

Mechanische und dielektrische Relaxationserscheinungen und ihre molekülphysikalische Interpretation

VON DOZ. DR. WERNER ZEIL

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

Die Messung von mechanischen und dielektrischen Relaxationserscheinungen liefert Aussagen über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Diese sind in Gasen weitgehend geklärt, während man bei Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern (Hochpolymeren) auf vereinfachende Modellvorstellungen angewiesen ist. Obwohl der anwendungstechnische Schwerpunkt heute bei den Relaxations-Untersuchungen an Hochpolymeren liegt, sollen hier doch die gemeinsamen physikalischen Grundlagen der mechanischen und dielektrischen Relaxationserscheinungen aufgezeigt werden. Weiter wird ein Überblick über das Relaxationsverhalten von Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern (Hochpolymeren) gegeben. Diese Fragen waren das Hauptthema der 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie [1]. Nicht behandelt werden Relaxationserscheinungen, die durch chemische Gleichgewichte bedingt sind, sowie das gesamte Gebiet der magnetischen Relaxationserscheinungen.

1. Grundlagen

Die Physik beschreibt die Dehnung eines Körpers, die auf Grund einer Spannung entsteht, durch das *Hooke'sche Gesetz*:

$$B = \frac{1}{M} \cdot \sigma \quad (1)$$

B = Dehnung, d. h. die relative Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$

σ = Spannung, ausgedrückt als Kraft pro Fläche

M = elastischer Modul

Gleichung (1) gilt streng nur für den statischen Fall und enthält keinerlei Aussagen darüber, zu welchem Zeitpunkt nach Anlegung einer mechanischen Spannung an einen Probenkörper die Beziehung für die Dehnung erfüllt ist. Das heißt, die Gleichung enthält keine Aussage über die Einstellgeschwindigkeit der mechanischen Dehnung.

In praktisch wohl allen Fällen wird nun die Einstellung der genannten Größen eine meßbare Zeit erfordern. Wenn man eine bestimmte Spannung σ an einen Körper anlegt, so wird sich der Endzustand der Dehnung B_0 erst nach einer bestimmten Zeit eingestellt haben. Eine analoge Erscheinung ist folgende: Dehnt man ein Stück

Kautschuk vom ursprünglich spannungsfreien Zustand sehr schnell auf eine neue Länge aus, so wird sich die dem *Hookeschen Gesetz* entsprechende Spannung

$$\sigma_0 = M_0 \cdot B_0 \quad (2)$$

erst nach einer gewissen Zeit einstellen. Man beobachtet unmittelbar nach der Dehnung eine Maximalspannung σ_{∞} . Im Laufe der Zeit sinkt diese Spannung ab und nähert sich dem konstanten Wert σ_0 , der durch das *Hookesche Gesetz* gegeben ist. Speziell diesen Vorgang des Absinkens der ursprünglich sich einstellenden Maximalspannung auf den dem *Hookeschen Gesetz* entsprechenden Wert nennt man *Relaxation*. Der zuerst beschriebene Vorgang des Einstellens einer Deformation oder Dehnung nach plötzlichem Anlegen einer Spannung heißt *Retardation*. Es hat sich jedoch der Sprachgebrauch eingebürgert, sowohl die eigentlichen Relaxations- als auch die Retardationserscheinungen allgemein als Relaxationsphänomene zu bezeichnen. Dies ist um so mehr gerechtfertigt, als beide Phänomene in engem ursächlichem Zusammenhang miteinander stehen und gegebenenfalls ineinander umgerechnet werden können. Ein Maß für die Einstellgeschwindigkeit der Endzustände ist die sogenannte *Relaxationszeit* bzw. *Retardationszeit*.

In Abbildung 1a ist gezeigt, wie nach Anlegung einer Spannung, deren zeitlicher Verlauf wiedergegeben ist, sich die retardiert einstellende Deformation in ihrem zeitlichen Ablauf ändert. Ähnlich können wir in Abbildung 1b auch das Relaxationsverhalten darstellen. Dabei ist die Kurve so gezeichnet, daß der sich einstellende Spannungswert dem Wert der angelegten Spannung für den Retardationsfall entspricht.

Hier und im folgenden kann σ , d. h. die mechanische Spannung, auch durch die elektrische Feldstärke \mathcal{E} ersetzt werden. Analog kann die Deformation B durch

[1] 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, 11. bis 14. Mai 1961 in Karlsruhe, mit dem Hauptthema „Relaxationsverhalten und molekularer Aufbau der Stoffe“, zugleich Frühjahrstagung 1961 der Fachausschüsse „Akustik“ und „Hochpolymere“ im Verband Deutscher physikalischer Gesellschaften. Es sei besonders hingewiesen auf die Hauptvorträge:

H. O. Kneser: Grundlagen der dielektrischen und mechanischen Relaxationserscheinungen.

W. Maier: Die dielektrische und mechanische Relaxation in Flüssigkeiten.

K. A. Wolf: Relaxationsuntersuchungen zum Studium der molekularen Vorgänge in Hochpolymeren.

Bericht siehe Z. Elektrochem. 65, Heft 7/8 (1961).

die elektrische Polarisation \mathfrak{P} bzw. die dielektrische Verschiebung \mathfrak{D} ersetzt werden, so daß die der Gleichung (1) entsprechende Gleichung lautet:

$$\mathfrak{D} = \epsilon \mathfrak{E} \quad (3a) \quad \text{oder}$$

$$\mathfrak{P} = \chi \mathfrak{E} \quad (3b)$$

\mathfrak{E} = elektrische Feldstärke

\mathfrak{D} = dielektrische Verschiebung

\mathfrak{P} = elektrische Polarisation

ϵ = Dielektrizitätskonstante

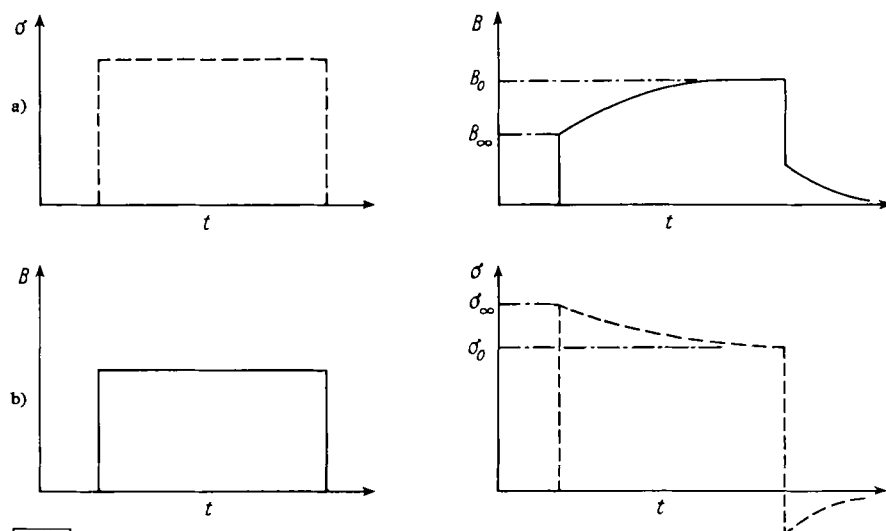
χ = Suszeptibilität, gegeben als $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$.

weichung von Dehnung und Spannung vom Endwert (Linearisierung des Problems). Dies kann durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial t}\right)_\sigma = \dot{B}_\sigma = \frac{1}{\tau_\sigma} (B_0 - B) \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_B = \dot{\sigma}_B = \frac{1}{\tau_B} (\sigma_0 - \sigma) \quad (5)$$

Die Gleichungen sind in Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten exponentiellen Änderungen



A 183.1

Abb. 1. Zeitlicher Verlauf von Spannung und Verformung a) beim Retardationsverhalten, b) beim Relaxationsverhalten

Ähnliche Erscheinungen gelten auch im Bereich des Paramagnetismus, doch sollen diese in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden. Die Bedeutung, die die Größen σ , B und M annehmen können, geht aus Tabelle 1 hervor.

Äußere Einwirkung	sich einstellende Größe	Modul
Spannung σ	Dehnung B	rezipr. Elastizitätsmodul $\frac{1}{M}$ [*]
Elektr. Feldstärke \mathfrak{E}	Dielekt. Verschiebung \mathfrak{D}	Dielektrizitätskonstante ϵ

Tabelle 1. Durch die Retardationsgleichung (1) mit einander verknüpfte Größen

[*] Sehr oft wird aus experimentellen Gründen ein anderer Modul, z. B. der Torsionsmodul, der Kompressionsmodul oder der Longitudinalwellenmodul bestimmt. Für die Umrechnung vgl. Grundlagen und Begriffe der elastischen und viscosen Stoffeigenschaften bei statischer und schwingender Beanspruchung, Broschüre des FNK und FNM, A. A. 49. Herausgeg. von H. Oberst.

Wir wollen jetzt an Hand einfacher Überlegungen, die an experimentelle Gegebenheiten anschließen, die Grundgleichungen für das Relaxationsverhalten aufstellen und dabei die im Experiment stets beobachtete Frequenzabhängigkeit des Moduls plausibel machen. Wir nehmen an, daß die Annäherung an den Endwert der Dehnung im Falle der Retardation und an den Endwert der Spannung im Falle der Relaxation sich um so schneller vollzieht, je größer die Abweichung vom Endwert ist. Das heißt, wir setzen die zeitliche Änderung der Dehnung bei konstanter Spannung bzw. der Spannung bei konstanter Dehnung proportional der Ab-

weichung von σ bzw. B . Die Proportionalitätskonstante muß dann aus Dimensionsgründen einer reziproken Zeit entsprechen; diese Zeiten τ_σ und τ_B heißen Retardationszeit und Relaxationszeit und sind – wie schon erwähnt – ein Maß für die Einstellzeit des Endzustandes. Für die folgenden Betrachtungen sollen diese beiden Zeiten noch unterschieden werden, im späteren Verlauf der Abhandlung werden wir nur noch allgemein von Relaxationszeiten und – analog – von Relaxationsphänomenen sprechen.

Die Gleichungen (4) und (5) ähneln den Gleichungen der chemischen Kinetik. Ersetzt man zum Beispiel $\dot{\sigma}$ durch die Reaktionsgeschwindigkeit dc/dt , $\sigma_0 - \sigma$ durch die Konzentration c und $1/\tau$ durch die Geschwindigkeitskonstante k , so erhält man die Gleichung einer Reaktion 1. Ordnung. Diese Ähnlichkeit des Formalismus ist kein Zufall. Wir haben es auch bei den Relaxationsphänomenen mit dem Problem der Einstellungsgeschwindigkeit eines thermodynamischen Gleichgewichtes zu tun. Auf dieser Analogie beruhen fast alle Theorien der Relaxationserscheinungen.

Wir können also die Relaxationserscheinungen formulieren als eine zeitliche Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes nach einer Störung des vorher vorhandenen Gleichgewichtszustandes auf einen neuen, durch die Störung bedingten Gleichgewichtszustand.

Wir nehmen nun an, daß die als Endwerte sich einstellende Dehnung B_0 und Spannung σ_0 einander proportional sind, und zwar soll die Proportionalitätskonstante der elastische Modul des Hookeschen Gesetzes sein. Wir bezeichnen ihn in diesem Falle mit M_0 , da wir zunächst den Vorgang nur einmal ablaufen las-

sen, d.h. keine periodische Zustandsänderung vornehmen. Die Größe M_0 ist also eine reine Materialkonstante. Die gemachte Annahme bedeutet im mechanischen Falle Gültigkeit des *Hookeschen* Gesetzes. Wenn wir uns auf kleine Dehnungen beschränken (Linearisierung), wird dies stets in guter Näherung erfüllt sein. Im dielektrischen Fall befinden wir uns immer im Gültigkeitsbereich der gemachten Annahme.

Diese Annahme sowie die gemachte Annahme der Proportionalität von zeitlicher Änderung und Abweichung vom Endzustand sind die Voraussetzungen für das lineare Relaxationsverhalten, auf das wir uns hier beschränken wollen. Wir können nun die Größen B_0 und σ_0 mit Hilfe von Gleichung (2) aus den Gleichungen (4) und (5) eliminieren und erhalten so Gleichung (6).

$$\sigma + \tau_B \frac{d\sigma}{dt} = M_0 \left(B + \tau_\sigma \frac{dB}{dt} \right) \quad (6)$$

Dies ist die Grundgleichung für ein einfaches Relaxationsverhalten oder – nach *Kneser* – für den „einfachen Relaxationskörper“. Das Charakteristikum des einfachen Relaxationskörpers ist, daß er nur eine einzige Relaxationszeit bzw. Retardationszeit besitzt.

Im allgemeinen wird man nun Experimente zur Bestimmung der Relaxationszeiten aus meßtechnischen Gründen [2] so vornehmen, daß man die Zustandsänderung periodisch verlaufen läßt:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t \quad \omega = 2 \pi \nu \quad (7)$$

oder – in komplexer Schreibweise [3]:

$$\underline{\sigma}(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (7a)$$

$$\underline{B}(t) = B_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad (7b)$$

Dabei bedeuten:

σ_0 = Amplitude

B_0 = Amplitude

δ = Phasenverschiebung zwischen σ und B

Bekanntlich gilt:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$$

$\underline{\sigma}$ und analog \underline{B} sind komplexe Größen.

Das Rechnen mit komplexen Größen erlaubt, die Phasenverschiebung zwischen der angelegten Spannung und der Verformung rechnerisch zu behandeln. Mit Hilfe dieser Ansätze erhält man dann aus Gleichung (6) die folgende Beziehung:

$$\sigma_0(1 + i\omega\tau_B)e^{i\omega t} = M_0 B_0(1 + i\omega\tau_\sigma)e^{i(\omega t - \delta)} \quad (8)$$

Für sehr hohe Frequenzen, d.h. für $\omega \gg \frac{1}{\tau_B}$ und $\omega \gg \frac{1}{\tau_\sigma}$,

geht Gleichung (8) über in die folgende Beziehung.

$$\frac{\sigma_\infty}{B_\infty} = M_0 \frac{\tau_\sigma}{\tau_B} = M_\infty \quad (9)$$

Daraus folgt

$$\sigma_\infty = M_0 \frac{\tau_\sigma}{\tau_B} B_\infty = M_\infty \cdot B_\infty \quad (10)$$

Wir sehen, daß M_∞ , d. h. der Modul für sehr hohe Frequenzen, ein anderer ist als der Modul für den Grenzfall der Frequenz Null. Abb. 2 und 3 zeigen die Frequenzabhängigkeit

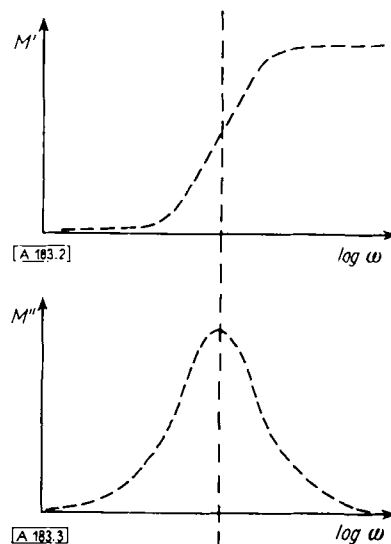


Abb. 2 (oben) und 3 (unten). Frequenzabhängigkeit des Realteils M' und Imaginärteils M'' des elastischen Moduls

oder – anders ausgedrückt – die Dispersion des Moduls bzw. der reziproken Dielektrizitätskonstanten, wie sie im Experiment erhalten werden. Wir sehen, daß $M_\infty > M_0$ und $\epsilon_\infty < \epsilon_0$ sind. Man kann dies, wie theoretisch gezeigt werden kann, verallgemeinern, d. h. stets ist $M_\infty > M_0$ und $\frac{1}{\epsilon_\infty} > \frac{1}{\epsilon_0}$. Die Differenz $\Delta M = M_\infty - M_0$, die stets positiv ist, heißt nach *Kneser* „Relaxationsbetrag“. Analog gilt: $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty > 0$.

Aus Gleichung (9) folgt weiterhin, daß $\tau_\sigma > \tau_B$ ist, d. h. daß die Retardationszeit größer ist als die Relaxationszeit. Wenn der Relaxationsbetrag klein ist, wie dies z. B. bei verdünnten Lösungen von Dipolmolekülen in unpolaren Lösungsmitteln der Fall ist, kann der Unterschied von Retardations- und Relaxationszeit vernachlässigt werden. Man kann dann, wie wir dies später tun werden, allgemein von Relaxationszeit sprechen.

