

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Viskose Verformbarkeit und Fließen als Platzwechselvorgang

Von W. Holzmüller

Mit 4 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 2. Juni 1957)

Die Zurückführung aller Fließvorgänge und Transportphänomene auf Platzwechsel hat in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt (1 bis 12). Durch Zusammenwirken von Wärmebewegung und äußeren Kräften wird die Platzwechselwahrscheinlichkeit in Richtung einer mechanischen, elektrischen oder auch magnetischen Kraft vergrößert. Platzwechsel werden dann auf-

z/a^3 Platzwechsel auf. Dieser Fall wird bei der plastischen Verformung im amorphen Festkörper nur angenähert, denn in Wirklichkeit ist die Gleichwahrscheinlichkeit für alle Molekülsegmente nicht erfüllt.

2. Man könnte die Verschiebung $AB \rightarrow A'B'$ auch erzielen, indem sich beispielsweise in der Schicht EF jedes Teilchen um z cm verschiebt, was durch z/a Platzwechsel be-

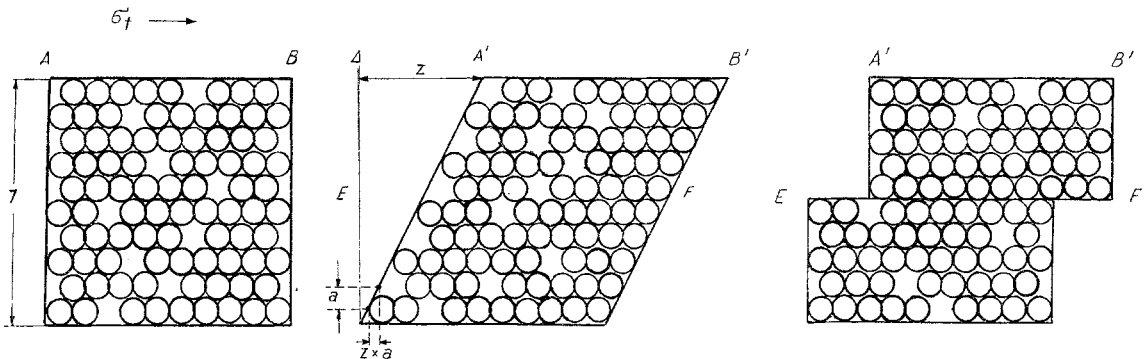


Abb. 1. Modell für das Fließen eines quasisphärischen Gitters bei Gleichwahrscheinlichkeit des Fließens an allen Fehlstellen

treten, wenn für die Moleküle bzw. Molekülteile verschiedene mögliche Lagen existieren, deren potentielle Energien in bezug auf die Nachbarschaft vergleichbar sind. Im Sinne von Eyring bedeutet das: Es müssen in der Umgebung eines sich bewegenden Teilchens Hohlräume vorhanden sein oder sich bilden, wobei die zu überwindenden Potentialschwellen über einen weiten Bereich streuen.

Wir wollen in erster Näherung alle zu überwindenden Potentialschwellen im Mittel gleich ΔU setzen. Wir beginnen mit einem Würfel der Kantenlänge l (Abb. 1).

Durch eine Scherspannung σ_t soll die Schicht AB in die Schicht $A'B'$ überführt werden. Wir setzen eine quasi-kubische Struktur voraus, nehmen also einen mittleren Abstand a ($a \ll l$) der den Platzwechseln unterliegenden Molekülsegmente an.

1. Bei einer Verschiebung um $AA' = z$ gegenüber der ruhenden Schicht CD im Abstand l werden sich alle l/a Schichten um jeweils $z \cdot a$ cm gegenüber der darunterliegenden bewegen. Jedes Teilchen erleidet durchschnittlich z Platzwechsel, im ganzen treten

zogen auf jedes einzelne Teilchen gegenüber der darunterliegenden Schicht möglich ist.

Da wir in EF $1/a^2$ Teilchen haben, sind es wieder z/a^3 Platzwechsel. Im 2. Fall kommen aber auch auf jedes Teilchen der Schicht EF in der Zeiteinheit ungleich viel mehr Platzwechsel. Wenn also jeder Platzwechsel nur unter Mithilfe eines kräftigen Wärmestoßes möglich ist, dann ist der 2. Fall äußerst unwahrscheinlich.

