

F05190T13

liquid state
液体の分子構造
分子の構造
Colloquium 1956 Dec. 16, 1956
©2022 YHAL, YITP, Kyoto University Archival Library
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室
Research Center for Fundamental Physics
Kyoto University, Kyoto 606, Japan

Liquid state is solid state or gaseous state の中間
状態である。液体は固体と気体の中間状態である。
液体の分子構造は固体と気体の中間状態である。

Liquid state is the simple model is the mathematical
model for the development of the theory of the liquid state.
液体の分子構造は単純なモデルであり、液体状態の理論の発展のためのモデルである。

i) 第一は Thermodynamics として van der Waals の
理論より liquid と gas との continuity を述べた
こと、第二は liquid と gas との transition である。

ii) 第二は X-ray diffraction の実験より liquid
中の atom 間の distance はある一定の距離に規則的
sharp の max. があり、atom の配列の規則性
の点の規則性である。regularity of the arrangement of atoms
の点の規則性である。Heggen monatomic metal salt

固体の atom との distance は solid の場合より nucleus の vibration
である。液体の nucleus の vibration は
固体の場合より nucleus の vibration である。

high nuclear motion & Fourier expansion
の high frequency components は solid とは
異なる。low frequency components は
固体と異なる。これは液体の small dimension
の regular arrangement である group の
elementary region の dimension は
 $\frac{hc}{kTm}$ の order である。

(Hill, Phys. Rev. 49, 416, 1956)

液体の region は液体の boundary である。



$$\bar{m} = \frac{\int_0^\pi e^{\frac{MF}{kT} \cos \theta} \mu \cos \theta d\Omega}{\int_0^\pi e^{\frac{MF}{kT} \cos \theta} d\Omega} = \frac{\mu \int_{-x}^{+x} e^{\mu x} x dx}{\frac{MF}{kT} \int_{-x}^{+x} e^{\mu x} dx}$$

$$= \frac{\mu}{kT} \left\{ \frac{x(e^x + e^{-x}) - (e^x - e^{-x})}{e^x - e^{-x}} \right\}$$

$$= \mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) = \mu L(x),$$

for $x \rightarrow 0$:

$$\bar{m} = \mu \left\{ \frac{2 + \frac{x^2}{3}}{2x + \frac{x^3}{3}} - \frac{1}{x} \right\} = \mu \left(1 + \frac{x^2}{3} \right) \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x^2}{6} \right)$$

$$= \frac{\mu}{3kT} F$$

液体の性質

liquid の condensed state with outer electrons
 is free electron in transition. liquid の molecular
 structure & electronic structure
 Schubin, Mott (1934)
 qualitative 的 考察
 liquid metal の 自由電子の field 中 の periodic
 的 自由電子 energy band 中 の 振動 又 el.
 resistance 中 の lattice vibration 及
 molecular の slow motion (vibration of cluster)
 の 影響. T 中 の 振動 温度 中 の independent 的 振動 完全 的 振動

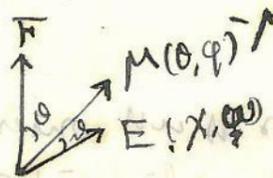
liquid の molecule の motion. 分子
 の vibration 及 rotation 的 motion 及 molecule
 の rotation 的 motion. P. Debye (Phys. Zeits.
 36, 193, 1935) は rotation 及 分子 の 振動 的 motion

dipole moment 的 motion 及 分子 の 振動 的 motion
 angle of θ 分子 の dipole moment 的 motion

potential energy 及 分子 の 振動 的 motion
 average moment 的 motion F 中 の field 的 motion