Wir haben bei unseren vereinfachten Überlegungen über das Zustandekommen einer Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Frequenz der angelegten Verformung bzw. Spannung nur die Grenzfälle des statischen Verhaltens sowie des Verhaltens bei extrem hohen Frequenzen betrachtet. Für beliebige Frequenzen müssen wir den Elastizitätsmodul oder die ihm entsprechende reziproke Dielektrizitätskonstante als komplexe Größe ansetzen, wie man dies stets beim Auftreten einer Phasenverschiebung zwischen einer äußeren Einwirkung und der Einstellung der ihr entsprechenden Größe macht [*]:

$$M_{(\omega)} = \frac{\sigma}{B} = M' + i M'' \quad (11)$$

M' bedeutet den Realteil, M'' den Imaginärteil des komplexen Moduls.

Aus den Gleichungen (11), (7a), (7b), (8) und (9) erhält man durch Trennung von Real- und Imaginärteil

$$M' = M_0 + \Delta M \frac{\omega^2 \tau_B^2}{1 + \omega^2 \tau_B^2} \quad \text{und} \quad M'' = \Delta M \frac{\omega \tau_B}{1 + \omega^2 \tau_B^2} \quad (12)$$

[*] Vgl. z. B. die komplexen Widerstandsgrößen in Wechselstrom- und Hochfrequenzschaltungen, die den Zusammenhang von Spannung und Strom, sowie deren Phasenverschiebung zu behandeln gestatten. Auf dieser Analogie beruht die Impedanzdarstellung des Relaxationsverhaltens [4].

[4] J. Meixner, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 26, 259 (1960).

[2] Über Meßmethoden vgl. z. B. R. Nitsche u. K. A. Wolf: Kunststoffe, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962. Band II.

[3] Über das Rechnen mit komplexen Größen zur Behandlung von Schwingungen vgl. z. B. DIN 5483 „Kennzeichnung komplexer Zahlen“ und DIN 1302.

Für den dielektrischen Fall erhalten wir

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} + i\varepsilon'' \quad (13)$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon \frac{\omega^2 \tau_G^2}{1 + \omega^2 \tau_G^2}; \quad \varepsilon'' = \Delta\varepsilon \frac{\omega \tau_G}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \quad (14)$$

und $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$.

Charakteristisch für die Gleichungen ist, daß sowohl Real- als auch Imaginärteil vom Relaxationsbetrag abhängen. Das Relaxationsverhalten wird also beschrieben durch die Relaxationszeit, den Relaxationsbetrag und den Modul für den statischen Fall. Eine anschauliche Darstellung für diese Beziehung erhält man, wenn man den Modul bzw. die Dielektrizitätskonstante bei beliebiger Frequenz in die komplexe Zahlenebene einträgt. Man erhält in beiden Fällen einen Halbkreis, dessen Mittelpunkt auf der reellen Achse liegt. Diese Darstellung wurde zum erstenmal für das dielektrische Verhalten von *Cole und Cole* [5] gewählt. Für die mechanische Relaxation wurde diese Darstellung von *Kneser* [6] eingeführt. Die Kreise werden als Cole-Kreise bezeichnet.

Die Eliminierung von $\omega\tau$ aus den Gleichungen (12) bzw. (14) ergibt:

$$\left[M' - \frac{M_0 + M_\infty}{2} \right]^2 + M''^2 = \left[\frac{M_\infty - M_0}{2} \right]^2 \quad (15)$$

Dies ist aber die Gleichung eines Kreises, wenn man M'' als Funktion von M' aufträgt. Der Durchmesser des Kreises wird gegeben durch den Relaxationsbetrag.

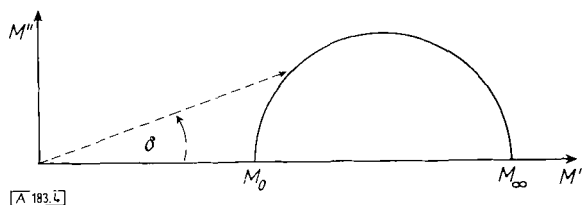


Abb. 4. Kreisdarstellung von $\underline{M} = M' + iM''$

In Abb. 4 ist die komplexe Darstellung als Zeigerdiagramm gegeben. Aus dieser Darstellung ist vor allem die mit der Frequenz zu- und später wieder abnehmende Phasendifferenz δ zwischen den Größen, die einander entsprechen, ersichtlich. Eine solche Phasendifferenz hat bekanntlich zur Folge, daß bei jeder Periode ein Bruchteil ΔW der aufgewendeten Energie W irreversibel in Wärme verwandelt wird. Es gilt:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \sin \delta \quad (16)$$

wobei δ einen bestimmten Wert, der vom Relaxationsbetrag abhängt, nicht überschreiten kann.

Man kann nun zeigen, daß der Imaginärteil von M bzw. ε sein Maximum stets bei der Relaxationsfrequenz $\omega = \frac{1}{\tau_B}$ bzw. $\frac{1}{\tau_G}$ erreicht. Dagegen hängt die Frequenz, bei der der Winkel δ und damit auch $\tan \delta$ am größten wird, auch wesentlich vom Relaxationsbetrag ab. Dies bedeutet, daß die im allgemeinen als Maß für den Verlust verwandte Größe $\tan \delta$ ihr Maximum nicht bei der Relaxationsfrequenz $\omega = \frac{1}{\tau_G}$, sondern bei einer Frequenz $\omega = \frac{1}{\tau_G} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}$ erreicht (siehe

[5] K. S. Cole u. R. H. Cole, J. chem. Physics 9, 341 (1941).

[6] H. O. Kneser, Ann. Physik 43, 465 (1943).

auch Abb. 14). Diese Unterscheidung wird zwar in vielen Fällen irrelevant sein, sollte aber bei eingehenderen Diskussionen von Relaxationskurven stets im Auge behalten werden. Zur Behandlung der Relaxationserscheinungen gibt es zwei allgemeine Theorien. Beide enthalten keine Annahmen über das molekülphysikalische Geschehen, das diesen Erscheinungen zugrunde liegt. Damit ist umgekehrt aber auch keine Aussage über das molekulare Geschehen aus Relaxationsmessungen möglich. Es sind dies

1. die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen, die auf den Grundlagen der irreversiblen Thermodynamik beruht und auf *Meixner* [7] zurückgeht. Wir werden einige Grundlagen dieser Theorie an Hand eines Beispiels kennenlernen.

2. die Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen. Diese Theorie ist noch allgemeiner, aber auch formaler als die thermodynamische Theorie. Wir werden hier nicht näher auf sie eingehen (vgl. z.B. *Meixner* [8]).

Eine dritte Darstellung ist die kinetische oder statistische Theorie, die in ihrer allgemeinen Form von *De Kronig* entwickelt wurde [9]. Sie nimmt statistische Überlegungen zu Hilfe und kann damit aus Relaxationsmessungen auch zu Aussagen über das molekülphysikalische Geschehen gelangen. Allerdings sind Modellvorstellungen nötig, da es nicht möglich ist, aus den Relaxationserscheinungen selbst unmittelbar Schlüsse auf das molekulare Geschehen zu ziehen.

Von den genannten Theorien erwarten wir auch, daß sie die Erscheinungen der Dispersion, d.h. der Frequenzabhängigkeit des elastischen Moduls oder der Dielektrizitätskonstante, und die stets damit verknüpfte Energieabsorption beschreiben können.

Thermodynamische Theorie

Wir wollen jetzt die dynamische Zustandsgleichung für einen einfachen Relaxationskörper mit Hilfe der thermodynamischen Theorie der Relaxation ableiten. Wir werden dabei gleichzeitig an einem Beispiel, das einer Arbeit von *Meixner* [4] entnommen ist, die Methode der thermodynamischen Theorie und ihre Anwendung auf die Relaxationsprozesse kennenlernen.

Das Differential der freien Energie f eines Körpers, der eindimensional einer Verformung unterworfen wird, die die Spannung σ zur Folge hat, lautet:

$$df = \sigma \cdot dB + A \cdot d\xi \quad (17)$$

σ – Spannung, die bei der Dehnung B auftritt.

Sie ist gleich dem partiellen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial f}{\partial B} \right)_\xi$

A – Affinität im Sinne der irreversiblen Thermodynamik [10].

Sie ist gegeben durch den partiellen Differentialquotienten $-\left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_B$

[7] J. Meixner, Z. Naturforsch. 4a, 594 (1949).

[8] J. Meixner, in „Relaxationsverhalten der Materie“, Sonderausgabe Kolloid-Z. 134, 3 (1953).

[9] R. De Kronig, Z. techn. Physik 19, 509 (1938).

[10] Ulich-Jost: Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 9. Aufl., Steinkopff, Darmstadt 1956. S. R. De Groot: Thermodynamik irreversibler Prozesse, Bd. I. Hochschultaschenbücher, Bibliogr. Inst., Mannheim 1960.

ξ = eine innere Variable; sie kann die Reaktionslaufzahl[10] oder auch die Konzentration irgendeiner Komponente in dem der Zustandsänderung unterworfenen System bedeuten.

Abbildung 5 zeigt die freie Energie f als Funktion der inneren Variablen ξ bei konstanter Dehnung B . Im Minimum der Kurve ist $(\partial f / \partial \xi) = 0$, d.h. die Affinität ist gleich Null. Das Minimum von f bedeutet, daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

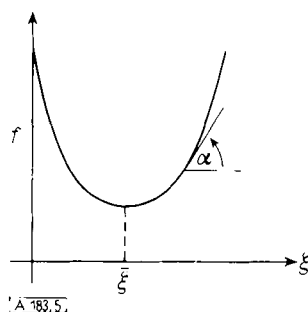


Abb. 5. Freie Energie f als Funktion der inneren Variablen ξ bei konstanter Dehnung B

$\bar{\xi}$ entspricht dabei dem Gleichgewichtswert der inneren Variablen ξ . Die Affinität ist gleich $-\text{tg } \alpha$, wobei α den Winkel einer Tangente an die Kurve, die die Abhängigkeit der freien Energie f von der Variablen ξ gibt, darstellt. Die Affinität wird damit zum Maß für die Abweichung des Systems vom Gleichgewicht. Man macht nun die Annahme, daß bei hinreichend kleinen B und ξ die zeitliche Änderung von ξ , d.h. der Differentialquotient $d\xi/dt$, proportional der Affinität A ist. Damit wird die Affinität A gleichzeitig zum Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit [10], mit der das System nach einer Störung – in unserem Falle nach einer Verformung – sich erneut ins thermodynamische Gleichgewicht setzt. Die Proportionalitätskonstante setzen wir als $1/C$ an. Damit gilt für den Zusammenhang zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit v die Beziehung:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{C} \cdot A \quad (18)$$

Wir setzen isothermes Verhalten voraus, d.h. die Temperatur bleibe während des Versuches konstant, und entwickeln die freie Energie, die damit nur von der Dehnung B und der inneren Variablen ξ abhängen soll, nach Potenzen von B und ξ . Wir definieren weiterhin ξ so, daß im thermodynamischen Gleichgewicht, also im ungedehnten Zustand, wo die Dehnung $B = 0$ ist, auch $\xi = 0$ ist. Dies hat zur Folge, daß in der Potenzreihe die linearen Glieder fehlen. Die Entwicklung lautet dann für kleine B und ξ :

$$f(B; \xi) = f(0; 0) + \frac{1}{2} M_{\infty} B^2 + b B \xi + \frac{1}{2} c \xi^2 \quad (19)$$

M_{∞} ist der Elastizitätsmodul für eine sehr schnelle Verformung. Ein Vergleich von Gleichung (19) mit Gleichung (17) liefert folgende Beziehung für die Spannung:

$$\sigma = M_{\infty} \cdot B + b \cdot \xi \quad (20)$$

Analog erhält man für die Affinität:

$$-A = b \cdot B + c \cdot \xi \quad (21)$$

Die Gleichungen (20) und (21) beschreiben die thermodynamischen Eigenschaften des Stoffes unter der Voraussetzung der Temperaturkonstanz. Für $A = 0$, d.h. für den Gleichgewichtszustand, erhalten wir folgende Beziehung zwischen Spannung und Dehnung:

$$\sigma = \left(M_{\infty} - \frac{b^2}{c} \right) \cdot B \quad (22)$$

Diese Beziehung ist – da sie ja für $A = 0$ abgeleitet wurde – nur unter der Voraussetzung der ständigen Gleichgewichtseinstellung gültig. Unter dieser Voraussetzung gilt aber das Hookesche Gesetz:

$$\sigma = M_0 \cdot B \quad (23)$$

Wir erhalten damit eine Beziehung zwischen dem Elastizitätsmodul bei währendem Gleichgewicht M_0 und dem Elastizitätsmodul bei sehr schneller Verformung (dem „instantanen Elastizitätsmodul“):

$$M_0 = M_{\infty} - \frac{b^2}{c} \quad (24)$$

Aus weiteren Überlegungen, die hier nicht näher ausgeführt werden sollen, folgt, daß $M_{\infty} > 0$, $c > 0$ und $c \cdot M_{\infty} > b^2$ ist. Daraus resultiert, daß $M_{\infty} > M_0$ ist. Aus Gleichung (20) folgt bei Auflösung nach ξ und Differenzieren nach der Zeit folgende Beziehung:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{b} (\dot{\sigma} - M_{\infty} \cdot \dot{B}) \quad (25)$$

Aus den Gleichungen (21) bis (25) folgt durch Eliminierung von b , A , ξ und $\frac{d\xi}{dt}$

$$\sigma + \frac{C}{c} \frac{d\sigma}{dt} = M_0 \cdot \left(B + \frac{C}{c} \frac{M_{\infty}}{M_0} \frac{dB}{dt} \right) \quad (26)$$

Ersetzen wir nun $\frac{C}{c}$ durch τ_B und $\frac{C}{c} \cdot \frac{M_{\infty}}{M_0}$ durch τ_{σ} , so geht Gleichung (26) in die dynamische Zustandsgleichung (6) über, die wir bereits kennengelernt haben. Das Verhältnis der Relaxationszeiten bei konstanter Dehnung τ_B und bei konstanter Spannung τ_{σ} , d.h. das Verhältnis von Relaxationszeit und Retardationszeit, ist gleich dem Quotienten $\frac{M_{\infty}}{M_0}$. Wir haben so die dynamische Zustandsgleichung auf rein thermodynamischem Wege abgeleitet.

Dieselben Gedankengänge sind auf alle anderen linearen Relaxationsvorgänge anwendbar, auch für den Fall von mehreren inneren Variablen. Eine ausführliche Behandlung findet man z.B. bei Meixner, [7, 8].

Die Nachwirkungsdarstellung der Relaxationserscheinungen, die man durch Integration der dynamischen Zustandsgleichung erhält, zeigt, wie die Spannung $\sigma(t)$ vom Augenblickswert der Dehnung $B(t)$ und der Dehnungsvorgeschichte abhängt. Man vergleiche für unseren speziellen Fall die Arbeit von Meixner [4]. Eine Behandlung der Nachwirkungsdarstellung der dielektrischen Relaxationserscheinungen findet man bei Müller [11].

[11] F. H. Müller u. Chr. Schmelzer, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* Bd. XXV, 357 (1951).

