

F05120T09

Yukawa Hall Archival Library
©2022 Research Center for Fundamental Physics
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

Van der Waals Force 分子間力

DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

(F. London, . . .)

DATE June 19

NO. 1

分子間力の

(June 23, 1937)

F. London, The General Theory of Molecular Forces
(Trans. Far. Soc., 1936)

Trans. Far. Soc. の 1936 年の meeting での liquid state への
solution への 色々の 論文 がある。 分子間力 液体 状態 への
分子間力。 液体の 状態 への 分子間力 液体 状態 への
分子間力 molecules の 分子間力 force の 分子間力 液体 状態 への
分子間力 liquid の 分子間力 液体 状態 への 分子間力 液体 状態 への
分子間力。 分子間力 London の paper の 分子間力。

molecular force の 分子間力 液体 状態 への

- i) Ideal Gas の deviation
- ii) Capillary, Adsorption (surface tension)
- iii) sublimation heat of molecular lattice
- iv) spectra line の broadening
- v)

§1. Orientation Effect.

molecule or dipole moment の 分子間力, 分子間力 の potential 力

$$U = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2))$$

分子間力

$$\frac{\partial U}{\partial \theta_1} = 2 \sin \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) = 0$$

分子間力 orientation 分子間力

$$\frac{\partial U}{\partial \theta_2} = 2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) = 0$$

分子間力 分子間力 or rep.

$$\frac{\partial U}{\partial \phi_1} = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin(\phi_1 - \phi_2) = 0$$

分子間力



energy or min. 分子間力

$$\vec{\mu}_2 \text{ grad}_2 (\vec{\mu}_1 \text{ grad}_1 \frac{1}{R})$$

$$U = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3}$$

$$= -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \left(\cos \phi_1 \cos \phi_2 + \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos(\theta_1 - \theta_2) \right)$$

for $\theta_1 = \theta_2 = 0$ (max. 分子間力)

$$U = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \left(\cos \phi_1 \cos \phi_2 + \sin \phi_1 \sin \phi_2 \right)$$

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
 NO. 2

Boltzmann statistics in eq. (1), ^{temp.} T is the equilibrium temperature, $\langle \dots \rangle$ is the mean value

$$\bar{U} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \frac{1}{kT} \quad \text{for } \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll kT,$$

$kT \approx \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$ is the condition for the validity of the Boltzmann statistics.

$T \rightarrow 0$ or $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \gg kT$ is the case of the $\bar{U} = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3}$.

Keelson II shows that the van der Waals attraction is the result of the induction effect. (R⁻⁶) is the van der Waals force and temp is the temperature.

§ 2, Induction Effect.

temp is indep. to attraction and is not affected. (quadrupole or higher pole is not affected by temp and is not affected by the dipole moment of a molecule or polarization of the field.)

$$M = \alpha F$$

The induced electric moment is M and the energy is $U = -\int_0^M \alpha F dm$

$$U = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (= \int_0^M \alpha F dm)$$

1 molecule is 2 charges $\pm e$ separated by r

$$F = \frac{\mu_1}{R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}, \quad (= -\text{grad}_2 (\vec{\mu}_1 \cdot \text{grad}_1 \frac{1}{R}) \quad (\text{at } \theta, (x, y, z))$$

The field is F .

the polarization is M

$$= \text{grad}_2 \frac{\mu_1}{R^3} \cos \theta \sin \theta, (x_1, x_2) - \sin \theta, \sin \theta, (y_1, y_2)$$

$$= -\frac{\mu_1 \cos \theta \sin \theta}{R^3}, -\frac{\mu_1 \sin \theta \sin \theta}{R^3}$$

$$\frac{2\mu_1 \cos \theta}{R^3}, \frac{\mu_1}{R^3} \sqrt{\sin^2 \theta + 4 \cos^2 \theta}$$

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____

NO. 3

平均エネルギー

$$U = -\frac{1}{2} \alpha_2 F^2 = -\frac{\alpha_2}{2} \frac{M_1^2}{R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_1)$$

high temp 2nd order negative.

$$\cos^2 \theta_1 = \frac{1}{3}$$

$$U = -\frac{1}{R^6} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)$$

1899 の molecule に対する

$$U = -\frac{2 \alpha \mu^2}{R^6}$$

Induction Effect. Debye-Halckenhagen の $\epsilon \propto \frac{1}{r^6}$
 van der Waals の equation に $\frac{1}{r^6}$ を加える。

稀薄気体, rare gases, H_2, N_2, CH_4 etc 等の molecule は
 permanent dipole moment を持たない。

二次の quadrupole moment τ の existence がある。

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha T^2}{R^8} \quad \text{second}$$

van der Waals の virial coef. a_2 は $\frac{1}{T^2}$ に比例する。

wave mechanics による rare gas atom は spherically sym.

dipole, quadrupole etc を持たない。二次の quadrupole moment
 による force は van der Waals force の $\frac{1}{r^6}$ になる。

neutral atom の場合、wave mechanics による $\frac{1}{r^6}$ の force
 は van der Waals force の $\frac{1}{r^6}$ になる。

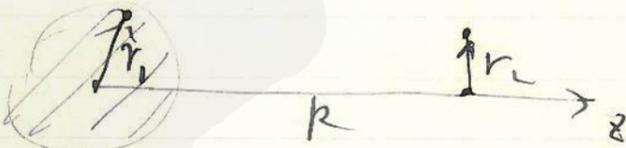
DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____

NO. 4

§ 3. Dispersion effect.

is spherically symmetric to
 atom model & is three
 dimensional harmonic
 oscillator $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$
 $\Rightarrow R$ の距離 u と v と



と z の方向. e の charge ϵ の particle の $R(x, y, z)$ (x, y, z)
 の position u の displacement z の direction. ϵ の potential energy

$$V = \frac{e^2 r_1^2}{2\alpha} + \frac{e^2 r_2^2}{2\alpha} + \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2)$$

Elastic energy

Dipole interaction energy

classically u と v と z . ϵ の charge particles の equil. pos. $\vec{r}_i = 0$
 $\vec{r}_i = 0$ である W の interaction $W' \ll W$.

is a quantum mechanics u と v と z . particles u と v と z (u と v と z)
 (uncertainty principle $\delta x \delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$) である u と v と z .
 the lowest energy state u と v と z の kinetic T or potential
 energy W の z の 0 -point energy ϵ と z と z ($\frac{1}{2} \hbar \nu$)
 W の z と z と z \Rightarrow の oscillator u と v と z の interaction W' と z .

is coord. Transform z と z

$$\vec{r}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$$

$$\vec{r}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

z と z .

$$V = \frac{e^2}{2\alpha} \left[\left(1 + \frac{\alpha}{R^3}\right) (x_+^2 + y_+^2) + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3}\right) (x_-^2 + y_-^2) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{2\alpha}{R^3}\right) z_+^2 + \left(1 + \frac{2\alpha}{R^3}\right) z_-^2 \right]$$

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
 NO. 5

この2つの frequency ν は

$$\nu_0 \sqrt{1 \pm \alpha/R^3} \approx \nu_0 \left(1 \pm \frac{\alpha}{2R^3} - \frac{\alpha^2}{8R^6} \pm \dots \right) \rightarrow (2 \text{ 近似})$$

$$\nu_0 \sqrt{1 \mp 2\alpha/R^3} \approx \nu_0 \left(1 \mp \frac{\alpha}{R^3} - \frac{\alpha^2}{2R^6} \mp \dots \right)$$

$\nu_0 = \frac{e}{4\pi a}$

この4つの振動は独立した 3 つの oscillator の集まりと同じ
 である。 ν_0 は resonance isolate 12345 の common freq.
 in reduced man,

最も低い energy state は

$$E_0 = \frac{h\nu_0}{2} \left\{ 2\sqrt{1+\frac{\alpha}{R^3}} + 2\sqrt{1-\frac{\alpha}{R^3}} + \sqrt{1-\frac{2\alpha}{R^3}} + \sqrt{1+\frac{2\alpha}{R^3}} \right\}$$

$$\approx 3h\nu_0 - \frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{R^6} + \dots$$

$3h\nu_0$ は resonance isolate 12345 の 0-point energy. second term
 は R^{-6} である attractive potential である。これは rare
 gas, H_2, N_2 等の van der Waals attraction である。
 12345 である。

この相互作用 - 振動の場を ν の 2 つの ν の molecule の間の
 interaction energy の perturbation の first order 2 second order
 まで計算する。 \Rightarrow first order ν 12345. resonance saturated
 molecules or rare gas atom 等は、近距離では repulsion である、
 2nd order ν . interaction $\frac{1}{R^6}$ である attractive force

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____

NO. 6

with, $\epsilon_0 \neq 1$, $- \phi^2 u$

$$\epsilon_k = \sum_{k \neq 0} \frac{|V_{k0}|^2}{E_k - E_0}$$

with ϵ_0 normal state and all $E_k > E_0$ for any k . ϵ_0 perturbation energy is neg. due attractive potential V_{k0} .

V_{k0} : perturbation energy of matrix element.

ϵ_k is an excited state ϵ_k is ϵ_k .

1st molecule or $\begin{matrix} 0 \rightarrow i \\ r \rightarrow s \end{matrix}$, 2nd molecule or $\begin{matrix} 0 \rightarrow j \\ r \rightarrow s \end{matrix}$

transition ϵ_{rs} of matrix element is

$$V \approx \frac{q\mu_1 \mu_2}{R^3} (\cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2 \cos \theta_1 \sin \theta_2)$$

ϵ_k is ϵ_k , ϵ_k is ϵ_k .

$$\epsilon_k = -\frac{1}{R^6} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq 0 \\ j \neq 0}} \frac{(\mu_1)_{0i}^2 (\mu_2)_{0j}^2}{E_{0i} + E_{0j}} \cdot \frac{2}{3}$$

ϵ_k is classical $u \sim \frac{1}{R^6}$ 1st atom or $\frac{E_{0i}}{h}$ is frequency ν periodic oscillation ϵ_{rs} of dipole field $u \sim \frac{1}{R^3}$. 2nd atom or polarize ϵ_{rs} is ϵ_{rs} interaction ϵ_{rs} is ϵ_{rs} process ϵ_{rs} is ϵ_{rs} interaction of sum ϵ_{rs} is ϵ_{rs} . ϵ_k is ϵ_k dispersion effect ϵ_k is ϵ_k .

ϵ_k is additive ϵ_k is ϵ_k , ϵ_k is ϵ_k molecule or interaction ϵ_k is ϵ_k .

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
 NO. 7

When we consider the interaction between two molecules, the force is a vector addition of the forces of attraction and repulsion of molecules and cohesion in the molecules.
 The valence force is a force in the molecule.

For the interaction energy $E_{ij} = h\nu_{ij}$, $E_{oj} = h\nu_{oj}$

$$-\frac{2}{3\hbar R^6} \sum_i (\mu_{oi})^2 (\mu_{oj})^2 \left(\frac{\nu_{oi}}{\nu_{oi}^2 - \nu^2} + \frac{\nu_{oj}}{\nu_{oj}^2 - \nu^2} \right)$$

When an external field is applied, the frequency of the field is ν . The polarizability of the molecule is $\alpha_i(\nu)$.

$$\alpha_i(\nu) = \frac{2}{3\hbar} \sum_k \frac{\mu_{ok} \mu_{ki}}{\nu_{ki}^2 - \nu^2}$$

The dispersion formula (dispersion formula) is given by the limiting case, e.g. static $\nu \rightarrow 0$.

$$\epsilon = -\frac{3\hbar}{2R^6} \alpha_i \quad \text{field with polar.}$$

$$\alpha_i = \frac{2}{3\hbar} \frac{\mu_{oi} \mu_{io}}{\nu_{oi}^2}$$

(2nd. excited state i and j contribution is neglected)

$$\epsilon \approx -\frac{3\hbar}{2R^6} \alpha_i \alpha_j \frac{\nu_{oi} \nu_{oj}}{\nu_{oi} + \nu_{oj}}$$

The expression for two identical molecules is $\epsilon_0 - 3\hbar$ of expression is - 2nd order.

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
 NO. 8

この表は稀薄気体の場合の dispersion formula を用いて求めたものである。
 k の constant を用いて dispersion force を計算したものである。
 同様に rare gas 乃至 simple gas に対する refractive index の one-term formula における ν_D の characteristic frequency ν_D は $h\nu_D$ である。ionization energy ϵ とは $\epsilon = h\nu_D$ である。
 (この dispersion formula は ϵ と ν_D の関係は $\epsilon = h\nu_D$ である ionization energy ϵ と ν_D の関係は $\epsilon = h\nu_D$ である)

	Ionization energy (eV)	$h\nu_D$	$\alpha \cdot 10^{24}$ [cm ³]	$\frac{-\epsilon}{R_0} \times 10^{18}$ eV (cm) ⁶
He	24.5	25.5	0.20	0.77
Ne				
Ar				
Kr				
Xe	11.5	12.2	4.00	146.
H ₂	16.4		0.81	8.3
N ₂	17	17.2	1.74	38.6
O ₂	13	14.7	1.57	27.2
⋮				
HCl	13.7		2.63	71
⋮				
Na		2.1	29.7	960

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____

NO. 9

Mayer is rare-gas-like in $n \rightarrow n+1$ continuous absorption in n shell
 face is $n \rightarrow n+1$. (Table II)

又 Mather and Kirkwood の Variation の対称性を考慮して,

$$\xi = -\frac{1}{R^6} \frac{3eh}{8\pi} \sqrt{\frac{N\alpha}{m}} \quad N: \text{number of electrons in the outer shell}$$

この結果を $n \rightarrow n+1$ の遷移の対称性を一般化して大まかに地殻内での
 charact. freq. の $n \rightarrow n+1$ の遷移の対称性を示す。 (Table II の対称性を
 示す)

§ 8. Systematics of the Long Range Forces
 この dispersion force の formula を適用して $n \rightarrow n+1$ molecule の
 energy level の separation における interaction energy の対称性を
 示す。 $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll E_{0i} + E_{0j}$

この $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$ は freely movable dipole の間の interaction のエネルギーを示す
 適用できる。

kT の大きさを $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$ と比較して $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll kT$ の場合、Boltzmann statistics に従って
 2 個の excited state の higher level での $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll kT$ の場合、excited state
 間の limit を示す。 $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$ は classical の Keesom の式に
 一致する。 $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll kT$

この場合 $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \ll kT$ の場合、 kT は oscillational energy である
 ことを示す。

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____

NO. (0) _____

-59
 振動 oscillation, electronic state の excitation による
 Debye's induction force を示す。
 2 個の分子の higher excitation levels による dispersion force を
 示す。

各分子の relative contribution を示す

	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$h\nu$ (eV)	Orient effect $T=293^\circ$	Induction	Dispersion
CO				0.0034	0.057	67.5
HI				0.35	1.68	382
HCl				18.6	5.4	105
NH ₃				84	10	93
H ₂ O				190	10	47

carbon induction effect は最も小さく, dispersion effect は最も
 大なり。orientation effect は NH₃, H₂O において最も大なり。

§9. Limits of Validity

12.1 の approx. の $T \rightarrow 0$ の

$$\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} < kT = E_0$$

9.1 の場合 $\mu_1 \mu_2 / R^3 < kT$ なる条件は dipole
 の molecule が $\theta = 0$ line において orientate する equilibrium
 の θ の orientation である。この場合 small vibration である。
 3. この場合 interaction energy は

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
 NO. 11

order $\frac{2\mu_1 \mu_2}{R^3}$ (class. or $\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} > kT$ 程度)
 u. of quantum rot. $\hbar \omega_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2I}$, zero point motion of
 rot. $\omega_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2I}$
 molecule's moment of inertia $I \propto R^2$ $E_i - E_0 \approx \frac{\hbar^2}{4\pi I}$
 HI \rightarrow as μ directive force of solid state rot. zero-point
 rotation \sim dipole's μ \rightarrow \dots

$\frac{1}{2}$ molecular distance $r < R$ \rightarrow dipole interaction $\sim \frac{1}{r^3}$
 2nd order \rightarrow dipole interaction $\sim \frac{1}{r^3}$ force
 of additivity or hold $r < R$. \rightarrow direction effect
 & induction effect $\sim \frac{1}{r^3}$.
 val. electronic rotational motion \rightarrow internal
 electronic motion \rightarrow dispersion \rightarrow non-rotating molecule \rightarrow apply
 dispersion formula \rightarrow \dots

\rightarrow organic molecule \rightarrow compact \rightarrow \dots
 u. molecular interaction \rightarrow atomic interaction \rightarrow \dots

dispersion effect $\propto \frac{1}{R^6}$ \rightarrow metal or insulator \rightarrow \dots
 Table I. \rightarrow mol \rightarrow \dots

DEPARTMENT OF PHYSICS
OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE _____
NO. 12

§10. Higher Approximation, Repulsive Force

2nd app. 近づくにつれて R^{-8} , R^{-10} , ... の項が現れる. R^{-8} の項は
近づくにつれて効果的になる. R^{-8} は quadrupole, ... の効果
による.

2nd app. 近づくにつれて charge distribution の overlapping による electro-
static force の効果になる. R^{-8} は nucleus 間の repulsion
の effective になる.

2nd Pauli-exclusion principle による. 同一軌道に electrons
は存在しない. \therefore velocity は異なる. \therefore 分子の
近づくにつれて energy を supply して repulsion を
repulsion する. \therefore unsaturated molecules の repulsion
による attraction になる.

この repulsion による numerical cal. による. \therefore 分子
間の repulsion additive になる.

$$b e^{-\frac{r}{\rho}}$$

この repulsion による.