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\mu F}{3kT} R(y) \quad R(y) = 1 - L(y)$$

free 的 rotation 的 motion $R(y)$ 的 reduction factor 的 motion



$$\frac{\iint d\Omega' e^{\frac{MF}{RT} \cos \theta + \frac{E}{RT} \cos \phi}}{\iint d\Omega' e^{\frac{MF}{RT} \cos \theta + \frac{E}{RT} \cos \phi}} M \cos \theta$$

$$\cos \phi = \cos \theta \cos \chi + \sin \theta \sin \chi \cos(\phi - \omega)$$

$$\int_0^{2\pi} d\Omega' e^{\frac{MF}{RT} \cos \theta + \frac{E}{RT} \cos \phi} = \int_0^{2\pi} d\phi e^{\frac{MF}{RT} \cos \theta + \frac{E}{RT} (\cos \theta \cos \chi + \sin \theta \sin \chi \cos(\phi - \omega))}$$

$$= \frac{RT}{E} \left(e^{\frac{E}{RT}} - e^{-\frac{E}{RT}} \right)$$

$$\left(1 + \frac{MF}{RT} \cos \theta \right) e^{\frac{E}{RT} \cos \theta}$$

$$\int_0^{2\pi} e^{a \cos \phi} d\phi =$$

$$e^{a \cos \phi} = x \quad a \cos \phi = \log x$$

$$e^{a \cos \phi} \sin \phi d\phi = dx$$

$$W = \frac{1}{2A} \left(p_1^2 - \frac{p_2^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E (1 + \cos \theta) - \mu F \cos \theta$$

$$R(p) = 1 - R(p) \quad \frac{MF}{RT} = \frac{M}{kT}$$

Handwritten notes at the bottom of the page, including the phrase "reduction factor" and other illegible scribbles.

in water vapor dipole moment $\approx 1.84 \cdot 10^{-18}$

viscosity η , $R = \frac{14}{\eta}$

$E = 10 kT$, η of H_2O molecules

in solution 90° dipole moment $\approx 1.84 \cdot 10^{-18}$
 molecular distance $\approx 3.5 \cdot 10^{-10}$ m

solvent $\approx 1.84 \cdot 10^{-18}$ dipole moment

Hexane $\approx 1.84 \cdot 10^{-18}$ dipole moment

$E = 0.75 kT$

dielectric constant ϵ , reduction factor

Raman effect in liquid $\approx 12.6\%$

reduction factor

$$R(\nu) = 1 - \frac{2}{3} \nu^2 + \dots$$

effect of ν is $\approx 12.6\%$

Hexane $\approx 12.6\%$ Raman effect

gas $\approx 12.6\%$ Raman effect

specific heat, rotational band

E. Gross and M. Vuko (Nature, 135, 100, 1935)

diphenyl ether in crystal & liquid Raman effect

undisplaced line in liquid

continuous infrared vibration

crystal \rightarrow melt \rightarrow continuous

spectrum (wing) broad out

lattice vibration

molecular vibration level

contribute to ν in liquid



crystalline の粘性係数を導くことを考へる。

為此に關係して C. Andrade の viscosity の理論 (Phil. Mag. VII, vol. M. 497, 698, 1934) が重要である。是等の論文は gas の viscosity 比 temperature と共に増加するのに対し、liquid のそれは却つて減少する。是等の原因は液体中の分子の間の collision による momentum のやり取りが、gas の場合と異なると考へられる。是等の mechanism は、液体では重要なものである。是れを liquid 中の molecule が、 τ の間に group を作り、その中に τ が oscillate する。その group の slow motion (Brownian motion) を考へる。是の後に τ は normal force である。是は solid の場合と異なる cohesion の force である。

$$\eta \propto e^{+\frac{U}{RT}}$$

これは、 τ の平均値である

此結果を deduce する。分子 group と壁との間に τ の boundary がある。S. Chaikin (Phys. Zeits. Sowj. 9, 504, 1936) は、是を tangential force と考へる。是の group の間の relative motion の速さ Δv は v_0 速度に indep. と考へる。

relative laminar motion $\Delta \vec{v}_1$, 及び relative Brownian motion \vec{v}_0 と考へる。 $\Delta \vec{v}_1$ の方向の force の component として

$$F_1 = F_0 \cos(\vec{v}_2, \Delta \vec{v}_1) \quad v_2 = \vec{v}_0 + \Delta \vec{v}_1$$

$$\cong F_0 \left(\frac{\Delta v_1}{v_0} \sin(\vec{v}_0, \Delta \vec{v}_1) + \cos(\vec{v}_0, \Delta \vec{v}_1) \right) \quad \text{for } \Delta v_1 \ll v_0$$

