(j')$ を $2^{b'}$ 次元のベクトルと考え $\boldsymbol{u}'_m$ とかけば，(30)はまた

$$u'_m=\gamma\cdot\boldsymbol{u}_m \tag{31}$$

とかける。

γ の定義から，

$$\gamma(j',j)=\gamma(\bar{j}',\bar{j}) \tag{32}$$

は明らかである。ここでもちろん，

$$\left.\begin{aligned}\bar{j}'&=2^{b'}-1-j'\\ \bar{j}&=2^{b}-1-j\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

の意味である。

(30) も簡略形に直せる。(1), (3), (23) を使えば，(30) は

$$\begin{aligned}u_m(j')&=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\gamma(j',j)u_m(j)+\sum_{j=(N+1)/2}^{N}\gamma(j',j)u_m(j)\\&=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\Big(\gamma(j',j)u_m(j)+\gamma(j',\bar{j})u_m(\bar{j})\Big)\\&=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\Big(\gamma(j',j)+\gamma(j',\bar{j})\Big)u_m(j)\end{aligned} \tag{33}$$

と変形できる。したがって，$2^{b'-1}$ 行，2^{b-1} 列の行列，$\tau(j',j)$ を

$$\left.\begin{aligned}&\tau(j',j)\equiv\gamma(j',j)+\gamma(j',\bar{j})\\&j'=0,\cdots,2^{b'-1}-1\\&j=0,\cdots,2^{b-1}-1\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

で定義すれば，(30) は

$$\left.\begin{aligned}&u_m(j')=\sum_{j=0}^{(N-1)/2}\tau(j',j)u_m(j)\\&u_m(\bar{j}')=u_m(j')\\&j'=0,\cdots,2^{b'-1}-1\\&j=0,\cdots,2^{b-1}-1\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

と同等になる。(35) をベクトルに記法でまた

$$\boldsymbol{u}'_m=\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{u}_m \tag{36}$$

と略記する。

$b<b'$ の時は，τ, γ の転置行列を使えばよい。

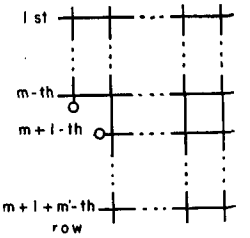
γ を変幅行列，τ を簡略変幅行列という。τ を使えば，第3図の場合，

$$\boldsymbol{u}'_l=\beta_{b'}^{l-m}\cdot\boldsymbol{\tau}\cdot\beta_b^m\cdot\boldsymbol{u}_0 \tag{37}$$

とかける。

VII. 分 類 行 列

前論文 VIII 節の番号ずけであらわれる $x^{(2)}$ の計算に必要なのは，前節で $b'=b-1$ の場合の許される配置を，第4図白丸のプロトン位置の状態で分類した数である。前節の方法では，問題の状態が不明である。そこで $u_{m+1}(j')$ の各々を，問題の2つのプロトン位置の状態が同じ場合 $u^{\mathrm{E}}_{m+1}(j')$ と，異なる場合，$u^{\mathrm{D}}_{m+1}(j')$ とにわけ，その各々と $u_m(j)$ との関係を求める。そのために，



第4図 段つき短形

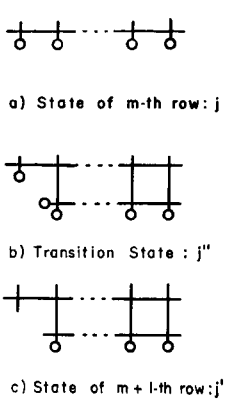
第5図の中段に示した $b+1$ 個のプロトン位置の状態（中間段階の状態という）j'' を考える。m 行の下側の状態 j から，$\delta(j'',j)$ の j'' 型中間状態が生じるとしよう。j'' を2進法で書いたときの最上位2桁が問題のプロトン位置の状態で，これは (0,0), (0,1), (1,0), (1,1) の4つである。この2桁を再び2進数と考えて j''' と書く。10進法でよめば，j''' は 0, 1, 2, 3 のいずれかである。残りの桁は b' 個のプロトン位置の状態 j' を表わす。数式でかけば，

$$j''=j'''\times 2^{b'}+j' . \tag{38}$$

j'' の代りに j''' と j' を使い

$$\delta(j'',j)\equiv\delta(j''';\,j',j) \tag{39}$$

と書こう。



第5図　m 行，中間状態，$m+1$ 行で型を指定するのに使うプロトン位置

$m+1$ 行までの結晶の許される配置を，j''，すなわち，j''' と j' とを含めた型で細分したものの数，$u_{m+1}(j''';\,j')$ は，明らかに

$$u_{m+1}(j''';\,j')=\sum_{j=0}^{N}\delta(j''';\,j',j)u_m(j) \tag{40}$$

で与えられる。

$$\left.\begin{aligned}u^{\mathrm{D}}_{m+1}(j')&\equiv u_{m+1}(1;\,j')+u_{m+1}(2;\,j')\\ u^{\mathrm{E}}_{m+1}(j')&\equiv u_{m+1}(0;\,j')+u_{m+1}(3;\,j')\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

であるから，$2^{b'}$ 行 2^b 列の行列，D, E を，

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{D}(j',j)&\equiv\delta(1;\,j',j)+\delta(2;\,j',j)\\ \mathrm{E}(j',j)&\equiv\delta(0;\,j',j)+\delta(3;\,j',j)\end{aligned}\right\} \tag{42}$$

で定義すれば，

$$\left.\begin{aligned}u^{\mathrm{D}}_{m+1}(j')&=\sum_j \mathrm{D}(j',j)u_m(j)\\ u^{\mathrm{E}}_{m+1}(j')&=\sum_j \mathrm{E}(j',j)u_m(j),\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

略記法を使えば，

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{u}'^{\mathrm{D}}_{m+1}&=\mathrm{D}\cdot\boldsymbol{u}_m\\ \boldsymbol{u}'^{\mathrm{E}}_{m+1}&=\mathrm{E}\cdot\boldsymbol{u}_m\end{aligned}\right\} \tag{44}$$

となる。

D, E を分類行列とよび，D, E を区別するときは，奇分類行列，偶分類行列とよぶ。

$$\left.\begin{aligned}u^{\mathrm{D}}_{m+1}(\bar{j}')&=u^{\mathrm{D}}_{m+1}(j')\\ u^{\mathrm{E}}_{m+1}(\bar{j}')&=u^{\mathrm{E}}_{m+1})(j')\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

もなりたつから，この場合も簡略形が許される。すなわち，

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{d}(j',j)\equiv \mathrm{D}(j',j)+\mathrm{D}(j',\bar{j})\\ &\mathrm{e}(j',j)\equiv \mathrm{E}(j',j)+\mathrm{E}(j',\bar{j})\\ &j'=0,\cdots,2^{b-2}-1\,,\quad j=0,\cdots,2^{b-1}-1 \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

とすれば，(43), (44) は略記法で，

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{u}'^{\mathrm{D}}_{m+1}&=\mathrm{d}\cdot\boldsymbol{u}_m\\ \boldsymbol{u}'^{\mathrm{E}}_{m+1}&=\mathrm{e}\cdot\boldsymbol{u}_m \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

とかける。d, e を簡略分類行列という。

第 4 図の場合は，(43) と (25), (26) とから

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{u}'^{\mathrm{D}}_{m+m'+1}&=\beta^{m'}_{b-1}\cdot\mathrm{d}\cdot\beta^{m}_{b}\cdot\boldsymbol{u}_0\\ \boldsymbol{u}'^{\mathrm{E}}_{m+m'+1}&=\beta^{m'}_{b-1}\cdot\mathrm{e}\cdot\beta^{m}_{b}\cdot\boldsymbol{u}_0 \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

前論文 XI 節で引用した $x^{(2)}$ は

$$x^{(2)}=\frac{\sum\limits_{j'}u^{\mathrm{D}}_{m+m'+1}(j')}{\sum\limits_{j'}u^{\mathrm{E}}_{m+m'+1}(j')} \tag{49}$$

で与えられる。(49) の分子，分母は，成分がすべて 1 の，$2^{b'}$ 次の横ベクトル $\boldsymbol{u}'^{*}_0$ を導入すれば，$\boldsymbol{u}'^{*}_0$ と $\boldsymbol{u}'^{\mathrm{D}}$, $\boldsymbol{u}'^{\mathrm{E}}$ の内積の形にかける。

$$x^{(2)}=\frac{\boldsymbol{u}'^{*}_0\cdot\boldsymbol{u}^{\mathrm{D}'}_{m+m'+1}}{\boldsymbol{u}'^{*}_0\cdot\boldsymbol{u}'^{\mathrm{E}}_{m+m'+1}}\,. \tag{50}$$

VIII. 長さが長くなる時の諸量の収斂

この論文の方法の基本となるのは，基本行列 α，または簡略基本行列 β である。いろいろの量を計算する時，その巾乗が現われてくる。α, β が対称行列であり，したがって実固有値をもつことはすでにのべたが，このことが，l の大きくなる時の，α^l の動向に重要な意味をもつことを，(8) 式について示す。

α の固有値を λ_k $(k=0,\cdots,2^b-1)$ とし，λ_0 が絶対値最大の固有値とする。

$$\alpha_D=\begin{pmatrix}\lambda_0 & & \\ & \lambda_1 & \\ & & \ddots\end{pmatrix} \tag{51}$$

になるように選んだ T を用い，(16) を使うと (8) は

$$\boldsymbol{u}_l=T\cdot\alpha^l_D\cdot T^{*}\cdot\boldsymbol{u}_0 \tag{52}$$

となる。(52) を詳しく書き，(51) を使うと，

$$\begin{aligned} u_l(i)&=\sum_j\sum_k\sum_m T(i,k)\alpha^l_D(k,m)\,T^{*}(m,j)\\ &=\sum_j\sum_k\sum_m T(i,k)\lambda^l_k\delta_{km}T^{*}(m,j)\\ &=\sum_j\sum_k T(i,k)\lambda^l_k\,T^{*}(k,j) \end{aligned} \tag{53}$$

ここに，δ_{km} は Kronecker の記号である。

λ_0 が絶対値最大の固有値であるから（縮退はないとする），l の大きい時は (53) で λ_0 を含む項だけが卓越する。したがって大きな l に対しては，(53) は

$$u_l(i) \simeq \sum_j T(i,0)\lambda_0^l T^*(0,j) = T(i,0)\lambda_0^l \sum T(j,0) \tag{54}$$

と近似できる。$u_l(i)$ の相対的大きさを考えると，

$$\frac{u_l(i)}{u_l(0)} \simeq \frac{T(i,0)\lambda_0^l \sum T(j,0)}{T(0,0)\lambda_0^l \sum T(j,0)} = \frac{T(i,0)}{T(0,0)} \tag{55}$$

となる。T の第1列は α 固有値 λ_0 に対する固有ベクトルであるから，(55) は，l が大きくなると，$\boldsymbol{u}_l$ が α の固有値 λ_0 に対する固有ベクトルに近ずくことを示す。(50) も，m, m' の増大とともに一定値に収斂する。附表を参照されたい。

IX. 簡単な応用 その二

これも別論文で使う，$m\to\infty$ の時の (49) の $x^{(2)}$ の $b=2$ の時の値を計算してみる。

附表に示したように，また次節の構成法から容易に作れるように，

$$\left.\begin{aligned} &\beta_2 = \begin{pmatrix} 2, & 2 \\ 2, & 3 \end{pmatrix}, \quad \beta_1 = 3 \\ &\mathrm{d}_2 = (1,2), \quad \mathrm{e}_2 = (2,1) \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

である。β_1 は1次元であるので，(48) の $\beta_1^{m'}$ は，(49) の分子・分母でおち，(49) は，

$$x^{(2)} = \frac{\mathrm{d}\cdot\beta_2^m\cdot\boldsymbol{u}_0}{\mathrm{e}\cdot\beta_2^m\cdot\boldsymbol{u}_0} \tag{57}$$

となる。

VIII 節で論じたように，$m\to\infty$ の時，$\beta_2^m\cdot\boldsymbol{u}_0$ は β の絶対値最大の固有値に対する固有ベクトルとなる。

β_2 の固有値は，固有方程式

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda, & 2 \\ 2 & , \quad 3-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{58}$$

すなわち，

$$\lambda^2 - 5\lambda + 2 = 0 \tag{59}$$

から，

$$\lambda = \frac{5\pm\sqrt{17}}{2} \tag{60}$$

で与えられる。したがって絶対値最大の固有値 λ_0 は，

$$\lambda_0 = \frac{5+\sqrt{17}}{2} \tag{61}$$

である。

λ_0 に対する固有ベクトルは，容易に計算でき，

$$\boldsymbol{u}_\infty \propto \begin{pmatrix} 1 \\ \dfrac{1+\sqrt{17}}{4} \end{pmatrix} \tag{62}$$

となる。したがって，(57) は，(56) の d_2, e_2 を入れて，

$$\lim_{m\to\infty} x^{(2)} = \frac{1+\dfrac{1+\sqrt{17}}{2}}{2+\dfrac{1+\sqrt{17}}{4}} = \frac{6+2\sqrt{17}}{9+\sqrt{17}} = \frac{5+3\sqrt{17}}{16} \tag{63}$$

となる。別論文の $q^{(2)}$ は

$$q^{(2)} \equiv \frac{2}{3}\frac{(1+2x^{(2)})}{(1+x^{(2)})} = \frac{2}{3}\cdot\frac{16+10+6\sqrt{17}}{16+5+3\sqrt{17}} = \frac{5+\sqrt{17}}{9} = 1.01367840 \tag{64}$$

と計算される。

X. 行列の構成

各行列の実際の求め方をのべる。変幅行列は簡単であるから，基本行列と分類行列についてのべる。

$\alpha(i,j)$ は，(2) 式から，m 行の状態 j から $m+1$ の状態 i がいくつ生れるかを示す数であることが判る。

簡略基本行列 $\beta(i,j)$ は，(25), (12) から，

$$\beta(i,j) \equiv \alpha(i,j)+\alpha(i,\bar{j}) = \alpha(i,j)+\alpha(\bar{i},j) \tag{65}$$

とかけるから，m 行の状態 j から $m+1$ 行の状態 i および $\bar{i}$ があわせていくら生れることができるかを表わす数である。D, E も m 行の状態 j から，指定の中間状態がいくつできるかを表わす数で定義された。また d, e についても，(39) の δ が相補性

$$\delta(j''';\ j',j) = \delta(\bar{j}''';\ \bar{j}',\bar{j}) \tag{66}$$

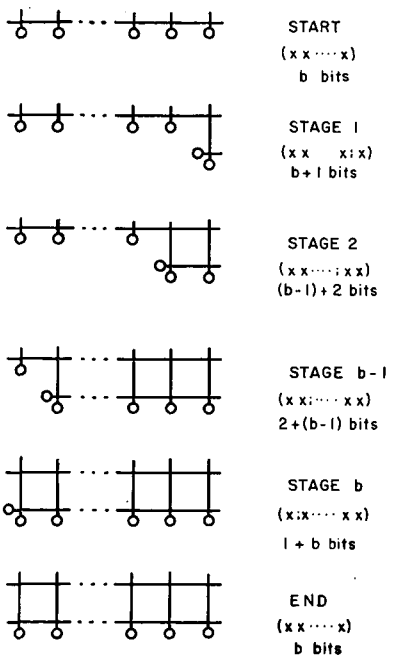
をを満足することを使うと，(42), (46) から，

$$\begin{aligned} d(j',j) &= D(j',j)+D(j',\bar{j}) \\ &= \delta(1;\ j',j)+\delta(2;\ j',j)+\delta(1;\ j',\bar{j})+\delta(2;\ j',\bar{j}) \\ &= \delta(1;\ j',j)+\delta(2;\ j',j)+\delta(2;\ \bar{j}',j)+\delta(1;\ \bar{j}',j) \end{aligned} \tag{67}$$

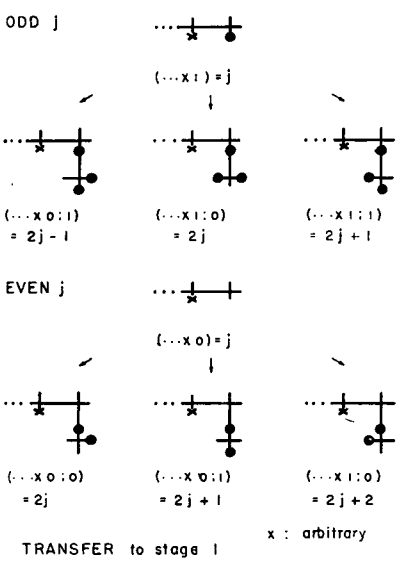
$$e(j',j) = \delta(0;\ j',j)+\delta(3;\ j',j)+\delta(0;\ \bar{j}',j)+\delta(3;\ \bar{j}',j) \tag{68}$$

となり，j 型から j'' がいくらできるかを知れば，作れることが判る。

そこで第 6 図に示すように，$m+1$ 行の原子を右から 1 個ずつつけ加えてゆくとき，外側のプロトン位置（第 6 図の各段階で白丸で示した）の状態としてどのようなものが生れるかを調べることにする。k 個つけ加えた時を中間段階 k という。各中間段階で，プロトン配置の状態



第6図　各段階で型を指定するのに使われるプロトン位置



第7図　段階1への移行

の型は，$b+1$ 桁の2進数できまる。どの中間段階かを示すため，第6図で $b+1$ 桁を $b-k+1$ 桁と k 桁にわけて間に；をおいたが，中間段階の型を考える時は；を無視し，$b+1$ 桁の数を考えることにし，この数を $j^{(k)}$ としよう。

さて原子を1個ずつつけ加えてゆくとき，どういう型が生またるかを調べる。

まず第1の原子をつけ加える時は，第7図に示したように，j が奇数のときは，$j^{(1)}$ として，

$$\left.\begin{aligned} j_1^{(1)} &= 2j-1 \\ j_2^{(1)} &= 2j \\ j_3^{(1)} &= 2j+1\,, \end{aligned}\right\} j\text{: odd} \tag{69}$$

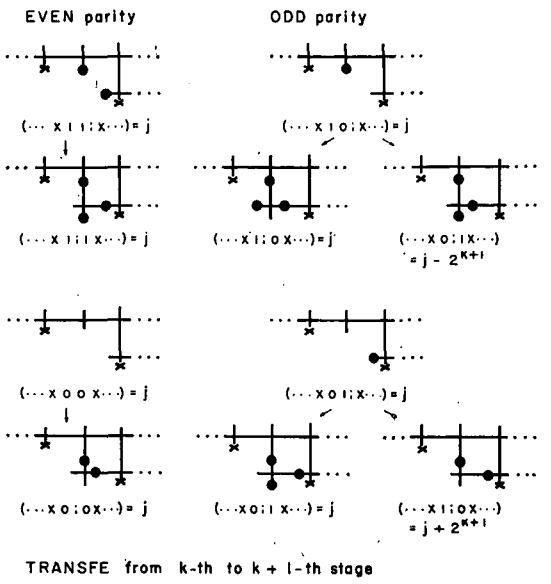
の3つの型が生まれ，また j が偶数のときは，

$$\left.\begin{aligned} j_1^{(1)} &= 2j \\ j_2^{(1)} &= 2j+1 \\ j_3^{(3)} &= 2j+2 \end{aligned}\right\} j\text{: even} \tag{70}$$

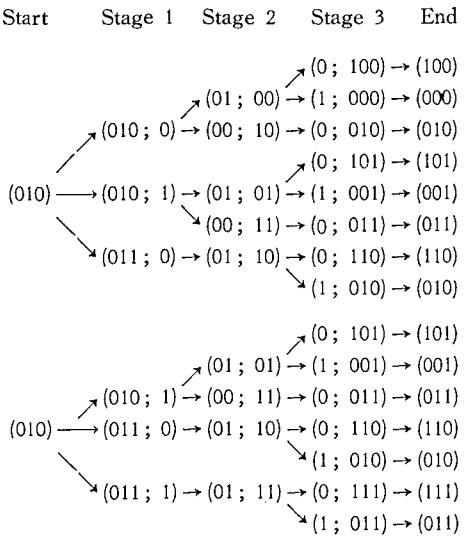
が生まれる。

次に段階 k にいま1つ原子をつけ加えて，段階 $k+1$ にうつる時，段階 k の状態 $j^{(k)}$ から，どのような $j^{(k+1)}$ が生まれるかを調べる。

第8図に示したように，$j^{(k)}$ の $k+1$ 桁目と $k+2$ 桁目の状態が同じであれば，；が左に移動するだけで，$j^{(k+1)}$ は $j^{(k)}$ と同じものしか生まれない。



第8図 段階 k から段階 $k+1$ への移行



第9図 m 行の型から $m+1$ 行の型を作る例 ($b=3$)

$j^{(k)}$ の $k+1$ 桁目と $k+2$ 桁目の状態が異なる場合には，$j^{(k+1)}$ として $j^{(k)}$ と同じものの他，$k+1$ 桁と $k+2$ 桁をとりかえたものが生まれる。

最後に段階 b から最終状態にうつるには，最上位の桁をおとせばよい。

以上の手順を，実際に手計算で行なうには2進記法による方がみやすい。第9図に $b=3$ の場合の2例を示した。

分類行列を求めるには，第 $b-1$ 段までだせばよい。

以上の方法は，電子計算機によって簡単に実行できる。附録に，d, e, β を求めるプログラムを Fortran 形式で与えた。

XI. 結　　語

氷の正方格子模形において，許される配置の数を，いろいろに分類して数える一般的方法を論じた。

幅 b の格子についての計算では，2^{b-1} 次元の行列（簡易形のつかえる場合）を扱わねばならない。2^{b-1} は $b=5$ に対して16，$b=8$ に対して128（従って，行列の要素の数は，128×128）となるから，電子計算機をもってしても，実際上，$b=8$ 程度までしか取扱かえない。

しかし，b と共に急速に収斂する量について論ずるときには，$b=8$ までの結果から，多くのことがいえ，この論文の方法は充分に有効であろう。

前論文で必要な $x^{(2)}$ については，現在 $b=5$ までの計算を実行した。その結果は附表に示す。計算は，北海道大学計算センターの NEAC 2203 G で行なった。

文　献

1) 鈴木義男 1966 有限の氷の Pauling エントロピー. 低温科学, 物理篇, **24**, 19-39.

Summary

General discussions of Pauling entropy of ice are given in the other paper[1], where the Pauling entropy of a finite ice crystal divided by the Boltzman constant is defined as the logarithm of the number of acceptable arrangements in the crystal. In the present paper, a method of evaluating the number in the two-dimensional finite ice crystal is developed. The essential point of the method is to classify the arrangements into subsets according to the states of a set of appropriately chosen proton positions and find a recurrence formula for the sizes of the subsets. The method is quite general in principle, though practical applications are limited to crystals of simple form consisting of a few rectangles.

Elemental Matrix. The most fundamental form of a crystal treated by the method is a rectangle. The number of the arrangements in a rectangular crystal of width b is first calculated. The b proton positions below the l-th row are chosen for the classification of the arrangements in a $b\times l$ rectangle (Fig. 1). By the assignment of 1 to each occupied and 0 to each vacant position, a state of the set of b positions corresponds to a number j (Fig. 2), which is evidently used as the index of the subset. The size of the subset j is denoted as $u_l(j)$. The reccurence formula for u_l is shown to be

$$u_{l+1}(j)=\sum_{i=0}^{2^b-1}\alpha_b(j,i)\,u_l(i)\,,$$

and the beginning condition is given by

$$u_0(j)=1\,,\quad (j=0,\cdots,2^b-1)\,.$$

The $2^b\times 2^b$ matrix α_b is called the elemental matrix for the width b.

Simplified Elemental Matrix. From the definition of an acceptable arrangement[1], the complementary relation;

$$u_l(j)=u_l(\bar{j})\quad (j=0,\cdots,2^{b-1}-1)$$

can be deduced. Here $\bar{j}$ is the complement of j, that is,

$$\bar{j}=2^b-1-j\,.$$

By virture of the complementary relation, the reccurence formula can be simiplified to

$$u_{l+1}(j)=\sum_{i=0}^{2^{b-1}-1}\beta_b(j,i)\,u_l(i)\,.$$

The $2^{b-1}\times 2^{b-1}$ matrix β_b is called the simplified elemental matrix.

Width-Change Matrix, If the rectangle changes the width from b to b' at the $m+1$-th

row (Fig. 3), $u_{m+1}(j')$ is related to $u_m(j)$ by

$$u_{m+1}(j')=\sum_{k'=0}^{2^{b'}-1}\sum_{j=0}^{2^b-1}\alpha_{b'}(j',k')\gamma(k',j)u_m(j)\,.$$

The $2^{b'}\times 2^b$ rectangular matrix γ is called the width-change matrix. The simplified form exists for this relation, too.

Parity Matrix. In order to calculate the quantity x defined in the other paper[1], the arrangements must be divided into two subsets according to whether the state of one definite position is equal to that of the other definite position or not. The case shown in Fig. 4, where the two positions are indicated by circles, is treated. For every k larger than m, $u_k(j')$ is divided into two terms according to the criterion mentioned above;

$$u_k(j')\equiv u_k^{\mathrm{E}}(j')+u_k^{\mathrm{D}}(j')$$

where indices D and E refer to the non-equality and the equality of the two states, respectively. The relations of u_{m+1}^{D} and u_{m+1}^{E} to u_m are

$$u_{m+1}^{\mathrm{D}}(j')=\sum_{j=0}^{2^b-1}\mathrm{D}(j',j)u_m(j)$$

and

$$u_{m+1}^{\mathrm{E}}(j')=\sum_{j=0}^{2^b-1}\mathrm{E}(j',j)u_m(j)\,,\quad j'=0,\cdots,2^{b-1}-1\,.$$

Simplified forms of these relations are proven to exist:

$$u_{m+1}^{\mathrm{D}}(j')=\sum_{j=0}^{2^{b-1}-1}\mathrm{d}(j',j)u_m(j)$$

and

$$u_{m+1}^{\mathrm{E}}(j')=\sum_{j=0}^{2^{b-1}-1}\mathrm{e}(j',j)u_m(j)\,,\quad j'=0,\cdots,2^{b-2}-1\,.$$

The $2^{b-1}\times 2^b$ matrices D and E and the $2^{b-2}\times 2^{b-1}$ matrices d and e are called the odd and the even and the simplified odd and the simplified even matrix, respectively. The quantity, x, which is proven to be the ratio of $\sum_{j'} u_{m+m'+1}^{\mathrm{D}}(j')$ to $\sum_{j'} u_{m+m'+1}^{\mathrm{E}}(j')$, can be calculated by the above relations and the reccurence formula.

Convergence of Relative Sizes of Subsets for a Long Rectangle. The matrices α and β are proven to be symmetric. Therefore, their eigenvalues are all real. From this fact, the convergence of relative sizes of subsets for a long rectangle, especially the convergence of x for large m and/or m', can be deduced.

Construction of Matrices. The method of obtaining the numerical values of the components of the matrices are given in chapter X. The method is most convieniently carried out by an electronic computer. The program for obtaining β, d and e is shown in Appendix in Fortran language, where N, BETA, D and E correspond to b, β, d and e in the text, respectively.

The numerical expressions of β, d and e for $b \leqq 5$ and the values of the quantity q, defined by $2(1+2x)/3(1+x)$, for some values of b, m and m' are given in the tables at the end. They were calculated by the aid of the eletronic computer NEAC 2203 G of the Computing Center of Hokkaido University.

附　　録

β, d, e を求めるプログラム

Program for the construction of Matrices, β, d and e.

```
      SUBROUTINE
      N 1=2** (N-1)
      DO 4 I=1, N 1
      MC=I-1
      IF (MC-MC/2*2) 15, 16, 15
15    MA (1)=2* MC-1
      MA (2)=2* MC
      MA (3)=2* MC+1
      GO TO 17
16    MA (1)=2* MC
      MA (2)=2* MC+1
      MA (3)=2* MC+2
17    MA (4)=-2

      LE (1)=4
      L=5

      N 2=N-1
      DO 18 K=1, N 2
      J=1
25    IA=MA(J)/2**K-MA (J)/2**(K+2)*4
      IF (IA) 20, 21, 22
22    IF (IA-2) 23, 24, 21
21    J=J+1
      GO TO 25
24    MA (L)=MA (J)-2** K
      GO TO 26
23    MA (L)=MA (J)+2** K
26    L=L+1
      GO TO 21
20    MA (L)=-2** (K+1)
      LE (K+1)=L
18    L=L+1

      N 3=2* N 1
      L=LE (N)-1
      DO 30 J=1, I
      S=0.
      DO 31 K=1, L
      MC=MA (K)-MA (K)/N 3* N 3
      IF (MC-J+1) 31, 32, 33
33    IF (MC+J-N 3) 31, 32, 31
32    S=S+1.
31    CONTINUE
      BETA (J, I)=S
30    BETA (I, J)=S

      L=LE (N 2)-1
      N 4=N 1/2
      DO 40 J=1, N 4
      S=0.
      S 1=0.
      DO 41 K=1, L
      IA=MA (K)/N 1
      IF (IA) 42, 42, 43
43    MC=MA (K)-IA* N 1
      IF (MC-J+1) 44, 45, 44
44    IF (MC+J-N 1) 41, 45, 41
45    S=S+1.
      GO TO 41

42    MC=MA (K)
      IF (MC) 41, 46, 46
46    IF (MC-J+1) 47, 48, 47
47    IF (MC+J-N 1) 41, 48, 41
48    S 1=S 1+1.
41    CONTINUE

      D (J, I)=S
40    E (J, I)=S 1

 4    CONTINUE

      RETURN
```

附 表 1

Table of Matrices β, d and e.

β_1: 3

β_2:
2 2
2 3

β_3:
2 1 1 1
1 2 2 2
1 2 3 2
1 2 2 2

d_2: 1 2

d_3:
1 1 1 1
0 1 2 2

e_2: 2 1

e_3:
1 1 1 1
2 2 1 0

β_4:
2 1 1 0 1 0 0 1
1 2 1 1 1 1 1 1
1 1 2 1 1 2 2 1
0 1 1 2 1 2 2 1
1 1 1 1 2 2 2 1
0 1 2 2 2 3 2 1
0 1 2 2 2 2 2 1
1 1 1 1 1 1 1 2

d_4:
1 1 1 0 1 0 0 1
0 1 1 1 1 1 1 1
0 0 1 1 1 2 2 1
0 0 0 1 1 2 2 1

e_4:
1 0 0 1 0 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 0
1 2 2 1 1 1 0 0
1 2 2 1 1 0 0 0

β_5:
2 1 1 0 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
1 2 1 1 1 1 0 0 1 1 0 0 0 0 1 1
1 1 2 1 1 1 1 0 1 1 1 0 0 1 1 1
0 1 1 2 0 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 0
1 1 1 0 2 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1
0 1 1 1 1 2 1 1 0 1 2 2 2 2 1 0
0 0 1 1 1 1 2 1 0 1 2 2 2 2 1 0
0 0 0 1 0 1 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 0 1 0 0 1 2 1 1 1 1 1 1 1
0 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 1 0
0 0 1 1 1 2 2 1 1 2 3 2 2 2 1 0
0 0 0 1 1 2 2 1 1 2 2 2 1 1 1 1
0 0 0 1 1 2 2 1 1 2 2 1 2 1 1 0
0 0 1 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 1 1
0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 1
1 1 1 0 1 0 0 1 1 0 0 1 0 1 1 2

d_5:
1 1 1 0 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1
0 1 1 1 1 1 0 0 1 1 0 0 0 0 1 1
0 0 1 1 1 1 1 1 0 1 1 1 0 0 1 1 1
0 0 0 1 0 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 0
0 0 0 0 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1
0 0 0 0 0 1 1 1 0 1 2 2 2 2 1 0
0 0 0 0 0 0 1 1 0 1 2 2 2 2 1 0
0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1

e_5:
1 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1
1 1 0 0 0 0 1 1 0 0 1 1 1 1 1 0
1 1 1 0 0 1 1 1 0 1 1 1 1 1 0 0
0 1 1 1 1 1 1 0 1 1 1 0 1 0 0 0
1 1 1 1 1 1 1 1 0 1 1 1 0 0 0 0
0 1 2 2 2 2 1 0 1 1 1 0 0 0 0 0
0 1 2 2 2 2 1 0 1 1 0 0 0 0 0 0
1 1 1 1 1 1 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0

附 表 2

Table of $q(b, m, m')$

$b = 3$

$m'\backslash m$	1	2	4	8	16	32
1	1.01485443	1.01796715	1.01873728	1.01877078	1.01877084	1.01877084
2	1.01497981	1.01811839	1.01889490	1.01892868	1.01892874	1.01892874
4	1.01499302	1.01813432	1.01891141	1.01894532	1.01894537	1.01894537
8	1.01499314	1.01813447	1.01891166	1.01894547	1.01894553	1.01894553
16	〃	〃	〃	〃	〃	〃

$b = 4$

$m'\backslash m$	1	2	4	8	16	32
1	1.01536098	1.01926276	1.02072096	1.02085611	1.02085710	1.02085710
2	1.01570860	1.01973070	1.02123555	1.02137500	1.02137607	1.02137607
4	1.01579421	1.01984590	1.02136223	1.02150280	1.02150383	1.02150383
8	1.01579793	1.01985091	1.02136773	1.02150836	1.02150938	1.02150938
16	1.01579793	1.01985092	1.20136774	1.02150836	1.02150939	1.02150939
32	〃	〃	〃	〃	〃	〃

$b = 5$

$m'\backslash m$	1	2	4	8	16	32
1	1.01546373	1.01963965	1.02153493	1.02181294	1.02181785	1.02181785
2	1.01591892	1.02030937	1.02231864	1.02261400	1.02261922	1.02261992
4	1.01608842	1.02055968	1.02261199	1.02291390	1.02291923	1.02291924
8	1.01610410	1.02058284	1.02263913	1.02294166	1.02294700	1.02294700
16	1.01610422	1.02058301	1.02263933	1.02294186	1.02294720	1.02294720
32	〃	〃	〃	〃	〃	1.02294721