Nachdem wir so die dynamische Zustandsgleichung mit Hilfe der Thermodynamik erhalten haben und aus ihr die Frequenzabhängigkeit (Dispersion) des Moduls abgeleitet werden kann, wollen wir nun mit Hilfe der statistischen Theorie von *De Kronig* die oben angeführten Gleichungen über die Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des elastischen Moduls bzw. der Dielektrizitätskonstante direkt ableiten. Diese Theorie – die nicht so voraussetzungslos ist wie die thermodynamische Theorie – kann dann auch auf Grund ihrer Voraussetzungen, und nur auf Grund dieser, bereits Aussagen über spezielle molekülphysikalische Vorgänge machen. Die Theorie von *De Kronig* versucht, die Relaxationserscheinungen von einem einheitlichen molekülphysikalischen Standpunkt aus zu erfassen. *De Kronig* formuliert in seiner 1938 erschienenen Arbeit [9] die Fragestellung folgendermaßen:

„Ein Gesamtsystem besteht aus einer großen Anzahl von meistens gleichartigen Teilsystemen, die in erster Näherung voneinander unabhängig sind und deren jedes einer Reihe von Zuständen l mit der Energie W_l fähig ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Teilsysteme über die Energiewerte W_l nach dem *Boltzmannschen* Gesetz verteilt mit den Besetzungszahlen

$$N_l = N \frac{e^{-\frac{W_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{W_l}{kT}}} \quad (27)$$

wo N die Gesamtzahl der Teilsysteme, k die *Boltzmannsche* Konstante, T die absolute Temperatur bedeuten. Es gilt dann

$$N = \sum_l N_l$$

während durch Vorgabe der Gesamtenergie

$$W = \sum_l W_l N_l$$

T eindeutig festgelegt wird. Bewirkt man irgendwie, daß die Verteilung in einem gegebenen Augenblick von der *Boltzmannschen* verschieden ist, so handelt es sich darum, die Größenordnung der Zeit zu bestimmen, in der ein geeignet definiertes Mittel der Abweichungen der Besetzungszahlen N_l von ihren Gleichgewichtswerten auf einen gewissen Bruchteil seines ursprünglichen Betrages, z.B. auf den e -ten Teil, abnimmt.“

Die Theorie von *De Kronig* macht also spezielle Annahmen über die Energieverteilung in dem System, das Relaxationserscheinungen zeigt. *De Kronig* führt auch bereits aus, was er unter Teilsystemen versteht: Es sind die Atome oder Moleküle der in Frage stehenden Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper. Die Energiewerte, von denen *De Kronig* spricht, setzen sich aus Beiträgen der Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie zusammen, wobei erstere kontinuierlich veränderlich ist, während die Rotations- und Schwingungsenergie infolge der Quantenbedingung nur einer Reihe diskreter Werte fähig sind. Das eben Gesagte ist ins-

besondere gültig für die Probleme der mechanischen (akustischen) Relaxationserscheinungen. Bei den dielektrischen Relaxationserscheinungen sind die Teilsysteme die permanenten elektrischen Dipole der Moleküle. Ihre Energie ist die Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischen Feld, das im allgemeinen ein äußeres Feld sein wird. Es sind jedoch auch Störungen durch die Felder, die von benachbarten Molekülen oder auch Ionen herrühren können, zu berücksichtigen. In diesem Falle wird die Orientierung als kontinuierlich veränderlich angenommen. Die Wechselwirkungsenergie wird dann ebenfalls kontinuierlich jeden Wert zwischen den Grenzwerten, den parallelen und antiparallelen Einstellungen, annehmen können. Eine Voraussetzung dafür, daß sich nach Anlegen einer Störung ein neues thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, ist die, daß Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen der Teilsysteme möglich sind, d.h. es muß eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit A_{lm} zwischen den Zuständen l und m bestehen. Diese Übergangswahrscheinlichkeit kann außer von der Energie der Zustände auch noch von Druck, Temperatur sowie von äußeren elektrischen Feldern abhängig sein. *De Kronig* formuliert nun folgende Differentialgleichung, die die zeitliche Änderung von N_l , d.h. der Besetzungszahl, angibt:

$$\dot{N}_l = \sum_{m \neq l} (N_m A_{ml} - N_l A_{lm}) \quad (28)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß die zeitliche Änderung von N_l zwei Ursachen hat:

1. das Zufließen von Teilsystemen aus den Zuständen m mit der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ml} , und
2. das Abfließen von Teilsystemen aus dem Zustand l mit der Übergangswahrscheinlichkeit A_{lm} .

De Kronig nimmt nun an, daß die äußere Störung, die die relaxierende Zustandsänderung zur Folge hat, klein ist und die Besetzungszahl, die infolge der äußeren Störung sich verändert, linear mit der Störung F geht. Wir bezeichnen die Änderung der Besetzungszahl mit n_l . Die Besetzung nach der Störung ist dann:

$$N_l = N_l^0 + n_l \quad (29)$$

Dabei bedeutet N_l^0 die Besetzungszahl im Gleichgewicht. Wir haben bereits erwähnt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{lm} ebenfalls von F abhängen. Wir entwickeln A_{lm} nach F und brechen nach dem linearen Glied ab:

$$A_{lm} = A_{lm}^0 + \left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F} \right)_0 F \quad (30)$$

Dabei bedeutet A_{lm}^0 den Wert der Übergangswahrscheinlichkeit bei Abwesenheit der Störung F . Im Gleichgewichtszustand muß nun gelten:

$$N_l^0 A_{lm}^0 = N_m^0 A_{ml}^0 \quad (31)$$

In diesem Falle ist die Anzahl der Übergänge, die gleich dem Produkt von Besetzungszahl und Übergangswahrscheinlichkeit ist, per definitionem in beiden Richtungen gleich. Unter Berücksichtigung der Gleichung (27) erhalten wir dann aus dieser Beziehung:

$$A_{lm}^0 = e^{\left(\frac{W_l^0 - W_m^0}{kT} \right)} A_{ml}^0 \quad (32)$$

Wir differenzieren jetzt nach F und erhalten:

$$\left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F}\right)_0 = e \frac{(W_l^0 - W_m^0)}{kT} A_{ml}^0 \left(\frac{\partial W_l - W_m}{\partial F}\right)_0 + e \frac{(W_l^0 - W_m^0)}{kT} \left(\frac{\partial A_{ml}}{\partial F}\right)_0 \quad (33)$$

Berücksichtigen wir wiederum Gleichung (27), so erhalten wir:

$$N_l^0 \left(\frac{\partial A_{lm}}{\partial F}\right)_0 = N_m^0 A_{ml}^0 \left(\frac{\partial W_l - W_m}{\partial F}\right)_0 + N_m^0 \left(\frac{\partial A_{ml}}{\partial F}\right)_0 \quad (34)$$

Wenn wir nun unter Berücksichtigung der Gleichungen (31) und (34) die Gleichungen (29) und (30) in Gleichung (28) einsetzen, so erhalten wir das folgende System von linearen Differentialgleichungen:

$$\dot{n}_l = \sum_{m \neq l} \left\{ n_m A_{ml}^0 - n_l A_{lm}^0 - N_m^0 A_{ml}^0 \left(\frac{\partial W_l - W_m}{\partial F}\right)_0 F \right\} \quad (35)$$

Wenn F eine bekannte Funktion der Zeit ist, so können daraus die n_l als Funktionen von t ermittelt werden. Wenn die äußere Störung F einen periodischen Verlauf hat, wie dies aus meßtechnischen Gründen fast immer der Fall ist, so ist – entsprechend unserer oben gemachten Annahme des linearen Zusammenhangs von n und F :

$$n = n_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (36)$$

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß l nur zwei Werte annehmen kann, nämlich die Werte 1 und 2. Dies bedeutet, daß es nur zwei Zustände gibt, zwischen denen sich das Gleichgewicht einstellen muß. Das ist z. B. in sehr guter Näherung für den später zu besprechenden Fall der Schwingungsrelaxation bei zweiatomigen Molekülen erfüllt, wo nur der Schwingungsgrundzustand und der erste Anregungszustand in merklicher Weise besetzt sind. Als Lösung von in diesem Falle zwei linearen Differentialgleichungen erhält man:

$$n_1 = -n_2 = \frac{C}{1 + i\rho\nu} F \quad (37)$$

Dabei bedeuten:

$$C = - \frac{N}{2 \left[1 + \cosh \frac{W_1^0 - W_2^0}{kT} \right]} \left(\frac{\partial W_1 - W_2}{\partial F} \right)_0 \quad (38)$$

$$\rho = \frac{2\pi}{A_{12}^0 + A_{21}^0} \quad (39)$$

Betrachten wir nun n_1 als komplexe Größe:

$$n_1 = n'_1 - i n''_1 \quad (40)$$

so erhalten wir für Real- und Imaginärteil die folgende Beziehung:

$$n'_1 = -n'_2 = \frac{C}{1 + \rho^2 \nu^2} F \quad (41)$$

$$n''_1 = -n''_2 = \frac{C \rho \nu}{1 + \rho^2 \nu^2} F \quad (42)$$

Vergleichen wir die über den statistischen Ansatz mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes erhaltenen Gleichungen über die Frequenzabhängigkeit der Besetzungszahlen eines Zustandes mit den oben aus dem phänomenologischen Ansatz gewonnenen Gleichungen, so sehen wir, daß die Relaxationszeit dem reziproken Wert

der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten im Gleichgewichtszustand entspricht:

$$\tau = \frac{1}{A_{lm}^0 + A_{ml}^0} \quad (43)$$

Der Relaxationsbetrag entspricht der Größe C in der De Kronigschen Theorie. Der Realteil der auf die Störung vom Betrag 1 bezogenen zusätzlichen Besetzungszahl n' entspricht $M' - M_0$ bzw. $\epsilon' - \epsilon_\infty$, der analog bezogene Imaginärteil n'' entspricht M'' bzw. ϵ'' .

Wir fassen den ersten Abschnitt über die theoretische Behandlung der Relaxationserscheinungen zusammen:

Die experimentell beobachteten Retardations- bzw. Relaxationskurven, die zu den Gleichungen (4) und (5) führen und aus denen sich sowohl die Grundgleichung für den einfachen Relaxationskörper, d.h. die dynamische Zustandsgleichung, als auch die Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des elastischen Moduls bzw. der Dielektrizitätskonstante ermitteln lassen, können auf rein thermodynamischem Wege, d.h. mit Hilfe einer kontinuumsphysikalischen Theorie, erhalten werden, aber auch über einen statistischen Ansatz, der von der Verteilung der Energie auf verschiedene Zustände nach dem Boltzmannschen e-Satz und endlichen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen diesen Zuständen ausgeht. Allgemeiner und voraussetzungsloser ist die thermodynamische Theorie. Diese Voraussetzungslosigkeit bringt aber auch mit sich, daß zunächst keinerlei Aussagen gemacht werden können über molekulare Mechanismen, die dem Relaxationsverhalten zugrunde liegen. Die statistisch-kinetische Theorie ist weniger allgemein, hat aber als Voraussetzung atom- und molekülphysikalische Grundlagen über die Existenz von Teilsystemen und der Energieverteilung auf diese Teilsysteme. Bei genügender Sicherung der Identifizierung dieser Teilsysteme mit atomaren oder molekularen Teilen des Gesamtsystems und der möglichen Zustände, die diese Systeme annehmen können, sind aus Relaxationsmessungen Rückschlüsse auf die molekularen Prozesse und ihre energetischen Verhältnisse möglich.

Beiden Theorien gemeinsam ist, daß man als Ursache der Relaxationserscheinungen die zeitliche Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts nach einer anfänglichen Störung annimmt. Wir haben bisher sowohl bei der thermodynamischen wie bei der statistisch-kinetischen Theorie von der Freien Energie und ihrer Abhängigkeit von Variablen einerseits bzw. von der Verteilung atomarer oder molekularer Bausteine auf die verschiedenen Zustände der Freien Energie f gesprochen. Auf Grund der Gibbs-Helmholtzschen Beziehung kann man jedoch die Freie Energie f aufteilen in eine Innere Energie und eine Entropiegröße. Wir können also auch für die Besetzungszahl eines bestimmten Zustandes schreiben:

$$N_i = \text{Const} \cdot e^{-\frac{f_i}{kT}} = \text{Const} \cdot e^{-\frac{E_i - TS_i}{kT}} \quad (44)$$

Aus Gleichung (44) ersehen wir, daß man zur Untersuchung der Relaxationserscheinungen das System

prinzipiell auf drei Weisen stören kann: Entweder wir ändern die Temperatur oder die Energiewerte der möglichen Zustände, oder wir erhöhen den Ordnungszustand des Systems, d.h. wir erniedrigen die Entropie. Damit sind die experimentellen Möglichkeiten vorgegeben.

Eine Erhöhung der Temperatur nehmen wir vor, wenn wir ein Gas oder eine Flüssigkeit einer schnellen adiabatischen Kompression unterwerfen. Dies ist sehr leicht möglich, indem man eine Schallwelle mit genügend hoher Frequenz durch die Substanz hindurchschickt.

Eine Änderung des Entropiebetrages allein wird wohl nur durch mechanische Deformation erzielt werden können. Eine Erhöhung der Inneren Energie ist dagegen sowohl durch mechanische Spannungen als auch durch elektrische oder magnetische Felder (diese sollen hier nicht behandelt werden) zu erreichen. Damit sind gleichzeitig die wichtigsten Relaxationserscheinungen, die wir besprechen wollen, aufgezählt:

1. die akustischen Relaxationserscheinungen an Gasen und Flüssigkeiten, auch bekannt unter dem Begriff der Schalldispersion
2. die mechanischen Relaxationserscheinungen an Kunststoffen (Hochpolymeren)
3. die dielektrischen Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten und Kunststoffen (Hochpolymeren).

Dabei soll auf den weiten Bereich der Relaxationserscheinungen, bei denen ein chemisches Gleichgewicht gestört wird und deren Untersuchungen heute unter dem Begriff der Kinetik schneller Reaktionen ein eigenes Forschungsgebiet der chemischen Reaktionskinetik darstellt, nicht eingegangen werden [*]. Weiterhin sollen – wie bereits eingangs erwähnt – die magnetischen Relaxationserscheinungen und die eng mit ihnen verknüpften Erscheinungen der Kernrelaxation nicht behandelt werden, da zum Verständnis umfangreichere Ausführungen über die Wechselwirkungen von Spinsystemen mit ihrer Umgebung gebracht werden müßten; dies würde aber den Rahmen dieses Referates bei weitem sprengen.

2. Mechanische Relaxationserscheinungen an Gasen (Schallrelaxation)

An Gasen machen sich die mechanischen Relaxationserscheinungen in der Schalldispersion und der ihr entsprechenden Schallabsorption bemerkbar. Eine Zusammenstellung der experimentellen Methoden zur Untersuchung der molekularen Schallabsorption und -dispersion an Gasen und Flüssigkeiten findet man bei Kneser [12]. Man mißt die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz (Schalldispersion) und die Abhängigkeit der Schallabsorption von der

[*] Hierfür sei z.B. auf den Bericht über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie über schnelle Reaktionen in Lösungen (Z. Elektrochem. 64, Heft 1 (1960)) hingewiesen.

[12] H. O. Kneser, Handbuch der Physik XI/1, S. 129, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

Frequenz. Die Gleichung für die Schallgeschwindigkeit lautet:

$$c^2 = \frac{M}{\rho} \quad (45)$$

Dabei bedeutet M wieder den elastischen Modul, der im speziellen Fall der Ausbreitung von Longitudinalwellen in Gasen gleich dem Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und Volumen mal der reziproken isothermen Kompressibilität ist. Diese ist für den Fall des idealen Gases gleich $1/p$. Es gilt dann

$$c^2 = \frac{p \cdot \gamma}{\rho} \quad (46)$$

wobei

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad M = \frac{\gamma}{\chi_{\text{isotherm}}}$$

ist. Man kann nun als Ursache der Schalldispersion und damit der Relaxationserscheinungen folgendes annehmen [12]: Bei der adiabatischen Kompression eines Volumanteiles des Gases bei Durchgang einer Schallwelle steigt die Temperatur dieses Volumanteiles. Wenn alle Freiheitsgrade der Energie entsprechend dieser Temperatursteigerung neu besetzt werden, wie dies bei sehr niederen Schallfrequenzen der Fall ist, haben wir stets die Gleichgewichtseinstellung vorliegen. Bei sehr hohen Schallfrequenzen kann ein Teil der Freiheitsgrade in der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit nicht die der Gleichgewichtsverteilung entsprechende Energie aufnehmen. Dies ist gleichbedeutend mit einem Absinken der spezifischen Wärme, die sich bekanntlich additiv aus den Anteilen der pro Grad aufgenommenen Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie zusammensetzt. Wir wollen nun annehmen, daß ein gewisser Teil der Freiheitsgrade auch bei sehr hohen Frequenzen stets dem Gleichgewicht entsprechend angeregt ist. Die diesen Freiheitsgraden entsprechende spezifische Wärme nennen wir C_a , die spezifische Wärme, die von Freiheitsgraden verursacht wird, deren Einstellung eine gewisse Zeit braucht (relaxierende spezifische Wärme), nennen wir C_i . Es ist dann im statischen Fall:

$$C_v = C_a + C_i$$

Die Gleichung für die Abhängigkeit der komplexen Schallgeschwindigkeit \underline{c} von der Schallfrequenz lautet jetzt [12]:

$$\frac{1}{\underline{c}^2} = \chi_{\text{isotherm}} \cdot \frac{C_v}{C_p} = \chi_{\text{isotherm}} \cdot \frac{C_a + \frac{C_i}{1 + i\omega\tau}}{\Delta + C_a + \frac{C_i}{1 + i\omega\tau}} \quad (47)$$

mit $\Delta = C_p - C_v (= R$ für den Fall des idealen Gases). Die Relaxationszeit τ entspricht im Sinne *De Kronigs* der reziproken Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten: $\tau = \frac{1}{A_{12} + A_{21}}$. In unserem Falle gilt $\frac{A_{12}}{A_{21}} \ll 1$ [12]. Das heißt, τ ist ungefähr gleich $1/A_{21}$. Die Relaxationszeit ist in diesem Fall gleich der Zeit für den Übergang der Schwingungsenergie in Translationsenergie durch Stöße. Diese entspricht der Lebensdauer eines „Schwingungsquants“ und darf nicht mit der Lebensdauer eines „angeregten Schwingungszustand-

des“ verwechselt werden. Eine Umformung der Gleichung (47) liefert nun die Schallausbreitungsformel, in der c_0 die Schallausbreitung für den Grenzfall der Frequenz Null bedeutet und die dabei neu eingeführte Relaxationszeit τ' sich gering von der oben definierten Relaxationszeit τ unterscheidet:

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \varepsilon \frac{\omega^2 \tau'^2}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (48a)$$

$$\tau' = \tau \frac{C_a + \Delta}{C_a + C_i + \Delta} \quad (48b)$$

Die Größe ε stellt den Relaxationsbetrag dar. Es gilt:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \cdot C_i}{(C_a + C_i)(C_a + \Delta)} \quad (48c)$$

(Eine Verwechslung dieser Größe ε mit der später auftretenden Dielektrizitätskonstante ist wohl nicht zu befürchten.) Wir diskutieren die Gleichung (48) und finden, daß die komplexe Schallgeschwindigkeit für den Grenzfall der Frequenz 0 und ∞ reelle Werte annimmt: Im einen Fall den Wert c_0 , im anderen Fall den Wert $c_\infty := c_0 / \sqrt{1 - \varepsilon}$. Aus der letzten Beziehung können wir als neue Definition des Relaxationsbetrages erhalten:

$$\varepsilon = \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} = 1 - \frac{x_\infty^{\text{adiab.}}}{x_0^{\text{adiab.}}} \quad (49)$$

Da die komplexe Schallgeschwindigkeit im Falle einer ebenen Welle mit der Phasengeschwindigkeit c und dem Absorptionskoeffizienten pro cm α durch die Beziehung

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c} + i \frac{\alpha}{\omega} \quad (50)$$

verknüpft ist, erhält man aus der Schallausbreitungsformel und nach Trennung von Real- und Imaginärteil sowie einer Vernachlässigung von Gliedern 2. und 3. Ordnung von ε folgende näherungsweise Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz, der Relaxationszeit τ' und dem Relaxationsbetrag ε :

$$\frac{c^2}{c_0^2} \approx \frac{1 + \omega^2 \tau'^2}{1 + \omega^2 \tau'^2 (1 + \varepsilon)} \quad (51)$$

Der Absorptionskoeffizient errechnet sich ohne Vernachlässigung zu:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{c}{c_0^2} \frac{\varepsilon \omega^2 \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (52)$$

α ist damit eine Funktion von Relaxationsbetrag, Relaxationszeit, Frequenz und Schallgeschwindigkeit. Meistens wird der Absorptionskoeffizient je Wellenlänge angegeben. Ihn erhält man zu:

$$\mu = \alpha \cdot \lambda = \frac{1}{2} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{2 \pi \varepsilon \omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \approx \frac{\pi \varepsilon \omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (53)$$

Die Darstellung des Relaxationsverhaltens ist bei der Schallausbreitung auf vier Weisen möglich; Abb. 6a, b, c und d zeigen dies.

Auch bei der Schallabsorption ist eine Kreisdarstellung möglich, worauf zuerst Kneser hingewiesen hat [6]. Der Realteil wird dabei durch $\frac{c_0^2}{c^2}$ und der Imaginärteil durch $-\frac{\mu}{\pi c^2}$ gegeben. Diese Kreisdarstellung ist analog der Cole-Cole-Darstellung für die Dielektrizitätskonstante. Das Problem,

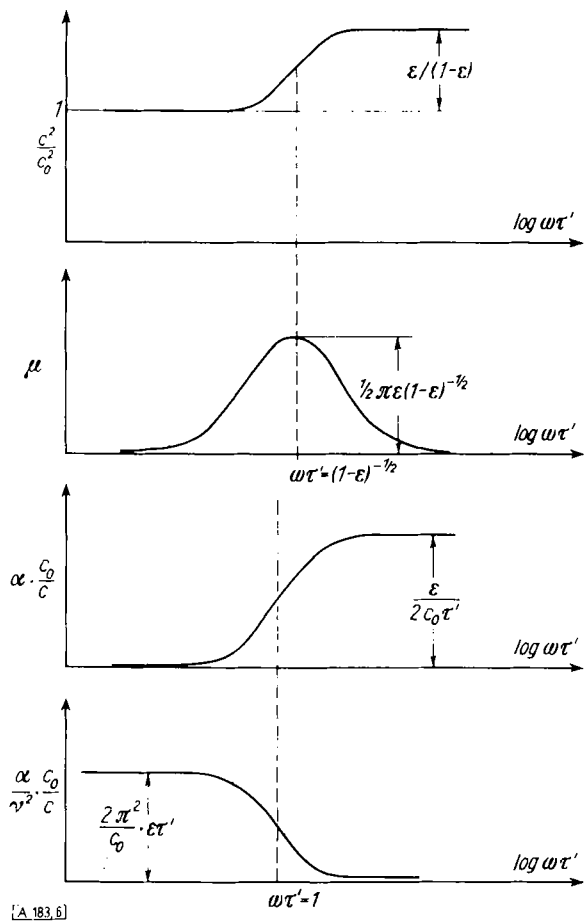


Abb. 6. Darstellung des Relaxationsverhaltens bei Schallausbreitung (nach Kneser [12], S. 146)

das wir hier in Anlehnung an Kneser unter Verwendung der Anschauung von De Kronig entwickelt haben, kann man ebenso mit Hilfe der thermodynamischen Theorie behandeln. Dies wurde von Meixner gezeigt, der auch Viscosität, Wärmeleitung und Diffusion berücksichtigen konnte [13].

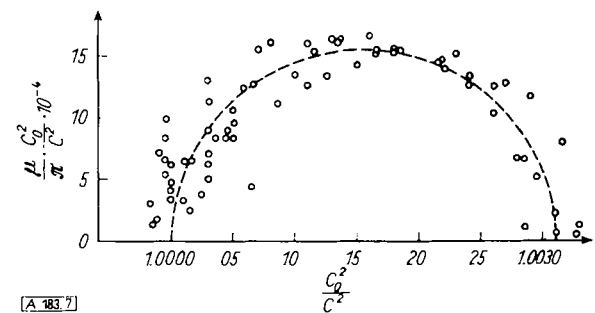


Abb. 7. Schallabsorption in Abhängigkeit von der Schallgeschwindigkeit; O₂-Gas (nach Kneser [15] S. 149)

Um welchen molekülphysikalischen Vorgang handelt es sich nun bei den Relaxationserscheinungen an Gasen? In den meisten Fällen beobachtet man eine Relaxation der Schwingungswärme. Abbildung 7 zeigt Schallabsorptionsmessungen in Sauerstoff, aufgetragen in der Kreisdarstellung. Das durch die Theorie geforderte Verhalten ist sehr gut erfüllt. Dies bedeutet, daß man nur eine einzige Relaxationszeit, d.h. einen einfachen Relaxationskörper hat. Man kann nun aus dem Radius

[13] J. Meixner, Ann. Physik 43, 244 (1944).

des Kreises über die Gleichungen (48) den Wert des relaxierenden Anteils der spezifischen Wärme, also C_i , bestimmen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der aus spektroskopischen Messungen (Valenzschwingung im Raman-Spektrum) des Sauerstoffs über die charakteristische Temperatur berechneten Schwingungswärme des Sauerstoffs überein. Damit ist eine eindeutige Zuordnung der Relaxationserscheinung zur Anregung der Schwingungswärme gegeben. Auch die Absorptionskurven von CO_2 lassen sich durch die Relaxation der Schwingungswärme deuten. Auch hier tritt nur eine Relaxationszeit auf. Eine Relaxation der Rotationswärme ist im Falle des H_2 einwandfrei nachgewiesen worden (Abb. 8). Aber auch beim Sauerstoff konnte die

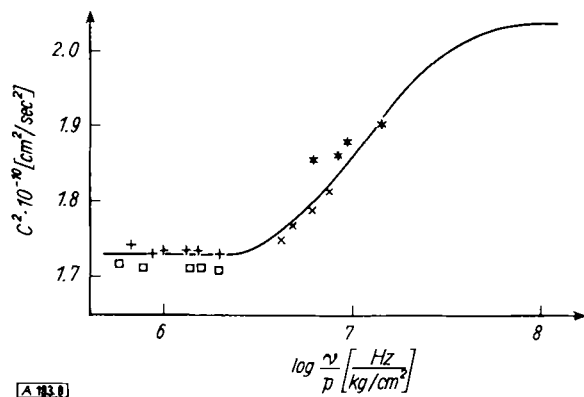


Abb. 8. Schalldispersion in H_2 -Gas infolge der Rotationsrelaxation. Meßwerte nach E. S. Stewart, Physic. Rev. 69, 632 (1946). (nach H. O. Kneser [15] S. 151)

Rotationsrelaxation beobachtet werden. Da die Relaxationszeiten für die Anregung der Schwingungs- und der Rotationswärme sehr verschieden sind, lassen sich bei Sauerstoff in der Kreisdarstellung zwei getrennte

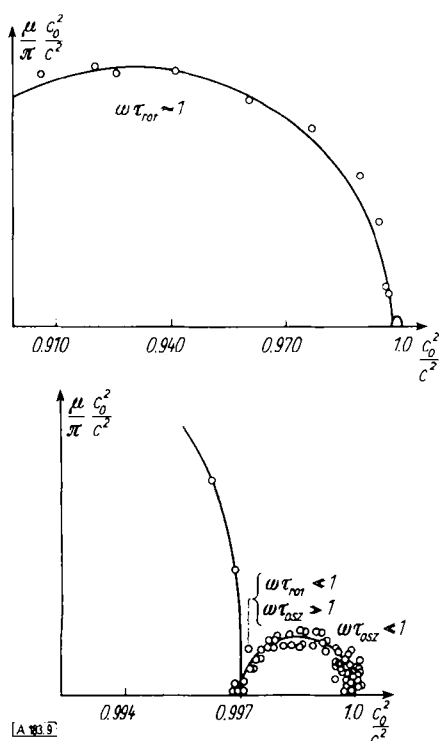


Abb. 9. Kreisdarstellung für Schwingungsrelaxation und Rotationsrelaxation für O_2 (nach Kneser [12], S. 178)

Kreise feststellen. Abbildung 9 zeigt den kleinen Kreis, der der Schwingungsrelaxation entspricht, neben einem Teil des großen Kreises der Rotationsrelaxation.

Welche Ergebnisse kann man nun aus den Schallabsorptionsmessungen ziehen? Wir stellen zunächst fest, daß die Anregung der Schwingungsenergie eine gewisse Zeit benötigt. Da ein Energieaustausch zwischen Gasmolekülen nur in den relativ sehr kurzen Zeiträumen des Zusammenstoßes zweier Moleküle miteinander stattfinden kann, werden wir auf die Fragestellung geführt, wie oft ein Gasmolekül mit einem anderen zusammenstoßen muß, bis die Schwingungsenergie ausgetauscht ist. Dies bedeutet, daß wir aus der Messung der Relaxationszeit bei Kenntnis der aus der kinetischen Gastheorie stammenden Stoßzahl die Anzahl der Zusammenstöße und damit die Antwort auf die obige Frage durch die Beziehung:

$$\tau = t \cdot z \quad (54)$$

erhalten, wobei t die reziproke Stoßzahl, d.h. die mittlere Stoßzeit, und z die Anzahl der Stöße ist, die ein Schwingungsquant sozusagen überlebt, bis es in Translationsenergie umgewandelt wird. Als Beispiel für die Größenordnung von z seien einige Werte angegeben:

Cl_2	$z_{\text{osz.}} = 4,2 \cdot 10^4$	(20 °C)
O_2	$z_{\text{osz.}} = 2 \cdot 10^7$	(20 °C)
NO	$z_{\text{osz.}} = 2,7 \cdot 10^3$	(20 °C).

Für die Rotationsrelaxation liegt z für zweiatomige Moleküle bei 3 bis 10. Die bisherigen Untersuchungen ergaben weiter, daß weder Rotations- noch Schwingungsmaxima Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Gestalt zeigen. Dies bedeutet, daß stets nur eine Relaxationszeit auftritt, d.h. nur ein relaxierender Vorgang beobachtet wird. Im Falle von Molekülen mit mehreren Schwingungsfreiheitsgraden zeigten die Experimente, daß die Anregung praktisch immer über die Schwingungsfreiheitsgrade, die der tiefsten Frequenz entsprechen, erfolgt.

An dieser Stelle sei kurz auf Relaxationserscheinungen von Rotations- und Schwingungswärmeaustausch hingewiesen, die heute eine große Bedeutung erhalten haben. Die heißen Verbrennungsgase strömen aus einer Raketenbrennkammer durch die Laval-Düse so schnell aus, daß zum großen Teil dabei kein Energieaustausch mehr stattfinden kann, d.h. daß die Temperatureinstellung der einzelnen Freiheitsgrade den sich ändernden Druckverhältnissen in der Düse nicht mehr folgen kann. Diese Vorgänge sind für die Berechnung der Schubdaten einer Rakete von Bedeutung.

Die Untersuchungen im Gaszustand werden dadurch erleichtert, daß man an Stelle einer Variation der Frequenz über große Bereiche hinweg (was einen erheblichen apparativen Aufwand erfordert) die Relaxationszeiten selbst ändern kann, indem man die Dichte der Gase bzw. den Druck erhöht. Da die Schwingungsrelaxation lediglich eine Frage der Anzahl der Stöße ist, kann die Relaxationszeit durch Erhöhung der Stoßzahl (was durch Druck immer möglich ist) verkürzt werden. Es ist dadurch leicht möglich, umfang-

reiches experimentelles Material zu erhalten, das dann auf Normaldruck umgerechnet werden kann. Eigenartigerweise ist die Beziehung, daß die reziproke Relaxationszeit proportional dem Druck ist, nicht nur im Gaszustand erfüllt, sondern läßt sich auch im flüssigen Zustand verifizieren. Zumindest in diesem Sinne kann man die Flüssigkeit als hochkomprimiertes Gas auffassen. Damit kommen wir zur Besprechung der Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten.

3. Mechanische und dielektrische Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt wollen wir zuerst die Ergebnisse der mechanischen Relaxationserscheinungen besprechen, um anschließend auf die dielektrischen Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten einzugehen. Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der mechanischen Relaxations-Eigenschaften von Flüssigkeiten sind analog denjenigen bei Gasen [12].

Während wir es bei den Relaxationserscheinungen an Gasen im allgemeinen mit einfachen Relaxationsvorgängen zu tun hatten, die also durch eine einzige Relaxationszeit beschrieben werden konnten oder bei denen die einzelnen Relaxationsvorgänge unabhängig voneinander waren und jeweils einer definierten Relaxationszeit entsprechen (z. B. im Falle des Sauerstoffs, wo Rotations- und Schwingungsrelaxation getrennten Relaxationsgebieten entsprechen), tritt an Flüssigkeiten sowohl bei der mechanischen wie ganz besonders bei der dielektrischen Relaxation sehr häufig der Fall auf, daß die Relaxationskurven nicht mehr durch eine einzige Relaxationszeit zu erfassen sind. Hier handelt es sich im allgemeinen um Erscheinungen, zu deren Interpretation eine Vielzahl von Relaxationszeiten, eventuell sogar eine kontinuierliche Verteilung angenommen werden muß. Dabei kann man nicht mehr mit Sicherheit voraussetzen, daß die Relaxationszeiten und die ihnen entsprechenden Vorgänge voneinander unabhängig sind. Zwar behandelt man diese Phänomene so, als ob dies der Fall sei, jedoch sollte bei eingehender Diskussion der Relaxationszeitverteilung die Frage der Unabhängigkeit der Einzelprozesse geprüft bzw. die Voraussetzung der Unabhängigkeit stets im Auge behalten werden.

Die Relaxationskurven für Flüssigkeiten werden analog denen im Gaszustand dargestellt. Wenn man Absorptionsmessungen ausgeführt hat, wird man zweckmäßigerweise den Relaxationsbetrag aus dem Maximalwert der Absorption μ und die Relaxationszeit aus der Frequenz des Maximums der μ -Kurve bestimmen. Es gelten dann die analogen Gleichungen wie für den Fall der Relaxationserscheinungen an Gasen [*].

Wir wollen nun einige Beispiele besprechen, bei denen eine eindeutige Zuordnung molekülphysikalischer Vorgänge zu den beobachteten Relaxationskurven und den aus ihnen ermittelten Relaxationszeiten möglich war. Wenn man von Vorgängen absieht, bei denen chemische Reaktionen (etwa Dissoziations- und Solvatationsvorgänge) stattfinden und die hier prinzipiell nicht behandelt

werden sollen, hat man bisher im wesentlichen zwei Vorgänge beobachtet: In dem einen Fall handelt es sich analog den Vorgängen im Gaszustand um eine Relaxation der Schwingungswärme (Schwingungsrelaxation). Flüssigkeiten, bei denen die Schwingungsrelaxation beobachtet wird und die analog den Relaxationserscheinungen im Gaszustand behandelt werden können, werden nach einem Vorschlag von Herzfeld [14] als „Kneser-Flüssigkeiten“ bezeichnet, da Kneser als erster die für die Gase entwickelte Theorie auf die Flüssigkeiten übertragen hat [15]. Die theoretische Behandlung geht ähnlich wie die Theorie der Schwingungsrelaxation in Gasen von der Annahme aus, daß nur Zweierstöße und in geringem Maße Dreierstöße für den Austausch der Schwingungsenergie verantwortlich sind. Dabei wird die Stoßzahl in der Flüssigkeit proportional der Stoßzahl im Gas mal der Dichte der Flüssigkeit gesetzt. Ein kooperatives Verhalten einer größeren Gruppe von Molekülen scheint nicht wesentlich am Relaxationsverhalten beteiligt zu sein. Litovitz [16] konnte auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Relaxationsverhaltens in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment theoretisch behandeln.

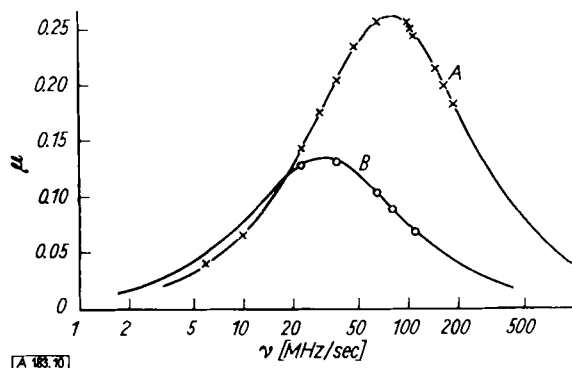


Abb. 10. Schallabsorption in CS_2 . A bei 25°C ; B bei 63°C (nach Davies und Lamb [17] S. 155)

Sehr gut untersucht ist z. B. der Schwefelkohlenstoff. Abbildung 10 zeigt die Schallabsorption in CS_2 bei zwei Temperaturen. Die qualitative Übereinstimmung der Relaxationszeiten für die Schwingungsrelaxation im flüssigen und im gasförmigen Zustand unter Berücksichtigung der Dichteverhältnisse zeigt Tabelle 2, die gleichzeitig die Vorstellung bestätigt, daß eine verzögerte Einstellung der Schwingungstemperatur die Ursache der Schallrelaxationserscheinungen an Flüssigkeiten ist.

Verbindung	$\tau_g \cdot 10^8 [\text{sec}]$	$\tau_f \cdot 10^{10} [\text{sec}]$	τ_g/τ_f	ρ_f/ρ_g
CH_3Br	7,5	1,26	600	460
CHCl_3	1,35	1,3	105	320
CCl_4	2,1	1,26	170	260
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	0,5	0,495	100	320
C_6H_6	5	2,7	180	280
CS_2	72,7	28,3	260	420

Tabelle 2. Relaxationszeiten und Dichten für einige Verbindungen im gasförmigen (τ_g) und flüssigen Zustand (τ_f) (nach Herzfeld [14])

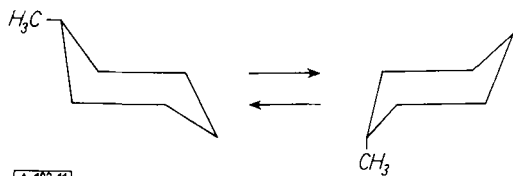
[14] K. F. Herzfeld und T. A. Litovitz: Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York 1959.

[15] H. O. Kneser, Ergebn. exakt. Naturwiss. Bd. XXII, 121 (1949).

[16] T. A. Litovitz, J. chem. Physics 26, 469 (1957).

$$[*] \mu_{\max} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \quad (55) \quad \nu_{\max} = \frac{1}{2\pi\tau\sqrt{1-\epsilon}} \quad (56)$$

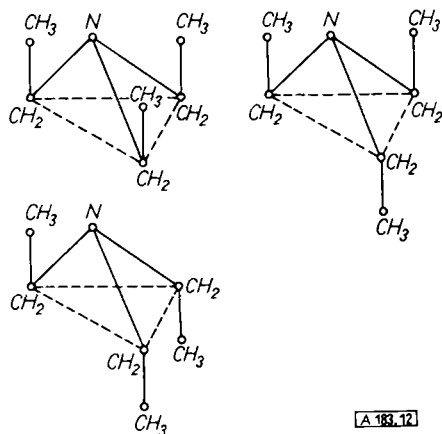
Die andere Ursache für das Auftreten von Relaxationserscheinungen wird an Flüssigkeiten, deren Moleküle in zwei oder mehr Formen auftreten können, beobachtet. Es handelt sich dabei z. B. um Cyclohexan-Derivate, die in zwei verschiedenen Sesselformen existieren können (Abbildung 11) oder um Rotationsisomere, z. B.



[A 183.11]

Abb. 11. Die beiden Sesselformen des Methylcyclohexans

Triäthylamin (Abbildung 12) oder 2-Methylbutan. Bedingung für das Auftreten von Ultraschallrelaxation bei diesen Isomeren ist, daß die beiden Formen einen merklichen Energieunterschied besitzen. Eigentlich handelt es sich um ein der Schwingungsrelaxation vollkommen analoges Phänomen, nur daß die „Schwingung“



[A 183.12]

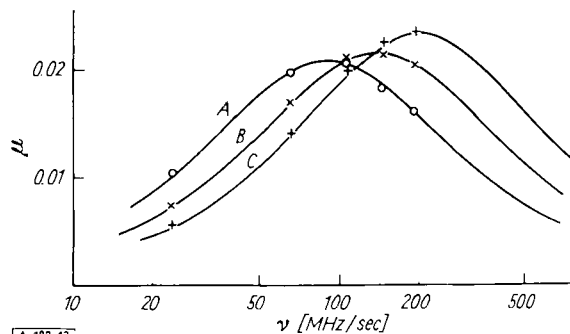
Abb. 12. Rotationsisomere des Triäthylamins (schematisch); (nach Davies und Lamb [17] S. 153)

einem „Umklappen“ der einen Form in die andere entspricht, wobei ein Potentialberg, bedingt durch ein Behinderungspotential oder (in der Sprache der Reaktionskinetik) durch eine Aktivierungsenergie, zu überwinden ist. Dies bringt aber einen wesentlichen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Anzahl der Stöße mit sich, die erforderlich sind, um die innermolekulare Drehung oder das Umklappen zu erzielen. Man wird im allgemeinen eine exponentielle Abhängigkeit der zum Umklappen erforderlichen Zahl der Stöße z von der Temperatur erwarten:

$$z = z_0 \cdot e^{-V/RT} \quad (57)$$

Dabei ist V das Behinderungspotential. Es liegt im Falle der Cyclohexan-Derivate oder der genannten Rotationsisomeren in der Größenordnung von einigen kcal/Mol. Der Unterschied gegenüber der Schwingungsrelaxation, für die prinzipiell derselbe Vorgang verantwortlich ist, besteht darin, daß hier die Größe V im allgemeinen sehr viel kleiner als die thermische Energie RT ist. Dadurch kommt die geringe Temperaturab-

hängigkeit der Anzahl der Stöße, die zur Schwingungsanregung erforderlich sind, zustande. Während reines Cyclohexan keine Relaxationserscheinung zeigt, da die beiden Sesselformen dieselbe Energie besitzen, ergaben die Relaxationsuntersuchungen für Methylcyclohexan eine Energiedifferenz der beiden Formen von 1,6 kcal/Mol. Im Falle des Triäthylamins sind, wie in Abbildung 12 gezeigt, drei Rotationsisomere möglich, zwischen denen Übergänge stattfinden können. Abbildung 13 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption.



[A 183.13]

Abb. 13. Ultraschallabsorption in Triäthylamin. A bei 25°C, B bei 35°C, C bei 45°C (nach Davies und Lamb [17] S. 153)

Auf die Ergebnisse, die aus mechanischen Relaxationsmessungen an Lösungen gewonnen wurden, und auf die möglichen Typen von Relaxationskurven, die dabei auftreten, soll hier nicht eingegangen werden. Eine Zusammenstellung findet man bei Davies und Lamb [17] sowie bei Sette [18]. Bezüglich Flüssigkeiten, die eine größere Aggregation von Molekülen aufweisen, und die dadurch bedingten temperaturabhängigen Struktureffekte und deren Auswirkung auf das mechanische Relaxationsverhalten sei auf die Zusammenfassung von Sette [18] verwiesen. Auch Arbeiten über das druckabhängige Relaxationsverhalten des Wassers findet man dort. Schallabsorption in Elektrolyten, die für die Theorie der Elektrolytlösungen von Bedeutung sind, wurden zusammenfassend von Tamm [19] behandelt.

Die theoretische Behandlung [*] der dielektrischen Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten geht zurück auf Debye [20]. Für die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten hat Debye folgende Gleichungen abgeleitet:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (58)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (59)$$

[17] R. O. Davies und J. Lamb, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 11, 134 (1957).

[18] D. Sette: Handbuch der Physik XI/1, S. 275, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[19] K. Tamm: Handbuch der Physik XI/1, S. 202, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[*] Über die Meßmethoden im Hochfrequenz- und Mikrowellenbereich zur Bestimmung von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten vgl.: Discuss. Faraday Soc. "Dielectrics" London - Edinburgh 1946. F. H. Müller u. Chr. Schmelzer, in: Ergebn. exakt. Naturwiss. XXV, 359 (1951); Handbuch der Physik, Bd. XVII: Dielektrika, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. C. G. Montgomery, Technique of Microwave Measurements, McGraw-Hill, New York 1947. Ferner die zitierten Originalarbeiten.

[20] P. Debye: Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig 1929.

Typische Kurven für die Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz zeigt Abb. 14. Die Abbildung zeigt weiterhin die Abhängigkeit des $\tan \delta$ von der Frequenz. Auch hier sieht man, daß das Maximum der $\tan \delta$ -Kurve nicht mit dem Maximum der ϵ'' -Kurve

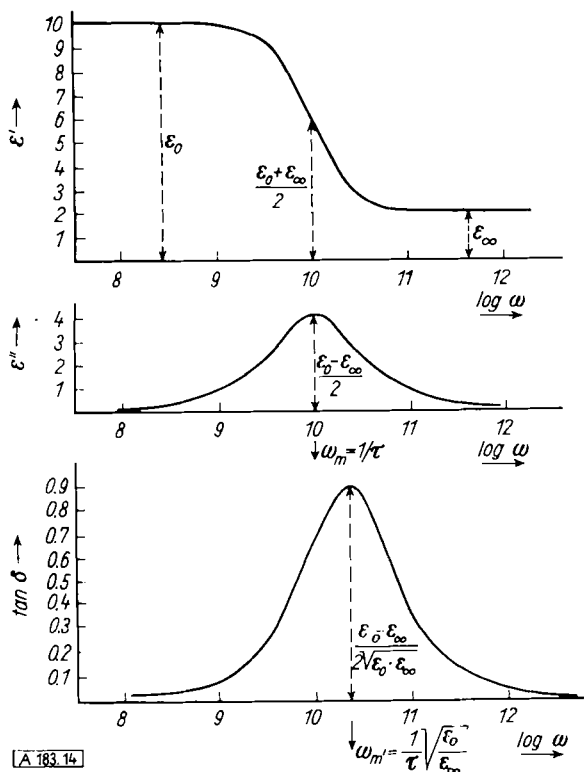


Abb. 14. Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante sowie des $\tan \delta$ von der Frequenz (nach Böttcher [33])

zusammenfällt. Die Gleichungen (58) und (59) lassen sich aus den im ersten Abschnitt angegebenen allgemeinen Relaxationsgleichungen (14) durch einfache Umformung erhalten. Auch die Debye'schen Gleichungen lassen sich durch Eliminierung von $\omega\tau$ in der Cole-Cole-Kreisdarstellung auftragen. Die Gleichungen gelten streng nur für Systeme, die eine einzige Relaxationszeit besitzen und damit einen einzigen Relaxationsvorgang aufweisen.

Bereits Debye hat die dielektrischen Relaxationserscheinungen molekülphysikalisch interpretiert. Als Modell diente eine mit einem Dipolmoment behaftete Kugel (Dipolmolekül mit Solvathülle), die sich nach dem Stokes'schen Gesetz in einem viscosen Medium bewegt. Als Viskosität wird die Viskosität des Lösungsmittels angesetzt. (Allerdings spricht Debye immer von der inneren oder mikroskopischen Viskosität, im Gegensatz zur makroskopischen Viskosität, die man mit den üblichen viscosimetrischen Methoden mißt. Dieses Problem wird von Smyth [21] behandelt.) Der Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit τ und der Viskosität η des Lösungsmittels sowie der Dimension der Kugel d. h. des Dipolmoleküls ist nach Debye durch folgende Beziehung gegeben:

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT} \quad (60)$$

[21] C. P. Smyth: Dielectric Behavior and Structure, McGraw Hill, New York-Toronto-London 1955; J. phys. Chem. 58, 580 (1954).

(a = Radius der Kugel.) Dieses Modell wurde in vielen Arbeiten und wird auch heute noch zur Interpretation von dielektrischen Relaxationszeitmessungen angewandt. Es zeigte sich aber bald, daß die erhaltenen Durchmesser mit den auf anderem Wege bestimmten Moleküldurchmessern sehr oft nicht übereinstimmen. Meakins [22] konnte allerdings zeigen, daß die Debye-Beziehung um so besser erfüllt ist, je größer das Dipolmolekül gegenüber dem Lösungsmittelmolekül ist.

Einen ganz anderen Weg zur molekülphysikalischen Interpretation der dielektrischen Relaxationszeiten schlugen Eyring und Kauzman [23] vor. Sie betrachten den Relaxationsprozeß als verursacht durch einen Orientierungswechsel im Sinne der von Eyring entwickelten Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Eyring-Kauzmansche Vorstellung ist folgende: Der molekulare Dipol befindet sich in einer Potentialmulde. Eine „Drehung“ in Richtung eines angeschalteten elektrischen Feldes oder eine Rückorientierung in die Lage, die dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand nach Abschalten des Feldes entspricht, ist nur möglich unter Überwindung einer Potentialschwelle ΔG^\ddagger . Die Höhe dieser Potentialschwelle wird als Aktivierungsenergie für die „Reaktion“ Drehung des Dipols betrachtet. Der Dipol pendelt mit einer gewissen Frequenz, die nach Eyring-Kauzman gleich $\frac{k \cdot T}{h}$ ist,

in der Potentialmulde hin und her. Bei jeder $e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$ -ten Schwingung ist er in der Lage, die Potentialschwelle ΔG^\ddagger zu überspringen und eine neue Orientierung einzunehmen. Die Potentialmulde, die der ausgerichteten Lage entspricht, liegt tiefer als die der nicht ausgerichteten. Infolgedessen ist die zu überwindende Potentialschwelle für die Desorientierung bei angeschaltetem Feld größer und damit die Wahrscheinlichkeit der Desorientierung, ebenfalls bei angeschaltetem Feld, kleiner. Im Mittel resultiert so ein Überschuß der orientierten Moleküle und damit die Polarisation des Dielektricum. Nach abgeschaltetem Feld ist die Rückorientierung nur noch bedingt durch den Unterschied in den Besetzungszahlen, da die Potentialschwelle in beiden Richtungen gleich ist. Aus der Eyring-Kauzmanschen Theorie folgt nun für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit:

$$\tau = \frac{h}{k \cdot T} \cdot e^{\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{h}{k \cdot T} \cdot e^{\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \quad (61)$$

Eine Logarithmierung und Umformung ergibt:

$$\ln \tau \cdot T = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{h}{k} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (62)$$

woraus ersichtlich ist, daß bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit nicht nur die Größe ΔG^\ddagger der Freien Aktivierungsenthalpie des Orientierungswechsels entspricht und ein Maß für die Höhe des Potentialberges ist, sondern auch die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie für den Orientierungswechsel berechnet werden können. Die Eyring-Kauzmanschen Vorstellungen haben zwei Voraussetzungen, deren Gültigkeit zweifelhaft ist.

1. Die Höhen der Potentialschwellen dürfen während der Dauer eines Orientierungswechsels nicht fluktuieren. Ansätze einer Theorie, die die Fluktuation der Potentialmulden berücksichtigt, sind von Holzmüller [24] gegeben worden.

2. Die Gültigkeit des Frequenzfaktors $\frac{k \cdot T}{h}$, ohne die eine Berechnung der Aktivierungsentropie nicht möglich ist. Dieser

[22] R. J. Meakins, Trans. Faraday Soc. 54, 1160 (1958).

[23] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941; W. Kauzman, Rev. mod. Physics 14, 12 (1942).

[24] W. Holzmüller, Physik. Z. 41, 499 (1940).

Faktor, der aus der *Eyringschen* Theorie zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten von Gasreaktionen stammt, wurde in die Theorie des Orientierungswechsels übernommen, indem ein zunächst unbekannter Faktor \times gleich 1 gesetzt wurde [23]. Über die Gültigkeit dieses Frequenzfaktors für den Orientierungswechsel konnte bisher keine Einigkeit erzielt werden, obwohl *Schallamach* [25] Argumente für seine Gültigkeit anführt.

In sehr vielen Fällen kann man die experimentell beobachteten Relaxationskurven, d.h. die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten, nicht durch die *Debye-Gleichungen* beschreiben. Man beobachtet eine Verflachung der Dispersionskurve und eine Verbreiterung der Absorptionskurve. Im Kreisdiagramm (Abbildung 15) liegen die

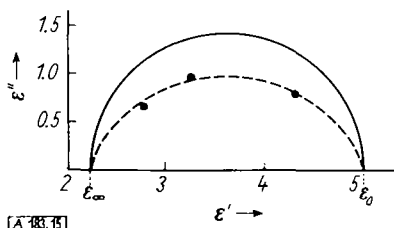


Abb. 15. Cole-Kreis von n-Octylbromid bei 25°C (nach E. J. Hennelly, W. M. Heston und C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 70, 4102 (1948))

Werte zwar häufig noch auf einem Kreisbogen, jedoch liegt dessen Mittelpunkt nicht mehr auf der Abszisse. *Cole und Cole*, die sich mit diesem Verhalten beschäftigten [26], änderten die *Debye-Gleichungen* und entsprechend die Gleichung für die Kreisdarstellung auf folgende Weise ab:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \quad (63)$$

Der Parameter α soll ein Maß für die Verteilung der Relaxationszeiten sein. Er kann aus der Kreisdarstellung entnommen werden. Man interpretiert also die Verbreiterung der Absorptionskurve durch die Annahme einer Verteilung der Relaxationszeiten. Die *Cole-Colesche* Interpretation der Relaxationszeitverteilung wurde bisher wohl am meisten zur Auswertung von Relaxationskurven verwandt. Es gibt aber eine ganze Reihe anderer Vorschläge, um das Abweichen vom *Debye-Verhalten* zu interpretieren. Die ersten Versuche, Abweichungen vom normalen Dispersionsverhalten durch Verteilung der Relaxationszeiten um einen Schwerpunkt zu interpretieren, stammen von *Wagner* [27 a]. Die von ihm vorgeschlagene Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten lautet:

$$f(\tau) d\tau = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{\epsilon_{\infty} \sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2} dz \quad (64)$$

mit $z = \ln \tau/\tau_0$

Entsprechend dieser Verteilungsfunktion bzw. des die Breite der Verteilung bestimmenden Parameters b erhalten wir die in Abb. 16 und 17 gezeigte Abhängigkeit der Real- und Imaginärteile der Dielektrizitätskonstanten vom Logarithmus der Frequenzen. Die Verteilung der Relaxationszeit selbst ist durch Abb. 18 gegeben. *Gevers* [28] bzw. *Fröhlich* [29] geben eine andere Verteilung an. Bei dieser hat die Verteilungsfunktion zwischen zwei τ -Werten einen praktisch konstanten Wert, außerhalb des Intervalls jedoch den Wert Null. Bezeichnet man im Sinne der *Eyringschen* Theorie die zu τ_0 ge-

[25] A. Schallamach, Trans. Faraday Soc. 42 A, 166 (1946).

[26] K. S. Cole u. R. H. Cole, J. chem. Physics 9, 341 (1941).

[27] (a) K. W. Wagner, Ann. Physik 40, 817 (1913); (b) K. W. Wagner u. W. A. Yager, Physics 7, 434 (1936).

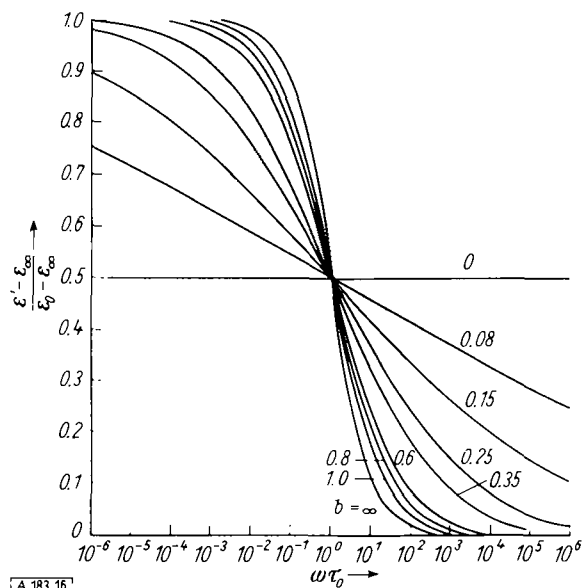


Abb. 16. Graphische Darstellung der Verflachung des Verlaufs der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante b (nach Wagner und Yager (27 b))

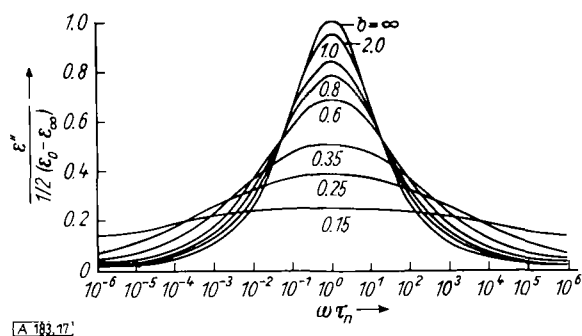


Abb. 17. Graphische Darstellung der Verflachung des Verlustwinkelverlaufs in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante b (nach Wagner und Yager (27 b))

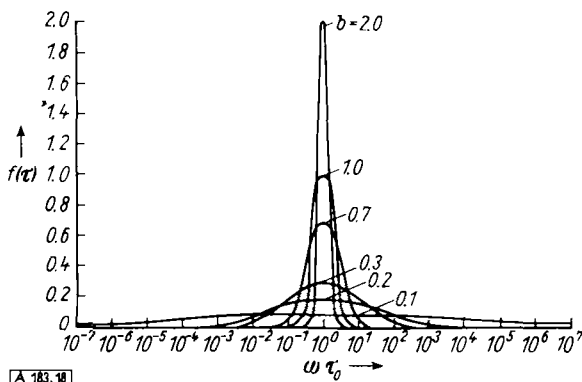


Abb. 18. Der Einfluß der Verteilungskonstante b auf die Dichte der Verteilung der Relaxationszeiten (nach Wagner und Yager (27 b))

hörige Potentialschwelle mit H_0 , so variieren die τ -Werte bei gleichmäßiger Besetzung und Vernachlässigung der Dipol-Wechselwirkungen zwischen τ_1 und τ_0 :

$$\tau_1 = \tau_0 \cdot e^{V_0/k \cdot T} \quad (65)$$

$$\tau_0 = \frac{h}{k \cdot T} \cdot e^{-\Delta S/k} \cdot e^{H_0/k \cdot T} \quad (66)$$

[28] M. Gevers, Philips Research Rep. 1, 279 (1946).

[29] H. Fröhlich: Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1958.

Die Höhe der Potentialschwelle schwankt dabei zwischen H_0 und $H_0 + V_0$. Die Verteilungsfunktion lautet dann:

$$f(\tau) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{k \cdot T}{V_0} \cdot \frac{1}{\tau} \quad \text{für } \tau_0 < \tau < \tau_1 \quad (67)$$

In dieser Verteilung nehmen die *Debye*-Gleichungen jetzt folgende Gestalt an:

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \left(1 - \frac{kT}{2V_0} \ln \frac{1 + \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right);$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{kT}{V_0} \left[\arctan \omega \tau_1 - \arctan \omega \tau_0 \right] \quad (68)$$

Die Streubreite der Potentialschwelle, d. h. V_0 läßt sich aus dem Wert für das Maximum von ϵ'' durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\epsilon''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{kT}{V_0} \left[\arctan \frac{1}{\omega_m \tau_0} - \arctan \frac{1}{\omega_m \tau_1} \right] \quad (69)$$

Das Verhältnis der beiden Grenz-Relaxationszeiten kann aus folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon''_{\max}} = \frac{\arctan \frac{\omega}{\omega_m} \frac{\tau_1}{\tau_0} - \arctan \frac{\omega}{\omega_m}}{\arctan \frac{\tau_1}{\tau_0} - \arctan \frac{\tau_0}{\tau_1}} \quad (70)$$

Interessant ist bei dieser Darstellung, daß sie nur außerhalb des Hauptabsorptionsgebietes gegen Änderungen des Verlaufs der Schwellenhöhe H empfindlich ist. Abb. 19 zeigt für drei Werte von V_0 die normierten Kurven von ϵ'' als Funktion von ϵ' .

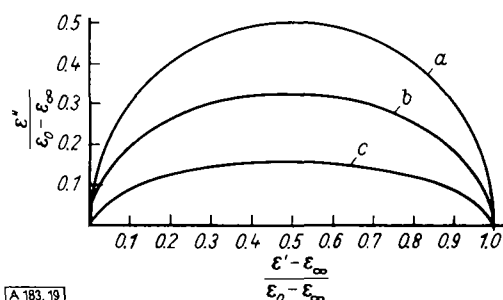


Abb. 19. Normierte Fröhlich-Kurven für a) $V_0 = 0$ kT (Debye-Kreis), b) $V_0 = 4$ kT, c) $V_0 = 10$ kT

Bergmann [30a] konnte zeigen, daß die *Fröhlich*-Kurve sich gut durch eine Ellipse annähern läßt. Unter dieser Voraussetzung konnten *Higasy*, *Bergmann* und *Smyth* [30b] einen Zusammenhang zwischen dem *Fröhlich*-schen Parameter V_0 , und dem *Cole*-schen Parameter α herstellen. Eine weitere Verteilungsfunktion für Relaxationszeiten wurde von *Fuoss* und *Kirkwood* [31] angegeben. Die Gleichung lautet:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{\max} \frac{1}{\cosh \ln \frac{\omega \tau_{\max}}{\omega}} \quad (71)$$

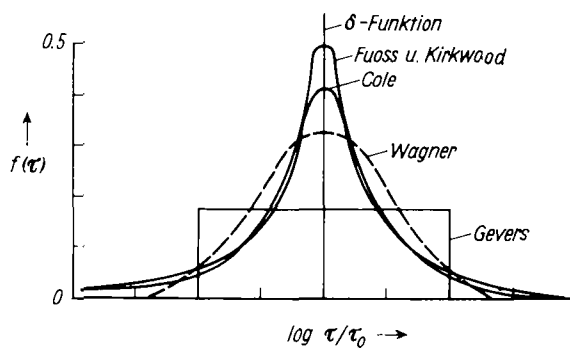
Eine Umwandlung ergibt:

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i(\omega \tau_0)^\beta} \quad (72)$$

[30] (a) *K. Bergmann*, Dissertation, Freiburg 1957; (b) *K. Higasy*, *K. Bergmann* u. *C. P. Smyth*, *J. physic. Chem.* 64, 880 (1960).

[31] *R. M. Fuoss* u. *J. G. Kirkwood*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 385 (1941).

Die verschiedenen vorgeschlagenen Verteilungsfunktionen sind in der Abb. 20 zusammengestellt. Zwischen dem Ver-



[A 183.20]

Abb. 20. Verschiedene Verteilungsfunktionen. Dichte der Relaxationszeiten in logarithmischer Skala (nach *Müller* und *Schmelzer* [11] S. 384)

teilungsparameter β aus der *Fuoss-Kirkwood*-schen Darstellung und dem Parameter α der *Cole-Cole*-Verteilung konnte *Poley* [32] eine Beziehung herstellen. Es gilt in erster Näherung [33]:

$$\beta \cdot \sqrt{2} = 1 - \alpha / \cos \frac{(1-\alpha) \cdot \pi}{4} \quad (73)$$

Ein weiterer Versuch, das Abweichen vom *Debye*-Verhalten zu beschreiben, wurde von *Perrin* [34] unternommen. Er betrachtet nicht-kugelförmige Moleküle als Ellipsoide und führt entsprechend den drei Hauptachsen eines Ellipsoids drei Relaxationszeiten ein. Der Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Moleküldimension wird dann nach *Fischer* [35] gleich

$$\tau = \frac{4 \pi \epsilon^* f a b c}{kT} \quad (74)$$

Dabei sind a, b, c die Halbachsen des Ellipsoids, f ist ein Strukturfaktor und $\epsilon^* = 0,36 \epsilon$. Im Falle von α, ω -Dibromalkanen wurde das dielektrische Relaxationsverhalten mit Hilfe einer *Fuoss-Kirkwood*-Verteilung von *Price* beschrieben [36].

Nach der Beprehung der allgemeinen Ansätze zur Behandlung der dielektrischen Relaxationserscheinungen an Flüssigkeiten soll auf einige experimentelle Ergebnisse eingegangen werden. Bei der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der aus dielektrischen Messungen erhaltenen Relaxationszeiten nach *Eyring* und *Kauzman* beobachtet man in nahezu allen Fällen (jedenfalls solange man die Gültigkeit des Faktors $\frac{k \cdot T}{h}$ annimmt) eine negative Aktivierungsentropie. Da man modellmäßig den Orientierungswechsel im *Eyring-Kauzman*-schen Bild mit einer Loslösung des Dipolmoleküls von seiner Solvathülle in Verbindung brachte, war das Auftreten einer negativen Aktivierungsentropie (entsprechend einer Zunahme der Ordnung im aktivierten Zustand) schwer verständlich. *Müller* [37] und *Levi* [38] haben unabhängig voneinander eine qualitative Erklärung gegeben. Sie nehmen an, daß die Lösungsmittel-

[32] *J. Ph. Poley*, zit. nach *C. J. F. Böttcher* [33], S. 371.

[33] *C. J. F. Böttcher*: *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1952.

[34] *F. Perrin*, *J. Physique Radium* 5, 497 (1934).

[35] *E. Fischer*, *Physik. Z.* 40, 645 (1939).

[36] *A. H. Price*, *Bull. Groupment Ampère (C. R. IX Coll.)* Kundig, Genf 1960, S. 71.

[37] *F. H. Müller*: *Relaxationsverhalten d. Materie*, Sonderbd. *Kolloid-Z.* 134, 215 (1953).

[38] *D. L. Levi*, *Trans. Faraday Soc.* 42 A, 152 (1947).

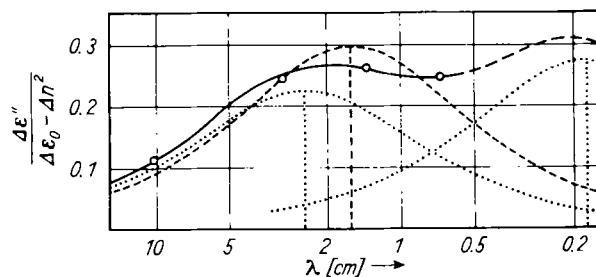
moleküle, damit sich der Dipol drehen kann, durch „Zusammenrücken“ Platz schaffen müssen. Dieses „Zusammenrücken“ entspricht aber einem Zustand höherer Ordnung und kann so als Erklärung für das Auftreten der negativen Aktivierungsentropie dienen.

Wenn auch die *Eyring-Kauzmannsche* Theorie im Augenblick wohl die beste Grundlage für eine modellmäßige Interpretation der dielektrischen Relaxationsvorgänge in Flüssigkeiten bietet, sind bisher keine allgemeingültigen Ergebnisse auf Grund dieser Theorie erzielt worden. Der Hauptgrund dafür mag darin liegen, daß das Modell sehr vereinfacht ist und bisher keine alle physikalischen Erscheinungen umfassende Theorie der Flüssigkeiten existiert. Trotz aller Schwierigkeiten konnte jedoch in einzelnen Fällen eine modellmäßige Interpretation der aus dielektrischen Relaxationsmessungen erhaltenen τ -Werte durchgeführt werden.

An verdünnten Lösungen, bei denen eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung weitgehend auszuschließen ist, konnten *Zeil* und Mitarbeiter [39] qualitative Beziehungen zwischen den aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ermittelten Aktivierungsgrößen mit den zwischenmolekularen Kräften zwischen Lösungsmittelmolekül und Dipolmolekül einerseits und dem Ordnungszustand, beschrieben durch das freie Volumen des Lösungsmittels andererseits, aufzeigen. Die Aktivierungsenthalpie steigt mit Zunahme der *London-* und *Debye-Kräfte* zwischen Lösungsmittelmolekül und Dipolmolekül. Der Betrag der negativen Aktivierungsentropie nimmt mit zunehmendem freiem Volumen des Lösungsmittels zu. Folgende Modellvorstellung wurde vorgeschlagen: Im aktivierten Zustand ist das Dipolmolekül entsolvatisiert und die Solvatmoleküle besetzen freie Stellen (Löcher) im Lösungsmittel. Die erforderliche Energie zur Loslösung der Solvatmoleküle, verringert um einen durch den Einbau der Solvatmoleküle in die Löcher bedingten Betrag, liefert die Aktivierungsenthalpie. Die Zunahme an Ordnung durch den Einbau der Solvatmoleküle in die Löcher des Lösungsmittels wird um so größer sein, je mehr Löcher zur Verfügung stehen. Das Modell geht für dicht gepackte Lösungsmittel und für Dipolmoleküle, die sehr groß gegenüber den Lösungsmittelmolekülen sind, in die *Debye-Vorstellungen* der viscos sich drehenden Kugel über, in denen dann nur noch der Translationsplatzwechsel des Lösungsmittels und damit die Viscosität eine entscheidende Rolle spielt.

Klages und Mitarbeiter [40] ist es in verschiedenen Fällen gelungen, eine Verbreiterung der Relaxationsmaxima durch Annahme von zwei diskreten Relaxationszeiten befriedigend zu interpretieren. Sie konnten durch Überlagerung von zwei *Debye-Kurven* und damit von zwei diskreten Relaxationszeiten Messungen an aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen befriedigend deuten. Mit dieser Methode gelang es auch, die Meßergebnisse an Anilin-Derivaten zu deuten. Abbildung 21 zeigt, wie die Meßpunkte durch Überlagerung von zwei *Debye-Termen* gedeutet werden können. Die eine Relaxationszeit entspricht der inneren Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe, die größere Relaxationszeit der Gesamttrö-

tion des Moleküls. Weiter ließ sich das Dipolmoment in Partialmomente aufteilen, d.h. es konnte die mit dem Molekülrumpf fest verbundene Dipolkomponente von der Dipolkomponente der beweglichen Gruppen abgetrennt werden.



[A 93, 21]

Abb. 21. Die Annäherung des Absorptionsverlaufs von p-Toluidin durch einen *Debye-Term* (---) bzw. durch zwei *Debye-Termen* (—) (nach *Kramer* [40] S. 976)

Sehr interessant ist ein Versuch von *Hufnagel* [41], die extrem kurzen Relaxationszeiten und die Abweichung vom *Debye-Verhalten* an verdünnten Lösungen von Diphénylverbindungen durch eine Überlagerung eines *Debye-Termes* mit einem *Fröhlich-Term* zu interpretieren.

Eine sehr ausführliche Analyse einer Relaxationszeitverteilung stammt von *Schröder* [42]. Während *Meckbach* [43] reines α -Bromnaphthalin untersuchte und die Abweichungen vom *Debye-Verhalten* als Überlagerung mehrerer Relaxationszeiten, bedingt durch die Ellipsoidgestalt des Moleküls nach *Perrin* [34], interpretierte, hat *Schröder* gezeigt, daß die Verbreiterung der ϵ'' -Kurven von α -Bromnaphthalin in Tetrachlorkohlenstoff konzentrationsabhängig ist. Seine sehr umfangreichen Messungen umfassen praktisch den gesamten Dispersionsbereich. Die Ergebnisse (Tab. 3) können durch eine *Fröhlich-Verteilung* sehr gut wiedergegeben werden.

Konzentration Gew.-%	$\log(\omega_0/\omega_1)$ 1,14	τ_1/τ_0	V_0
1	$1,02 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,5$	$0,4 \text{ kT}$
5	$1,04 \pm 0,02$	$2,2 \pm 0,5$	$0,8 \text{ kT}$
10	$1,05 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,2$	$0,9 \text{ kT}$
20	$1,09 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,7$	$1,2 \text{ kT}$

Tabelle 3. Konzentrationsabhängigkeit der Breite von ϵ'' -Kurven sowie der V_0 -Werte von α -Bromnaphthalin in CCl_4 (nach [42])

Tabelle 3 enthält die relative Verbreiterung gegenüber einer *Debye-Kurve*. Der Wert $\log(\omega_0/\omega_1)$ ist ein Maß für die Breite einer ϵ'' -Kurve. Sie ist im *Debye-Fall* 1,14. Die Tabelle enthält weiterhin das Verhältnis der beiden Relaxationszeiten, zwischen denen das kontinuierliche Spektrum der Relaxationszeiten besteht, sowie die Variationsbreite V_0 der Höhe der Potentialschwellen. Es zeigt sich, daß mit steigender Konzentration die Variation der Potentialschwellen zunimmt. *Schröder* deutet dies mit einer zunehmenden Wechselwirkung von Dipolmolekül zu Dipolmolekül, jedoch ohne daß Assoziation auftritt, da bei Assoziation der Wert τ_1/τ_0 (τ_1 = Viscosität) mit zunehmender Konzentration ansteigen müßte. Im Experiment wurde das Gegenteil beobachtet.

Auf einzelne Untersuchungen an Systemen, die Wasserstoffbrücken enthalten, soll hier nicht eingegangen werden. Über

[39] W. Zeil, H. Fischer, W. Metzger, K. Wagner und J. Haase, Z. Elektrochem. 63, 1110, (1959); W. Zeil, J. Haase u. O. Striefvater ibid., 65, 616 (1961).

[40] O. Kramer, Z. Naturforsch. 15a, 974 (1960).

[41] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. 15a, 733 (1960).

[42] R. Schröder, Z. Naturforsch. 12a, 731 (1957).

[43] W. Meckbach, Z. Physik 131, 331 (1952).

die Möglichkeit des Auftretens von Resonanzabsorption sei auf Arbeiten von Fröhlich [29], bzw. Brown jr. [44] verwiesen. Bezüglich der Schwierigkeiten, die einer Analyse von Relaxationskurven entgegenstehen, wenn kein Debye-Verhalten vorliegt, sei verwiesen auf Arbeiten von Müller [37] und Gross [45].

Das Gebiet der dielektrischen Relaxation an Elektrolytlösungen soll hier nicht besprochen werden. Dort tritt zusätzlich ein Verlust durch Ohmsche Leitung auf, wobei die Leitfähigkeit ebenfalls Dispersion zeigt. Eine Zusammenfassung findet man bei Falkenhagen [46]. Neuere Messungen auf diesem Gebiet stammen von Weber [47].

Für die Struktur anisotroper Flüssigkeiten sind Untersuchungen von Maier und Mitarb. [48] über das dielektrische Verhalten von flüssigen Kristallen (anisotrope Flüssigkeiten) von Interesse.

4. Mechanische und dielektrische

Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren [*]

Die dielektrischen und mechanischen Relaxationserscheinungen an Kunststoffen (Hochpolymeren) sollen gemeinsam behandelt werden, da nicht wie im Falle der Flüssigkeiten vollkommen verschiedene Mechanismen die Ursache der beiden Relaxationsphänomene sind. Es wird allgemein angenommen, daß sowohl die dielektrischen wie die mechanischen Verluste auf die gleichen molekülphysikalischen Erscheinungen zurückzuführen sind.

trägt 1,14 Frequenzdekaden. Bei hochpolymeren Stoffen sind die Absorptionskurven wesentlich breiter.

So beobachtet man z.B. beim Polyoxymethylen eine etwa zwei bis zweieinhalbmal so große Halbwertsbreite [49]. Abbildung 22 und 23 zeigen den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$, gemessen an Polyoxymethylen, in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen und in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Frequenzen. Man findet solche mehr oder weniger breiten Absorptionskurven bei fast allen hochpolymeren Stoffen. Schon sehr früh haben Kuhn [50] und Smekal [51] den Schluß gezogen, daß die

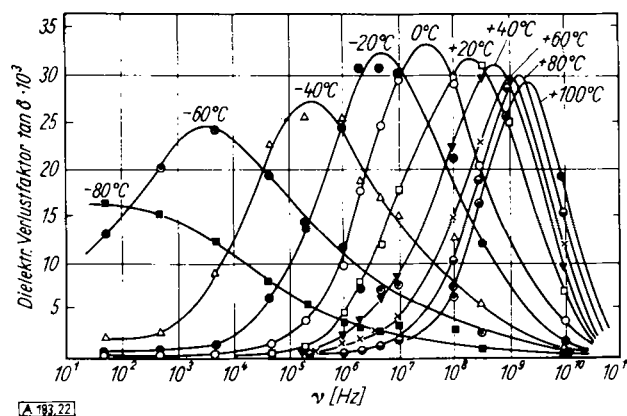


Abb. 22. Frequenzkurven für dielektrischen Verlustfaktor ($\tan \delta$) von Polyoxymethylen bei verschiedenen Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$) (nach Thurn [49] S. 324)

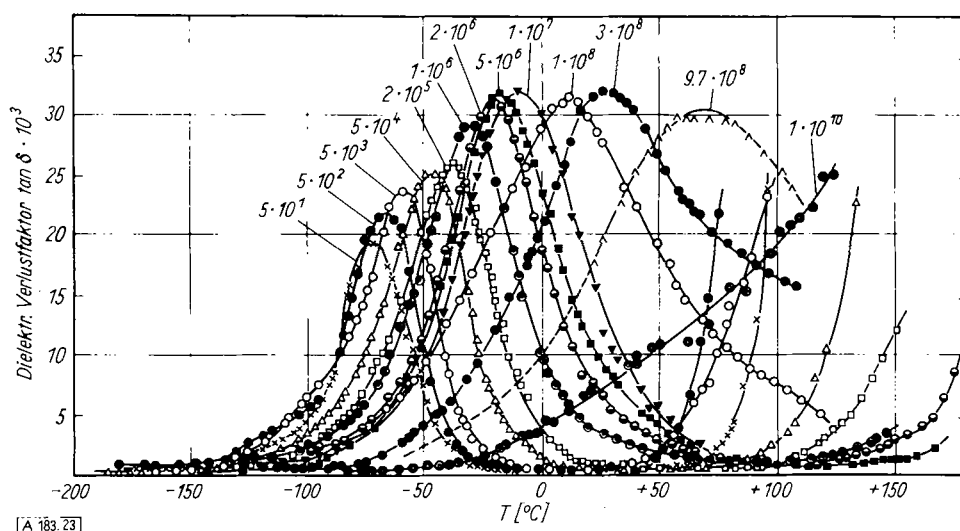


Abb. 23. Temperaturkurven für dielektrischen Verlustfaktor ($\tan \delta$) von Polyoxymethylen bei verschiedenen Frequenzen (nach Thurn [49] S. 324)

Untersucht man die Relaxationsbereiche im mechanischen oder dielektrischen Gebiet, so zeigt sich, daß man – im Gegensatz zu Gasen und vielen niedermolekularen Flüssigkeiten – bei der Auftragung des Verlustes M'' oder ϵ'' gegen die Frequenz keine Debye-Kurven erhält. Die Halbwertsbreite einer Debye-Absorptionskurve be-

Ursache hierfür eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeiten, über einen gewissen Bereich, d.h. ein kontinuierliches Relaxationszeitspektrum ist. Komplizierter gebaute Stoffe zeigen außerdem sowohl bei den dielektrischen als bei den mechanischen Relaxationsmessungen in bezug auf die Verlustkurven zwei oder in manchen Fällen auch mehrere Maxima; man spricht

[44] W. Fuller Brown jr.: Handbuch der Physik, Bd. XVII, S. 131, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

[45] B. Gross: Relaxationsverhalten der Materie, Sonderbd. Kolloid-Z. 134, 65 (1953).

[46] H. Falkenhagen: „Elektrolyse“ 2. Aufl., Hirzel, Leipzig 1953.

[47] G. Weber, Dissertation, Tübingen 1961.

[48] W. Maier u. G. Meier, Bull. Groupment Ampère (C. R. IX Coll.) Kundig, Genf 1960, S. 38.

[*] Über die Meßmethoden vergleiche man die zitierten Originalarbeiten.

[49] H. Thurn: Festschrift C. Wurster, Ludwigshafen am Rhein 1960, S. 321.

[50] W. Kuhn, Z. physik. Chem. 42, 1 (1939); Helv. chim. Acta 30, 487 (1947); 31, 1259 (1948).

[51] A. Smekal, Z. physik. Chem. 44, 461 (1939).

dann vom Auftreten eines Hauptmaximums und von Nebenmaxima. Daraus ist zu schließen, daß verschiedene Vorgänge, denen kontinuierliche Relaxationszeitverteilungen zugrundeliegen, Anlaß zu diesem Relaxationsverhalten geben. Die Schwerpunkte müssen dabei genügend weit auseinanderliegen. Trägt man die Halbwertsbreite der Verlustkurven von Polyoxymethylen gegen die Temperatur auf, so sieht man, daß die Halbwertsbreiten mit steigender Temperatur kleiner werden [49]. Dies läßt sich nur durch eine temperaturabhängige Verteilung des Relaxationszeitspektrums erklären.

Wenn die Messungen den gesamten Frequenzbereich der Relaxation erfassen, kann prinzipiell mit Hilfe komplizierter Rechenvorgänge, auf die wir hier nicht eingehen wollen, die Verteilungsfunktion für die Relaxationszeiten bestimmt werden. Einem solchen Vorgehen stehen aber in vielen Fällen große experimentelle Schwierigkeiten entgegen: Während man dielektrisch einen relativ großen Frequenzbereich überstreichen kann, ist dies im mechanischen Relaxationsfall kaum möglich. Ein Vergleich der Kurven, die bei konstanter Temperatur unter Frequenzvariation gemessen wurden, mit denjenigen, die bei konstanter Frequenz unter Temperaturvariation erhalten wurden, zeigt nun aber, daß zur einigermaßen vollständigen Erfassung einer Relaxationskurve im ersteren Fall etwa 8 bis 12 Frequenzdekaden experimentell erfaßt werden müssen, während im zweiten Fall nur eine Variation der Temperatur von etwa 100 °C erforderlich ist. Die großen Frequenzintervalle zur Auswertung bezüglich des Relaxationszeitspektrums sind deswegen erforderlich, weil die Flügel der Absorptionskurven sehr stark in die Berechnung der Relaxationszeitverteilung eingehen. Da man nur in seltenen Fällen mit derselben Apparatur mehr als zwei Frequenzdekaden überstreichen kann, ist es üblich geworden, die experimentell wesentlich leichter zugängliche Temperaturvariation der Relaxation bei konstanter Frequenz zu untersuchen.

Die theoretische Behandlung zeigt aber, daß für eine quantitative Interpretation immer nur die Frequenzvariation bei konstanter Temperatur als Ausgangspunkt gewählt werden darf, wobei selbstverständlich für ein vollständiges Verständnis der Relaxationserscheinungen auch die Abhängigkeit dieser Kurven von der Temperatur bekannt sein muß. *Ferry* und Mitarbeiter [52] entwickelten ein Verfahren, wie man z. B. aus Messungen der Spannungsrelaxation bzw. des dynamischen Moduls von einem experimentell beschränkten Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen auf einen viel umfangreicheren Frequenzbereich bei konstanter Temperatur umrechnen kann. Diese Methode wird häufig angewandt, um aus Temperatur-Variationskurven das Relaxationszeitspektrum zu ermitteln. Sie ist aber nur dann anwendbar, wenn sich das Relaxationszeitspektrum mit der Temperatur nicht ändert. Im Falle des Polyoxymethylens (Abb. 22) muß sie also versagen. Die Methode ist weiterhin nicht anwendbar, wenn sich Bereiche verschiedener Relaxationsmechanismen überlappen. Zum Beispiel konnten die Ergebnisse von

[52] J. D. Ferry et al., J. appl. Physics 22, 717 (1950); J. Amer. chem. Soc. 77, 3701 (1955).

Müller und *Broens* [53] nach dem Reduktionsverfahren von *Ferry* nicht sinnvoll ausgewertet werden.

Auf Grund der experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten bei der exakten Interpretation der Verlustmaxima an Hochpolymeren wurde daher ein anderer, mehr qualitativer Weg eingeschlagen, der bereits wesentliche Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Hochpolymeren (Struktur, Verzweigungsgrad, Polarität, partielle Kristallinität usw.) und den Relaxationserscheinungen erkennen läßt. Man betrachtet die Relaxationserscheinungen und die ihnen zugrundeliegenden Relaxationszeiten als verursacht durch verzögerte Einstellbewegungen der Moleküle bzw. von Molekülteilen der Hochpolymeren. Moleküle oder Molekülteile folgen also mit Phasenverzögerung dem Wechsel des äußeren Feldes im dielektrischen wie mechanischen Fall. Ursache für die Verzögerung der Einstellbewegungen sind sterische Verhältnisse und innere Felder, bedingt durch partielle Dipolmomente oder Bindungsmomente, da die Verlustmaxima immer dann entstehen, wenn die Periodendauer des angelegten elektrischen Feldes oder der angelegten mechanischen Verformung vergleichbar mit den Relaxationszeiten der Molekülbewegungen wird. Man betrachtet also das Auftreten eines Verlustmaximums als einen Indikator für eine mögliche Molekülbewegung [54]. Von dieser Seite her gesehen werden dann die Messungen bei konstanter Frequenz mit Variation der Temperatur sehr anschaulich interpretiert. Bei einer bestimmten Temperatur werden Molekülteile oder ganze Moleküle beweglich und können dem angelegten Wechselfeld folgen. Die Temperatur, bei der ihre Beweglichkeit ausreicht, um dem Wechselfeld zu folgen, wird von der Frequenz abhängen. Je höher die Frequenz des Wechselfeldes ist, desto beweglicher müssen die Moleküle oder Molekülteile sein, d. h. die Verlustmaxima werden sich mit steigender Meßfrequenz zu höheren Temperaturen verschieben.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß im wesentlichen Verlustmaxima-Kurven ausgewertet werden, obwohl prinzipiell auch die Realteile (elastischer Modul und Dielektrizitätskonstante) zur Auswertung herangezogen werden können. Die Ergebnisse werden häufig in dreidimensionaler Darstellung wiedergegeben, siehe z. B. die Messungen der mechanischen Verluste von Polymethacrylsäuremethylester nach *Schmieder* und *Wolf* in Abbildung 24 [55]. Teilweise werden die Ergebnisse auch in einer Art Höhenschichtliniendarstellung wiedergegeben, siehe Abbildung 25.

Wir wollen nun an Hand der modellmäßigen Vorstellung einige Beispiele betrachten, bei denen es durch systematische Variation der chemischen Struktur der Hochpolymeren möglich wurde, einzelne Verlustmaxima den Beweglichkeiten bestimmter Molekülteile zuzuordnen.

Die bisherigen Ergebnisse liefern folgende Gesetzmäßigkeiten: Die Verschiebung der Verlustmaxima in

[53] F. H. Müller u. O. Broens, Kolloid-Z. 140, 121 (1955); 141, 20 (1955).

[54] H. Hendus, G. Schnell, H. Thurn u. K. A. Wolf, Ergebn. exakt. Naturwiss. XXXI, 220–380 (1959).

[55] K. Schmieder u. K. Wolf, Kolloid-Z. 127, 65 (1952).

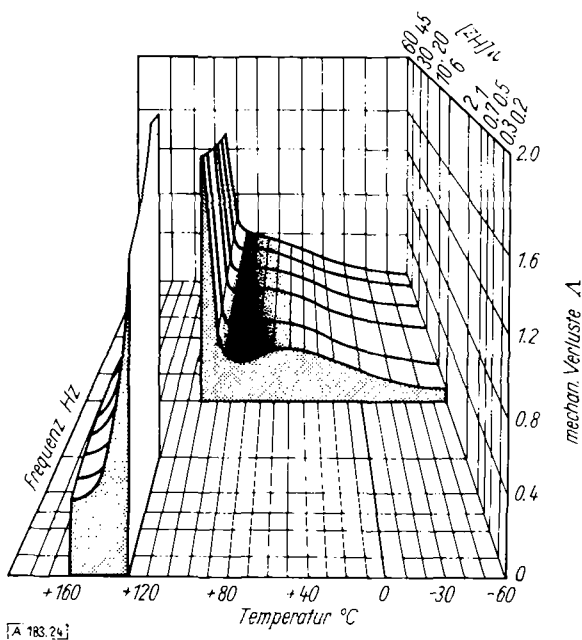
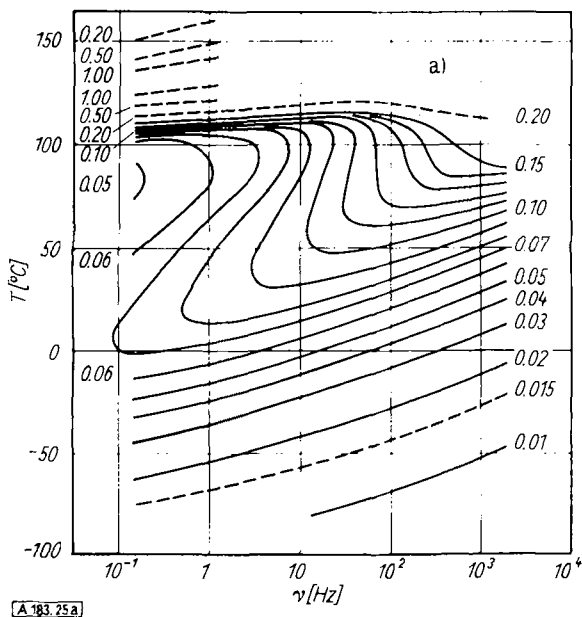
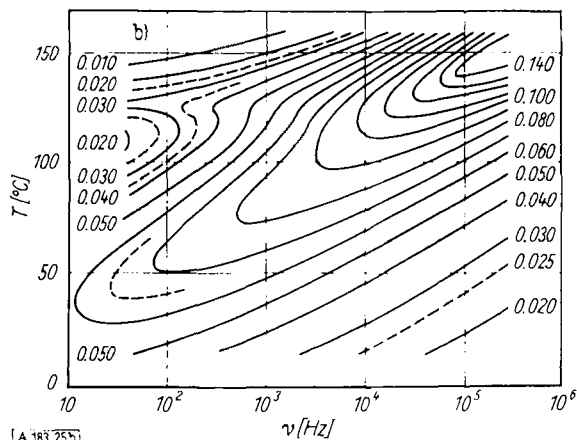


Abb. 24. Dreidimensionale Darstellung der mechanischen Verluste von Polymethacrylsäuremethylester (nach Schmieder und Wolf [55])



[A 183.25a]



[A 183.25b]

Abb. 25. „Höhenschichtlinien“-Darstellung der mechanischen Verluste (a) und der dielektrischen Verluste (b) von Polymethacrylsäuremethylester (nach J. Heijboer, P. Dekking und A. J. Staverman, Kolloid-Z. 148, 36 (1956))

Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz zeigt, daß es zwei Gruppen von Maxima gibt; die Gruppe der sogenannten Hauptmaxima hat eine geringe Temperatur- und Frequenzverschiebung, die Gruppe der Nebenmaxima, die immer bei tieferen Temperaturen bzw. bei höheren Frequenzen als die Hauptmaxima auftritt, zeigt eine starke Temperatur- und Frequenzverschiebung. Im allgemeinen werden die Hauptmaxima den Hauptkettenbeweglichkeiten der Hochpolymeren zugeschrieben, während die Nebenmaxima den Bewegungen kleiner Molekülteile (z. B. Seitenketten) entsprechen sollen. Wie sich sterische Einflüsse auf die Temperaturlage der Hauptmaxima auswirken, zeigt Abbildung 26, die Messungen von Schmieder und Wolf [56] an Polyisobutylen

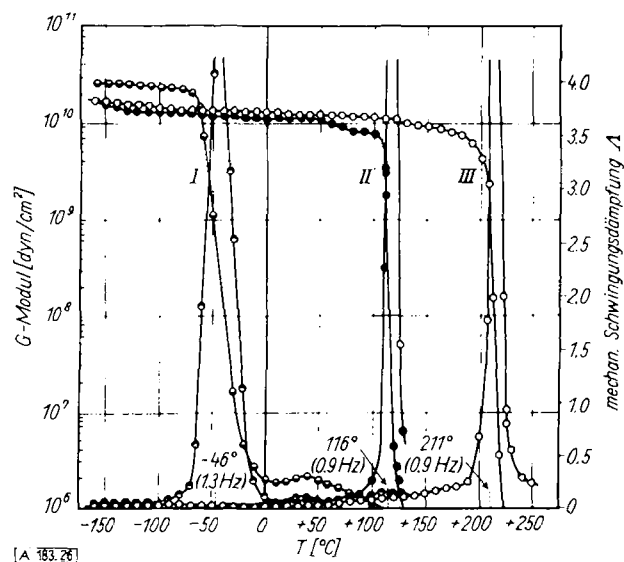
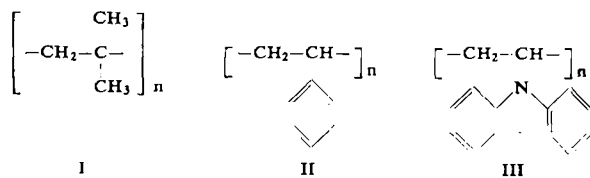


Abb. 26. Sterische Einflüsse auf die Temperaturlage der Hauptmaxima, gemessen an Polyisobutylene (I), Polystyrol (II) und Polyvinylcarbazol (III). (nach Schmieder und Wolf [56])

tylen (I), Polystyrol (II) und Polyvinylcarbazol (III) wiedergibt. Man sieht, daß mit zunehmender Raumerfüllung der Seitengruppe die Beweglichkeit der Molekülkette, die für die Verlustmaxima verantwortlich ist,



immer mehr behindert wird, was zu einer Verschiebung der Maxima zu höheren Temperaturen bei konstanter Meßfrequenz führt. Bei konstanter Temperatur wird nun entsprechend eine Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Frequenzen beobachtet.

Den Einfluß der Polarität auf die Hauptkettenbeweglichkeit erkennt man aus Tabelle 4. Mit zunehmendem Dipolmoment verschieben sich die Maxima nach höheren Temperaturen, was einer Verringerung der Beweglichkeit mit zunehmender Polarität entspricht.

Aus den beiden letzten Beispielen kann man folgern, daß mit zunehmender sterischer Hinderung und zunehmender

[56] K. Schmieder u. K. Wolf, Kolloid-Z. 148, 136 (1956).

	Polyisobutylen	PV-Methyläther	PV-Acetat	PV-Chlorid
Dipolmoment [Debye]	0	1,2	1,8	2,0
Mechanische Messung T_{\max} [°C] bei etwa 2 Hz	48 [57]	-10 [57]	-33 [57]	+90 [57]
Dielektrische Messung T_{\max} [°C] bei $2 \cdot 10^6$ Hz	unpolar, kein Maximum	+37 [58]	+122 [58]	+139 [59]

Tabelle 4. Einfluß der Polarität auf die Hauptkettenmaxima

der Polarität die Hauptkettenbeweglichkeit zu höheren Temperaturen verschoben wird. Der Einfluß der Länge der Seitenketten bei praktisch gleichem Dipolmoment ergibt mit zunehmender Länge der Seitenketten eine Verschiebung des Maximums nach niedrigeren Temperaturen [60]. Über die Erscheinungen bei vernetzten Hochpolymeren sei auf die Literatur verwiesen; Beispiele finden sich bei *Wolf* und Mitarb. [54]. Dort werden auch Molekulargewichtseffekte auf die Temperaturlage der Verlust-Hauptmaxima behandelt.

In einigen Fällen ist es gelungen, bei Stoffen mit mehreren Verlustmaxima einzelne Verlustmaxima bestimmten Molekülbewegungen zuzuordnen. Polymethacrylsäuremethylester besitzt neben dem Hauptmaximum des mechanischen Verlustes noch ein bei niedrigeren Temperaturen liegendes Nebenmaximum. Interessant ist, daß beim dielektrischen Versuch Haupt- und Nebenmaximum ihre Höhen gegenüber dem mechanischen Verhalten vertauschen. Dies hängt damit zusammen, daß die Höhe der Maxima, d.h. die Größe des Verlustes, beim dielektrischen Versuch von der Polarität (Dipolmoment) der sich bewegenden Molekülteile abhängig ist, während im mechanischen Fall die Größe der bewegten Masse die Höhe des Maximums mitbestimmt. Polymethacrylsäuremethylester enthält als nichtpolaren Teil die Hauptkette mit den Methyl-Gruppen und als polaren Teil die Methylester-Gruppe. Das dielektrische Hauptmaximum muß also der Bewegung der Methylester-Gruppe zukommen, während das mechanische Hauptmaximum den Bewegungen der Hauptkette zugeordnet werden muß. Es zeigt sich nun, daß das mechanische Nebenmaximum eine Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol und das ihm entsprechende dielektrische Hauptmaximum in guter Übereinstimmung damit eine Aktivierungsenergie von 21 kcal/Mol besitzt, wodurch die Zuordnung bestätigt wird. Auch bei Polyisobutylen wurden mehrere Maxima beobachtet [54]. Das Tieftemperaturmaximum wird einer Bewegung der CH_3 -Gruppe zugeschrieben. Seine Aktivierungsenergie beträgt etwa 4 kcal/Mol. Man disku-

tiert eine innere Rotation bzw. Torsionsschwingung der CH_3 -Gruppe als Ursache. Ein Maximum bei mittleren Temperaturen wird durch den Beginn einer Segmentbeweglichkeit der Hauptkette gedeutet. Ein drittes Maximum, das bei hohen Temperaturen beobachtet wird, tritt nur bei sehr hohem Molekulargewicht auf. Es hat eine relativ kleine Aktivierungsenergie.

Als letztes Beispiel einer Analyse von Relaxationsvorgängen an Hochpolymeren wollen wir das Polyäthylen betrachten. *Thurn* und *Wolf* [61] haben die dielektrischen Verluste von nichtoxydiertem Polyäthylen bei Frequenzen zwischen $5 \cdot 10^3$ und $1 \cdot 10^5$ Hz zwischen -190 und $+160^\circ\text{C}$ gemessen. Mit Hilfe einer speziellen Methode konnten Verlustfaktoren bis herab zu $1 \cdot 10^{-5}$ gemessen werden. Dies war erforderlich, weil im Polyäthylen nur sehr geringe partielle Dipolmomente auftreten, wodurch die dielektrischen Verluste sehr klein werden. Sowohl an linearem als an verzweigtem Polyäthylen wurde bei tiefen Temperaturen ein Verlustmaximum beobachtet. Es ist nicht groß und wird auf eine Bewegung der CH_2 -Gruppen zurückgeführt. Bei verzweigtem Polyäthylen wird zusätzlich ein sehr intensives, stark vom Molekulargewicht abhängiges Maximum bei 0°C beobachtet. Am Zustandekommen dieses Maximums sind Doppelbindungen, vorwiegend seitständige, beteiligt. Einen wesentlichen Beitrag liefern außerdem kleine Polaritäten, die mit Unsymmetrien im Molekül, besonders an den Verzweigungstellen, verknüpft sind. Die mechanischen Verlustmaxima von Polyäthylen wurden ebenfalls von *Thurn* und *Wolf* bei einer vergleichbaren Frequenz gemessen. Sie fanden entsprechende Verlustmaxima, wobei zusätzlich bei der gleichen Frequenz die Temperaturlage der dielektrischen und der mechanischen Verlustmaxima weitgehend übereinstimmt.

Die angeführten Beispiele sollten zeigen, daß Relaxationsuntersuchungen an Hochpolymeren geeignet sind, Aussagen über den molekularen Aufbau der Kunststoffe (Hochpolymeren) zu erhalten. Darüber hinaus liefern diese Untersuchungen wertvolle Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen dem molekularen Aufbau der Stoffe und den für die Technik interessierenden mechanischen und dielektrischen Eigenschaften.

Auf die dielektrischen Relaxationserscheinungen an Kristallen soll hier nicht eingegangen werden. Es sei lediglich auf die Entwicklung einer Theorie der dielektrischen Relaxation an Molekülkristallen hingewiesen [62]. Weitere Arbeiten über Relaxationserscheinungen an Kristallen, Halbleitern sowie an adsorbiertem Wasser findet man in den Konferenzberichten des Groupment AMPERE der letzten Jahre. Über das Auftreten von molekularer Rotations-Relaxation an Festkörpern arbeitet *Davies* [63].

Eingegangen am 19. September 1961 [A 183]

[57] *K. Schmieder u. K. Wolf*, Kolloid-Z. 134, 149 (1953).

[58] *H. Thurn u. K. Wolf*, Kolloid-Z. 148, 16 (1956).

[59] *H. Thurn u. F. Würstlin*, Kolloid-Z. 156, 21 (1958).

[60] *B. L. Funt u. Th. Sutherland*, Canad. J. Chemistry 30, 940 (1952); *Th. Sutherland u. B. L. Funt*, J. Polymer Sci. 11, 177 (1953); zusammengestellt in [54], S. 236.

[61] *H. Thurn*. Vortrag Nr. 247 Tagung des Verb. Deutscher physik. Gesellschaften, Wien, 20. Oktober 1961.

[62] *J. D. Hoffman*, Maxwell-Ampère-Conference, VIII. Coll. Ampère, Kundig, Genf 1959, S. 36.

[63] *M. Davies et al.*, Bull. Groupment Ampère, (C. R. IX. Coll.) Kundig, Genf 1960, S. 77.