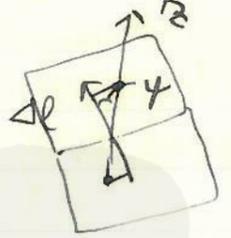
$\vec{v}_0 \perp \Delta \vec{v}_1$ の場合 $F_1 \cong F_0 \frac{\Delta v_1}{v_0}$

是れは、1) group の形は cube である 2) v_0 は Brownian motion の velocity の平均値である。

是れを τ の平均値として $F_2 = F_0 \frac{\Delta v_1}{2v_0}$

故に平均した force は F_1 は $-\Delta v_1$ の方向を向いており、

$$\Delta v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial z} \Delta l \cos \psi$$



この contact face の せん断 orientation を ψ とする

$$F = \frac{f_0 \Delta l^3}{4v_0} \frac{\partial v_1}{\partial z}$$

$$F_0 = f_0 \Delta l^2$$

この F は viscosity の関係から η とする。

とすると

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = 2kT \rightarrow v_0 = 2 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$\therefore F = \frac{f_0 \sqrt{\rho} \Delta l^{3/2}}{8 \sqrt{kT}} \Delta l^2 \frac{\partial v_1}{\partial z}$$

この viscosity coef. η とすると、

$$\eta = \frac{f_0 \sqrt{\rho} \Delta l^{3/2}}{8 \sqrt{kT}}$$

$$\bar{F} = \eta \Delta l^2 \frac{\partial v}{\partial z}$$

この f_0 は face 上の molecule の 端の 距離 Δl と η の関係は $\eta \propto \Delta l^2$ である。
 (∵ せん断 arrangement の irregularity による) η は Δl の 2 乗に比例する。
 例として、 Δl は 金属, metal, NaCl などは $3 \cdot 10^{-7} \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ cm の order である。これは 10-50 molecular distance である。

例として $\frac{\partial v}{\partial z} = 100$ cm/sec/cm とすると、 $\Delta l = 10^{-6}$ cm とすると $\Delta v_1 = 10^{-4}$ cm/sec
 と v_0 の order である。

この relative motion への dep. は η の関係である。

η は temp. dependent である。これは η の関係から導かれる。

固体の fusion 後は液体では n^3 の order である。

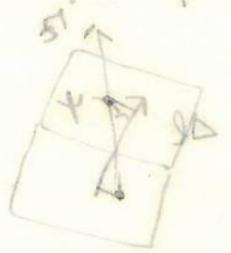
1 cube に 6 の bond がある。これは cube である。



これは 6 の bond がある。これは cube である。

Handwritten notes at the top left, possibly including a small diagram or symbol.

Handwritten notes and a small diagram showing a rectangular shape with internal lines and arrows, possibly representing a physical process or a coordinate system.



$$\Delta v \approx \frac{v \Delta t}{\delta t} = v \Delta t$$

$$F = \frac{d p}{d t} = \frac{d (m v)}{d t} = m \frac{d v}{d t}$$

$$F = \frac{d p}{d t} = \frac{d (m v)}{d t} = m \frac{d v}{d t}$$

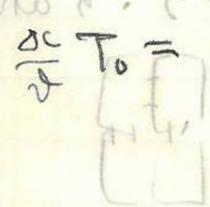
$$F = \frac{d p}{d t} = \frac{d (m v)}{d t} = m \frac{d v}{d t}$$

$$F = \frac{d p}{d t} = \frac{d (m v)}{d t} = m \frac{d v}{d t}$$

Handwritten notes and diagrams, including a small diagram of a rectangular shape with internal lines and arrows, possibly representing a physical process or a coordinate system.

$$N_T = \frac{N_f}{c} (T + T_0) = \frac{N_f \Delta c}{c} (T + T_0)$$

$$N_T = \frac{N_f}{c} (T + T_0) = \frac{N_f \Delta c}{c} (T + T_0)$$



Handwritten notes and diagrams, including a small diagram of a rectangular shape with internal lines and arrows, possibly representing a physical process or a coordinate system.

$$\frac{1}{\eta} \propto N_{\text{eff}} T^{\alpha}$$

→ $\frac{1}{\eta} = \frac{T+T_0}{\beta}$
 (atom distance & temp. variation neglect)
 write $\Delta l = \frac{c}{T+T_0}$

in case

$$\eta = \frac{A}{\sqrt{T(T+T_0)^5}} \quad (*)$$

for the case.

これを実験と比較すると (α < 1) の方が液体と合う
 方が多い (誤差 20% ~ 30%)

よって T₀ を求める式を

$$T_0 = \frac{\eta}{\alpha c} - T_f$$

ただし、Δc の分母に αΔc とした。これは excess specific
 heat α の fraction of group dissociation ではないかと
 思われる。(α < 1)

例として Antimony では α = 0.5 (T₀ = 2000°) Etain では
 α = 0.4 (T₀ = 2400°), Mercury では α = 0.63 (T₀ = 1900°)
 Bismuth では α = 0.7 (T₀ = 1800°) 以上は α < 1 となる
 式で一致する。

水の例外。T₀ = -173° となる。(α = 1) t = 0° ~ 100° の間で
 一致する。

以上の理由から fusion の mechanism を説明しているが、
 又 liquid の volume & pressure の変化も説明できると
 思われる。

(Bridgman などは volume & temp. の関係は η の temp. と
 減少する。Chalkin の data は β を const. とした方がよく
 pressure 変化する。)

diatomic gas or liquid, η is applied to

気体分子の相互作用,

η temperature dependence is ^{intermolecular} mutual action $\eta \propto e^{-E/RT}$
 potential η is molecule of η

$$e^{+\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{E}{RT} = \frac{c}{vT}$$

$$c = \frac{vE}{R}$$

viscosity η is $\eta_T = \eta_T' e^{\frac{E}{RT}}$

viscosity η is $\eta_T = \eta_T' e^{\frac{E}{RT}}$

2nd law of thermodynamics volume v is $v \propto r^3$ interatomic distance r $v^{1/3} \propto r$ unit area η is $\eta \propto v^{-2/3}$ molecule of η $v^{-2/3} \propto r^{-2}$ $\eta \propto v^{-1/3} \propto r^{-1}$

$$\eta v^{1/3} = Ae^{\frac{cE}{vT}}$$

van der Waals η is

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^{-1} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{a_m}{v^2} \therefore U = \psi(T) - \frac{a}{v}$$

$$\eta v^{1/3} = Ae^{\frac{cE}{vT}}$$

η is charact. freq. of the A is the η is $\eta \propto v^{-1/3}$

viscosity η is $\eta_T = \eta_T' e^{\frac{E}{RT}}$ molecular association of η is $\eta \propto v^{-1/3}$

Alcohol η is association of η is η is $\eta \propto v^{-1/3}$ temperature is association of η is η is $\eta \propto v^{-1/3}$ non-associated liquid η is $\eta \propto v^{-1/3}$

η is $\eta \propto v^{-1/3}$

η is $\eta \propto v^{-1/3}$ η is $\eta \propto v^{-1/3}$ η is $\eta \propto v^{-1/3}$

pressure η is $\eta \propto v^{-1/3}$

c : $\frac{1}{2}$ th of the energy involved in the viscosity variation

$$a_0 = \frac{2a}{N_A v} : \text{total}$$

molecular weight

$$\frac{c}{a_0} \approx 0.13 \sim 0.15$$

η is $\eta \propto v^{-1/3}$

$$0.02 \sim 0.5$$

0. Electronic State の考察.

El. State と 核の位置 r と \dot{r} . Σ elect atoms の ψ と ψ^* の
electron state を 意味. ψ と ψ^* の atom 相互の force を
決める. ψ の nuclear atom 相互の force, ψ と ψ^* の vibration
の ψ の group mass motion or individual motion を決める
ことも出来る. ψ と ψ^* の atom configuration を ψ と ψ^* の (mean
time) ψ と ψ^* の dist diffuse (states), electronic state は ψ と ψ^*
の mixed state となる.

個々の individual motion or group motion の ψ と ψ^*
は more easy に ψ と ψ^* の state となる.