Nur wenn in der Schicht Platzwechsel sehr leicht erfolgen können (EF ist dann Gleitenebene), sind in Kristallen beim Vorhandensein von Fehlstellen und Verwerfungen vorkommt, tritt eine bevorzugte Bewegung in dieser Ebene ein.

3. Eine Verschiebung $AB \rightarrow A'B'$ ist auch möglich, indem in der Schicht EF an jeder Haftstelle (Neben- oder Hauptvalenzbindung) durch einen einzigen Platzwechsel die Verbindung mit den darunterliegenden Nachbarpartikeln abreißt. Die Moleküle werden dabei nicht wieder in Mulden kleinerer potentieller Energien unter Umwandlung der

potentiellen Energie in ungeordnete Wärmebewegung zurückfallen. Im ganzen treten bei diesem Vorgang für eine beliebig große Verschiebung nur $1/a^2$ Platzwechsel auf, also viel weniger als im obigen Fall. Man nennt diese Erscheinung spröden Bruch und findet sie bei allen amorphen Festkörpern und Verformungsgeschwindigkeiten, die groß sind gegenüber der durch Zusammenwirken von Wärmebewegung und Platzwechselvorgängen sich einstellenden Fließgeschwindigkeit.

Dabei wird die wirkende Spannung nicht gleichmäßig angreifen. Immer sind es submikroskopische Fehlstellen und Kerben, an denen ein solcher Zerreißprozeß beginnt.

Weiterhin kann von einer gleichmäßigen Verteilung der einwirkenden Scherkraft nicht gesprochen werden. Es bilden sich Spannungsspitzen aus, und die wirksame Scherkraft verlagert sich sehr schnell auf die noch nicht gestörten Nachbarbezirke. Dieses Nacheinander von Platzwechselvorgängen ist die Hauptursache der Diskrepanz zwischen gemessener und aus chemischen Bindungskräften errechneter Reißfestigkeit.

Wir kehren zur plastischen Verformung, also der gemeinsamen Wirksamkeit von Wärmestößen und äußeren Kräften zurück. Dabei gilt folgendes Extremalprinzip:

Eine Verformung eines plastisch-elastischen Körpers bzw. einer Flüssigkeit wird stets so erfolgen, daß die Zahl der Platzwechsel ein Minimum wird.

Dabei werden sich unter Berücksichtigung der auftretenden elastischen Spannungen alle beanspruchten Gebiete unter Berücksichtigung der Höhe und Verteilung der zu überwindenden Potentialschwellen anteilmäßig daran beteiligen. Hat man die Verformung in einem komplizierten Fall, z. B. bei der Plastometerströmung, so gibt die Elastizitätstheorie die Verteilung der Normalspannungen und der Scherspannungen. Hauptsächlich die letzteren begünstigen Platzwechsel und irreversibles Fließen.

Definieren wir nach Newton eine Viskosität η , so gilt bei Verformung nach Abb. 1, 1

$$\eta = \frac{\sigma_t}{\frac{dv}{ds}} \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{\Delta A}{a^3 \cdot \frac{\Delta v}{\Delta s}} \quad \text{mit} \quad \sigma_t \cdot a^3 = \Delta A. \quad [1]$$

Dabei sind σ_t die durch äußere Kräfte verursachte Scherspannung und $\frac{dv}{ds}$ das Geschwindigkeitsgefälle. Die von den äußeren Kräften für jeden Platzwechsel im Durchschnitt zu leistende Arbeit ist $\Delta A = \sigma_t a^3$, wobei der durchschnittliche Teilchenabstand

a auch mit der Entfernung von Schicht zu Schicht übereinstimmt. Ist die durchschnittliche Platzwechselzahl eines Teilchens in der Sekunde z , so gilt:

$$\eta = \frac{\Delta A}{a^3 \cdot \frac{z \cdot a}{a}} = \frac{\Delta A}{a^3 \cdot \frac{v}{3} \cdot (W_{p1} - W_{p2})} \quad [2]$$

Die Platzwechselzahl z stimmt mit dem Produkt aus der Zahl der Wärmestöße $v/3$ pro Sekunde in der Fließrichtung und der Differenz der Platzwechselwahrscheinlichkeiten pro Wärmestoß ($W_{p1} - W_{p2}$) überein. Durch die Einwirkung der äußeren Spannung vergrößert sich die zu überwindende Potentialschwelle um ΔA entgegengesetzt zur Fließrichtung, während sie in Fließrichtung um ΔA niedriger wird.

In einigen früheren Arbeiten (7, 8, 10) wurde die Anwendbarkeit des Boltzmannschen Ansatzes für Platzwechselvorgänge in kondensierten Phasen untersucht. Dabei wurden Wärmewellen (Schallquanten) als Träger der Wärmeenergie verwendet und eine Statistik der Wärmewellen betrieben. Bei dieser Ableitung wurde die Interferenz der Wärmewellen vernachlässigt.

Man kann nun diese Interferenz berücksichtigen, indem man zu einer mittleren Amplitude positive und negative Beiträge, die durch zufällig einwirkende weitere Wärmewellen entstehen, addiert oder subtrahiert. — Man kommt zu einer Gaußverteilung für die Amplitude, die wegen der quadratischen Abhängigkeit der Energie von der Amplitude wieder zu einer Boltzmannverteilung führt.

Daraus folgen die für die weitere Berechnung geltenden Grundsätze:

1. Die Energie der Wärmewellen gehorcht der Boltzmannstatistik. Zu jeder Wärmewelle gehören viele Teilchen.

2. Platzwechsel können stattfinden, wenn freie mögliche Lagen oder Löcher vorhanden sind, was durch die momentane Kurve für die potentielle Energie der Einzelteilchen zum Ausdruck kommt (Abb. 2).

Diese Potentialkurve ist durch das zufällige Kraftfeld der Nachbarpartikel festgelegt und ändert sich ständig durch stattfindende Platzwechsel.

3. Nur die Energiedifferenz der Wärmebewegung von Teilchen zu Teilchen steht für Platzwechsel zur Verfügung.

Wir gehen von der sinusförmigen Wärmewelle $B \sin(\omega t - 2\pi x/\lambda)$ aus und finden, daß ein Teilchen die kinetische Energie $\frac{m}{2} B^2 \omega^2 \cos^2(\omega t - 2\pi x/\lambda)$ hat, während das

im Abstand a davon befindliche gleichzeitig über die Schwingungsenergie

$$\frac{m}{2} \cdot B^2 \cdot \omega^2 \cdot \cos^2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi a}{\lambda} \right)$$

verfügt.

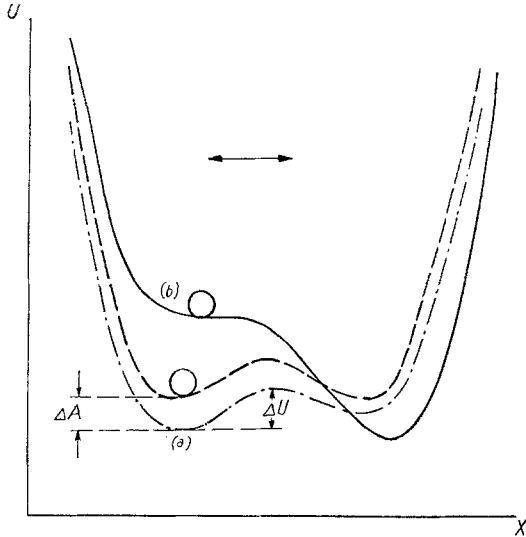


Abb. 2. Schwankungen der Potentialkurve und Platzwechsel beim Durchgang einer Wärmewelle

Die Energiedifferenz:

$$\frac{m}{2} B^2 \omega^2 \left[\cos^2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi a}{\lambda} \right) - \cos^2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right] = F(x) \quad [3]$$

wird maximal für

$$\frac{dF(x)}{dx} = 0.$$

Man findet:

$$\sin 2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi a}{\lambda} \right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} - \sin 2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = 0.$$

Das ist erfüllt, wenn

$$\left[2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi a}{\lambda} \right) + 2 \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right] / 2 = \frac{\pi}{2},$$

also

$$x = \omega t \cdot \frac{\lambda}{2\pi} - \frac{a}{2} - \frac{\lambda}{8}$$

wird.

Man errechnet für die maximale Energiedifferenz zwischen 2 benachbarten Teilchen

$$\Delta U_w = \frac{m}{2} B^2 \omega^2 \left[\cos^2 \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\pi a}{\lambda} \right) - \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\pi a}{\lambda} \right) \right]$$

oder vereinfacht

$$\Delta U_w = \frac{m}{2} B^2 \cdot \omega^2 \sin \frac{2\pi a}{\lambda}.$$

Es wird für $2\pi a \ll \lambda$, $\Delta U_w = \frac{m}{2} B^2 \omega^2 \cdot \frac{2\pi a}{\lambda}$

jedoch $\frac{m}{2} B^2 \omega^2$ für $a = \frac{\lambda}{4}$. Sind die Wärmewellen λ größer als $4a$, dann tritt eine Abweichung von der Boltzmannstatistik durch die Teilchenkopplung ein, im anderen Fall aber nicht. Wir rechnen im folgenden mit langen (akustischen) Wärmewellen. Für diese wird damit die Differenz der Schwingungsenergie benachbarter Teilchen:

$$\Delta U_w = \frac{m}{2} B^2 \omega^2 \cdot \frac{2\pi a}{\lambda}. \quad [4]$$

Die atomaren Kraftfelder (Hauptvalenzbindungen, Dispersionskräfte, Dipolkräfte und Coulombsche Kräfte) bedingen, solange die relative Lage sich nicht ändert, ein Potential in der Umgebung eines Teilchens, das im Falle einer bestehenden Platzwechselmöglichkeit z. B. die Form der Abb. 2 besitzt, während im Falle der Abb. 3 ein Platzwechsel nicht möglich ist. Durch die Wärmewellen, bei denen unter Einschluß einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ sich sowohl die

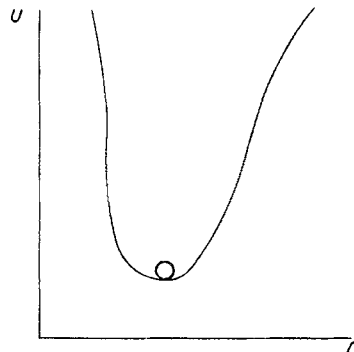


Abb. 3. Potentielle Energie U eines Teilchens, für das keine Platzwechselmöglichkeit besteht

kinetische als auch die potentielle Energie periodisch ändert, ergeben sich zwischen benachbarten Teilchen die durch Gleichung [3] festgelegten Energiedifferenzen. In Abb. 2 wird während des Durchganges einer Wärmewelle die Potentialkurve zwischen den Grenzkurven (a) und (b) schwingen, wobei durch den Pfeil ein Platzwechsel angedeutet wird.

Die Berücksichtigung der Interferenz der Wärmewellen (Gaußverteilung der Amplituden) bringt gegenüber den früheren Vorstellungen (7, 8) folgende Verbesserung der Theorie: Während in den genannten Veröffentlichungen jeweils 2, 4, 8 oder 16 Wärmewellen das betrachtete Teilchen beeinflussten, sind es hier außerordentlich viele, die durch Interferenz wieder zu einer Boltzmannverteilung der Energie der entstehenden Ge-

samtschwingung führen. Die Ermittlung der sich dann von Teilchen zu Teilchen ergebenden Energiedifferenz ergibt einfachere Formeln und vermeidet die experimentell nicht bestimmbar Parameter n .

Damit ein Platzwechsel eintritt, muß die Energiedifferenz der Wärmeschwingung (Gl. [3]) zwischen benachbarten Teilchen mit dem durch atomare und äußere Kräfte bedingten örtlichen Potentialunterschied $\Delta U_a \pm \Delta A$ mindestens übereinstimmen.

$$\Delta U_w \geq \Delta U_a - \Delta A \quad \text{bzw.} \quad \Delta U_w \geq \Delta U_a + \Delta A. \quad [5]$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Differenz der Schwingungsenergien benachbarter Teilchen größer als $\Delta U_a - \Delta A$ bzw. $\Delta U_a + \Delta A$ wird, ist auf Grund der Boltzmannverteilung der gesamten Schwingungsenergie $\frac{mB^2\omega^2}{2}$ jedes Teilchens nach (Gl. [4])

$$W_p = e^{-\frac{mB^2\omega^2}{2kT}} = e^{-\frac{\Delta U_w}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}}$$

Man erhält für die Differenz der Platzwechselwahrscheinlichkeiten

$$W_{p1} - W_{p2} = e^{-\frac{\lambda(\Delta U_a - \Delta A)}{2\pi a kT}} - e^{-\frac{\lambda(\Delta U_a + \Delta A)}{2\pi a kT}}$$

Die Gleichung [2] erhält dann die Form:

$$\eta = \frac{\Delta A e^{-\frac{\Delta U_a}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}}}{a^3 \cdot \frac{v}{3} \left(e^{-\frac{\Delta A}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}} - e^{-\frac{\Delta A}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}} \right)}$$

Bei normalen Flüssigkeiten und hochpolymeren Körpern bei geringer Scherbeanspruchung ist

$$\Delta A \frac{\lambda}{2\pi a} \ll kT.$$

In diesen Fällen entsteht nach Reihenentwicklung im Nenner in erster Näherung:

$$\eta = \frac{3e^{-\frac{\Delta U_a}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}} \cdot kT}{a^2 v \cdot \frac{\lambda}{\pi}} = \frac{3\pi \cdot kT e^{-\frac{\Delta U_a}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}}}{a^2 \cdot c_s} \quad [6]$$

Dabei wurde $v \cdot \lambda$ durch die Schallgeschwindigkeit c_s ersetzt.

Darf man jedoch ΔA nicht als klein gegen kT voraussetzen, so gilt für die von der Scherspannung abhängige Viskosität:

$$\eta = \frac{3\Delta A \cdot e^{-\frac{\Delta U_a}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}}}{2a^2 \cdot v \cdot \sin \frac{\Delta A}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}}$$

Da $\sin \frac{\Delta A}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a} > \frac{\Delta A}{kT} \cdot \frac{\lambda}{2\pi a}$, sinkt η mit wachsendem ΔA , d. h. mit wachsender Scherspannung (Strukturviskosität).

Das In $\eta, 1/T$ -Diagramm liefert nahezu die Steigung $\text{tg } \varphi = \frac{\Delta U_a \cdot \lambda}{k \cdot 2\pi a}$, woraus sich die Aktivierungsenergie

$$\Delta U_a = \text{tg } \varphi \frac{2\pi a \cdot k}{\lambda} \quad [7]$$

errechnet.

Diese wird um den Faktor $\frac{2\pi a}{\lambda}$; $\left(\frac{2\pi a}{\lambda} < 1\right)$ kleiner als die üblicherweise errechnete.

Als Zahlenbeispiel betrachten wir die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Quecksilber. Unter Einsetzung des bekannten mittleren Abstandes $3,26 \cdot 10^{-8}$ und der Schallgeschwindigkeit $1431 \cdot 10^2$ cm/sec berechnen wir die Aktivierungsenergie und die mittlere Länge der Wärmewellen. Dabei benutzen wir die Viskosität 1,855 cP bei -20° und finden:

$$\eta = \frac{3\pi \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 253 \cdot e^{-\frac{x}{253}}}{3,26^2 \cdot 10^{-16} \cdot 1431 \cdot 10^2}$$

Wir bestimmen $x = \frac{\Delta U_a \cdot \lambda}{k \cdot 2\pi a}$ durch Einsetzen von $\eta = 1,855 \cdot 10^{-2}$ P zu $x = 543$.

Setzt man für T statt $253^\circ K$ den Wert $373^\circ K$ ein, so errechnet sich

$$\eta = \frac{3\pi \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 373 \cdot e^{-\frac{543}{373}}}{3,26^2 \cdot 10^{-16} \cdot 1431 \cdot 10^2} = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ P.}$$

Der experimentell ermittelte Wert ist (für $100^\circ C$) $1,24 \cdot 10^{-2}$ P.

Weiterhin bestimmt sich aus

$$543 = \frac{\Delta U_a \cdot \lambda}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 2\pi \cdot 3,26 \cdot 10^{-8}}$$

für das Produkt $\Delta U_a \cdot \lambda = 1,531 \cdot 10^{-20}$.

Um einen Anhaltspunkt für die Höhe der Potentialmulden zu bekommen, benutzen wir die Schmelzwärme des Quecksilbers (560 cal/mol). (Die Sublimationswärme würde eine vollständige Trennung ergeben, während Platzwechsellvorgänge beim Fließen mit den Platzwechseln beim Schmelzen vergleichbar sind.)

Unter Zugrundelegung der Koordinationszahl 12 errechnet sich annähernd

$$\Delta U_a = \frac{560 \cdot 4,185 \cdot 10^7 \cdot 2}{12 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \sim 650 \cdot 10^{-16} \text{ erg.}$$

Die 2 entsteht im Zähler, da jede Bindung nur einmal vorkommen darf. Wir finden:

$$\lambda = 1,53 \cdot 10^{-20} / 650 \cdot 10^{-16} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Das ist ungefähr 8mal größer als der Atomabstand, so daß die Näherung noch zu vertreten ist.

Die bisher betrachtete Vorstellung ist für hochpolymere, plastisch verformbare Körper zu modifizieren.

1. Statt temperaturunabhängiger, unveränderlich festliegender Potentialmulden ΔU_a existieren – einem Spektrum von Relaxationszeiten entsprechend – verschiedene ΔU_i mit einer temperaturabhängigen Größe und Verteilung. Bei einem vorgegebenen Scherfälle $\frac{dv}{ds}$ werden wieder je Flächeneinheit z/a^2 Platzwechsel in der Zeiteinheit eintreten, die über verschieden hohe Potentialschwellen erfolgen. Der Teil $\alpha_i \cdot z/a^2$ sei der Energiedifferenz ΔU_i zugeordnet ($0 < \alpha_i < 1, \sum \alpha_i = 1$).

Im ganzen gilt:

$$Z = \frac{v}{3} \sum_i \alpha_i \left[e^{-\frac{(\Delta U_i - \Delta A)\lambda}{kT \cdot 2\pi a}} - e^{-\frac{(\Delta U_i + \Delta A)\lambda}{kT \cdot 2\pi a}} \right]$$

Wie oben – Formel [6] – entsteht:

$$\eta = \frac{3\pi kT}{a^2 \cdot c_s \cdot \sum \alpha_i e^{-\frac{\Delta U_i \lambda}{kT \cdot 2\pi a}}} \quad [8]$$

Für einen großen Teil der möglichen Übergänge ist ΔU_i so groß, daß kaum ein Platzwechsel eintreten kann. Nur kleine ΔU_i , deren Anteil an der Gesamtheit durch den Faktor α ; ($\alpha < 1$) ausgedrückt wird, geben merkbare Beiträge. Damit die erforderliche Platzwechselzahl bei vorgegebenem Geschwindigkeitsgefälle erreicht wird, muß die äußere Arbeit ΔA pro Platzwechsel wesentlich ansteigen. Es verbleibt:

$$\eta = \frac{3\pi kT e^{\frac{\Delta U \lambda}{2\pi kT a}}}{\alpha \cdot c_s \cdot a^2}$$

2. Bei Temperaturerhöhung tritt für glasartige Stoffe (amorphe Festkörper) bei einer bestimmten Temperatur (Transformationsintervall) T_0 eine Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten ein, was auf die Bildung

von Löchern in der Struktur durch einsetzende Platzwechselvorgänge zurückzuführen ist. Wir ordnen diesen neu entstehenden Platzwechselmöglichkeiten formal die Potentialschwelle ΔU_2 zu, die gegenüber den seltenen Potentialschwellen bei tiefen Temperaturen kleiner sein wird (Abb. 4). Mit den linearen Ausdehnungskoeffizienten β_1 bei hohen und β_0 bei tiefen Temperaturen gilt für den Anteil α_2 der neu entstehenden Platzwechselmöglichkeiten:

$$\alpha_2 = (\beta_1 - \beta_0) (T - T_0), \quad T > T_0.$$

Existieren außer den α_2/a^2 neu entstehenden auch noch α_1/a^2 bei tiefen Temperaturen mögliche, so entsteht:

$$\frac{dv}{ds} = \frac{\Delta A \cdot c_s}{3\pi a kT} \left[(\beta_1 - \beta_0) (T - T_0) e^{\frac{-\Delta U_2 \lambda}{kT \cdot 2\pi a}} + \alpha_1 \cdot e^{\frac{-\Delta U_1 \lambda}{kT \cdot 2\pi a}} \right]$$

Wesentlicher Anteil bei hohen Temperaturen ($T > T_0$) Maßgebend für tiefe Temperaturen

Es gilt dann:

$$\eta = \frac{3\pi kT}{a^2 \cdot c_s \left[(\beta_1 - \beta_0) (T - T_0) e^{\frac{-\Delta U_2 \lambda}{kT \cdot 2\pi a}} + \alpha_1 \cdot e^{\frac{-\Delta U_1 \lambda}{kT \cdot 2\pi a}} \right]}$$

Man entnimmt im $\ln \eta, 1/T$ -Diagramm oberhalb der Erweichungstemperatur die Steigung $\frac{\Delta U_2 \lambda}{2\pi a k}$, während bei tiefen Temperaturen diese $\frac{\Delta U_1 \lambda}{2\pi a k}$ ist (nur angenähert gerechnet).

Eine ähnliche Abhängigkeit von der Wärmebewegung gilt auch für die Relaxationsprozesse. Bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bedingen die verschieden großen zu überwindenden Potentialschwellen die Existenz zahlreicher Relaxationszeiten τ_i . Bei einer plötzlichen äußeren Störung, durch die sich ΔU_i um ΔA vergrößert und mit derselben Wahrscheinlichkeit auch verkleinert, ergibt sich in der Zeit

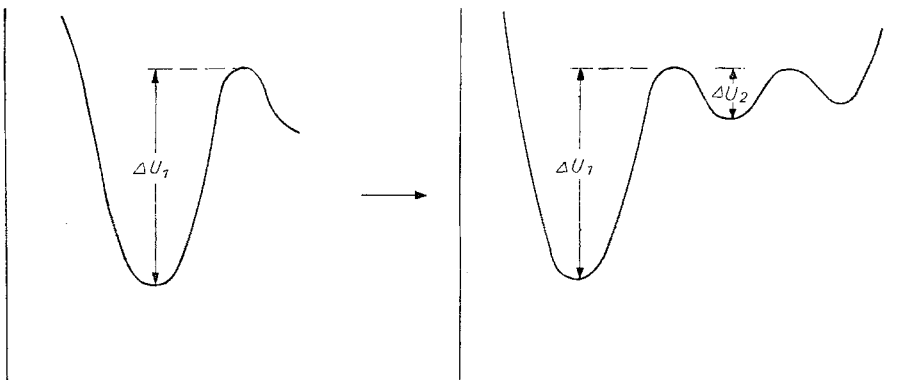


Abb. 4. Entstehung neuer Platzwechselmöglichkeiten im Transformationsgebiet

dt ein Überwiegen der Platzwechselzahl in einer Richtung um dz_i .

n_i Teilchen sind den betrachteten Potentialmulden ΔU_i , d. h. der Relaxationszeit τ_i , zugeordnet. Davon haben bis zur Zeit t nach Einschalten der Störung z_i Teilchen ihre Plätze gewechselt, und die Zahl der Teilchen $n_i/2$ in Störungsrichtung und auch $n_i/2$ andere entgegengesetzt dazu haben sich in $n_i/2 + z_i$ und $n_i/2 - z_i$ verwandelt. In der Zeit dt besteht $dt \cdot \nu/3$ mal die Chance für einen Platzwechsel in der betrachteten Richtung. Es gilt

$$dz_i = -dt \cdot \frac{\nu}{3} \left[\left(\frac{n_i}{2} + z_i \right) e^{-\frac{(\Delta U_i + \Delta A) \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} - \left(\frac{n_i}{2} - z_i \right) e^{-\frac{(\Delta U_i - \Delta A) \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right]. \quad [10]$$

Nach der Integration findet man:

$$\ln \left[\frac{n_i}{2} \left(e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} - e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right) + z_i \left(e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right) \right] = -\frac{t\nu}{3} e^{-\frac{\Delta U_i \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + C.$$

Auf Grund der Anfangsbedingung $z_i = 0$ für $t = 0$ errechnet sich die Integrationskonstante C :

$$C = \frac{\ln \frac{n_i}{2} \left(e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} - e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right)}{e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}.$$

Daraus folgt:

$$Z_i = \frac{\frac{n_i}{2} \left(e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} - e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)}{e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}.$$

Nach unendlich langer Zeit hat sich der stabile Endzustand eingestellt:

$$Z_i = \frac{n_i}{2} \frac{e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + \frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a} - e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}{e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}. \quad [11]$$

Die Relaxationszeit τ_i ist durch den Ausdruck

$$\tau_i = \frac{3 \cdot e^{-\frac{\Delta U_i \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}{\nu \left(e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} + e^{-\frac{\Delta A \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \right)} \approx \frac{3}{2\nu} e^{-\frac{\Delta U_i \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}} \quad [12]$$

gegeben.

Für eine Vielzahl der Relaxationszeiten, die wir den verschiedenartigsten Bindungsmechanismen, d. h. Potentialschwellen, zuordnen, gilt angenähert:

$$Z_{\text{gesamt}} = \sum_i Z_i = \sum_i \frac{n_i \cdot \Delta A \lambda}{4\pi a kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right).$$

ΔA wird als konstant, aber klein gegen kT vorausgesetzt, so daß eine Reihenentwicklung der Formel [11] möglich ist.

Die Differentialgleichung [10] läßt darüber hinaus die Abweichung von der Boltzmannstatistik, welche durch die Kopplung der Teilchen und die Energieübertragung durch Wärmewellen entsteht, deutlich erkennen. Bestehen für ein Teilchen die beiden möglichen Energieniveaus U_1 und U_2 , die über ein Potentialmaximum U_{max} unter Mithilfe langer Wärmewellen zu erreichen sind, so gilt im thermodynamischen Gleich-

gewicht für die Verweilzeiten t_1 und t_2 in den möglichen Lagen:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{W_{21}}{W_{12}}.$$

Dabei bedeuten W_{12} die Platzwechselwahrscheinlichkeit in Richtung $1 \rightarrow 2$ und W_{21} diejenige in Richtung $2 \rightarrow 1$. Man findet für $\lambda > 2\pi a$

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{e^{-\frac{(U_{\text{max}} - U_2) \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}{e^{-\frac{(U_{\text{max}} - U_1) \lambda}{kT} \frac{\lambda}{2\pi a}}}. \quad [13]$$

Das unterscheidet sich von der Boltzmannstatistik, welche

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{e^{-\frac{(U_{\text{max}} - U_2)}{kT}}}{e^{-\frac{(U_{\text{max}} - U_1)}{kT}}}$$

fordert.

Da $\frac{\lambda}{2\pi a} > 1$ vorausgesetzt wurde, entspricht das Gleichgewicht im gekoppelten Zustand einem Gleichgewicht, das bei tieferen Temperaturen für freie Teilchen gilt. Mit steigender Temperatur (Hervortreten des kurzwelligen optischen Spektrums der Wärmewellen) gilt die Gleichung $\lambda > 2\pi a$ nicht mehr, so daß dann die Boltzmannstatistik für freie Teilchen uneingeschränkt anzuwenden ist.

Zusammenfassung

Unter der Annahme, daß durch das Zusammenwirken von Haupt- und Nebenvalenzbindungskräften für

die Moleküle bzw. Molekülteile mehr oder weniger wahrscheinliche Lagen existieren, deren Verteilung sich beim Einwirken einer Volumen- oder Massenkraft ändert, werden Platzwechsel als Ursachen für alle Verformungen, für Fließen und Relaxation diskutiert. Wegen der Kopplung der Teilchen sind Wärmewellen als Träger der Wärmebewegung aufzufassen. Durch Zusammenwirken vieler Wärmewellen entsteht eine Gaußverteilung der Schwingungsamplituden und wegen der quadratischen Abhängigkeit der Energie von der Amplitude wieder eine Boltzmannverteilung der Gesamtenergie der Schwingung. Da unter Einschluß einer Phasenverschiebung zwischen kinetischer und potentieller Energie sich diese nur zu einem von der Wellenlänge und dem Teilchenabstand abhängigen Betrag von Teilchen zu Teilchen ändert, steht nur ein Bruchteil der Schwingungsenergie zur Verfügung. Das gibt verkleinerte Aktivierungsenergien. Mit steigender Temperatur bilden sich weitere Platzwechsellmöglichkeiten, auch treten kürzere Wärmewellen häufiger auf. Für die Relaxationszeiten gilt eine ähnliche Formel wie für die

Zähigkeit. Durch die Kopplung ist das thermodynamische Gleichgewicht mit demjenigen, das bei freien Teilchen bei tieferer Temperatur realisiert wird, zu vergleichen.

Schrifttum

- 1) Marcelin, Dissertation (Paris 1914).
- 2) Gladstone, S. K., Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (New York 1941).
- 3) Eyring, H., *Chem. Phys.* **4**, 283 (1936), *Physic. Rev.* **39**, 746 (1932).
- 4) Prandtl, L., *Z. ang. Math. u. Mech.* **8**, 85 (1928).
- 5) Kubat, J., *Kolloid-Z.* **134**, H. 2/3 (1953).
- 6) Holzmüller, W., *Phys. Z.* **41**, 499 (1940).
- 7) Holzmüller, W., *Z. f. physik. Chem.* **202**, 440 (1954).
- 8) Holzmüller, W., ebendort **203**, 163 (1954).
- 9) Rost, U., *Kolloid-Z.*, **142**, 132 (1955).
- 10) Oldekop, W., *Glastechn. Ber.* **30**, H. 1, 8 (1957).
- 11) Müller, F. H., *Kolloid-Z.* **134**, H. 2/3 (1953).
- 12) Jäckel, K., *Kolloid-Z.* **137**, 130 (1954).

Aus dem Zoologischen Universitäts-Institut Gießen

Polarisationsoptik von Reiß-Streifen aus Suprotherm

Von W. J. