II.

Classical Theory of the Langevin-Debye Formula.

§10. Polar versus Non-polar Molecules.

一つの分子に固定した座標軸に就いて, total moment $\mathfrak{p} = \sum e_i \mathfrak{r}_i$ の時間的平均を permanent moment (μ) といひ, $\mu \neq 0$ なる分子を polar molecule, $\mu = 0$ なる分子を non-polar molecule といふ.

例　polar : HCl, H_2O

　　non-polar : N_2, CCl_4, CH_4

電場の強さ E が小さくて電媒恒数が E によらないと考へられる場合には次の関係が成立する:

$$\frac{3(\varepsilon-1)}{4\pi(\varepsilon+2)} = N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right).$$

但し, N は $1\,cm^3$ 中の分子の数, α は温度 T によらない常数である.
$\varepsilon \approx 1$ ならば上式は次の様に書くことが出来る:

$$\chi \left(\equiv \frac{\varepsilon-1}{4\pi}\right) = N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \qquad (1)$$

これを Langevin-Debye の式といふ.

$\frac{\chi}{N}$ を susceptibility per molecule, $L\frac{\chi}{N}$ を molar susceptibility といふ. (L は Loschmidt 数 6.06×10^{23}).

従って, molar susceptibility $= a + b\frac{1}{T}$, $\left(b = \frac{L\mu^2}{3k}\right)$ の形となり, 実験的に b の値が定められるならば μ が求められる.

$b = 0$ ならば non-polar, $b \neq 0$ ならば polar である.

(1) に於て, α は deformation effect, $\frac{\mu^2}{3kT}$ は orientation effect による項である. $T \to 0$ のとき $\chi \to \infty$ の如く見えるが事実はさうでない; (1) は低い温度では成立しない (saturation effect を考へる必要がある).

Langevin (1905) は magnetic dipole に対し, Debye (1912) は electric dipole に対して $\frac{\mu^2}{3kT}$ の項を導いた.

§ 11. Rudimentary Proof of the Langevin-Debye Formula.

(i) deformation effect χ_d

分子を isotropic harmonic oscillator の集りと見做せば次の式が得られる：

$$\chi_d = N\alpha = N\sum \frac{e_i^2}{a_i}.$$

(ii) orientation effect χ_0

分子の運動勢力を無視し且つ Boltzmann の分配則を次の形に適用し得るものと假定する：

$$\chi_0 = \frac{N}{E}\mu\overline{\overline{\cos\theta}} = \frac{N\mu}{E}\frac{\iint \cos\theta\, e^{\frac{\mu E\cos\theta}{kT}} \sin\theta\, d\theta\, d\phi}{\iint e^{\frac{\mu E\cos\theta}{kT}} \sin\theta\, d\theta\, d\phi}.$$

E, θ, μ, z

さうすると，

$$\chi_0 = \frac{N\mu}{E}L\left(\frac{\mu E}{kT}\right),$$

但し，Langevin-函数 $L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots\cdots$

故に E が小さいときは，$\chi_0 = \frac{N\mu^2}{3kT}$； E が大きいとき（T が小さいとき）は $\chi_0 = N\mu$ となる（saturation effect）

§ 12. More Complete Derivation of the Langevin-Debye Formula

前の§に於いて，χ_d の計算では charge の static equilibrium を假定し，又 χ_0 の計算では分子の rotation, vibration の運動勢力を棄てい(1)を導いた．然し我々はこれ等の假定をすべて除き，charge の kinetic statistical equilibrium を考へ，又分子の運動勢力を考に入れても(1)が嚴密に成立することを証明できる．此際分子は rigid rotating framework に anisotropic harmonic oscillator がのってゐるものとして取扱ふ．計算の結果は

$$\chi = N\sum \frac{e_i^2+\cdot}{3a_i} + N\frac{\mu^2}{3kT}. \quad (18)$$

§ 13. Derivation of a Generalized Langevin-Debye Formula.

分子を multiply periodic system として取扱ひ，且つ canonical variables として angle & action variables を用ゐ，次の結果が得らる：

$$\chi = \frac{N\overline{\overline{p^2}}}{3kT}. \quad (22)$$

$\overline{\overline{p^2}} = AT + B$ となれば，これは(1)乃至(18)と同じ内容を持つ．(22)は(18)と同様に分子の運動勢力を考へに入れてゐる点で嚴密であるが，上の分子モデルは今日の我々の考に当ってゐない．後は量子論の問題となる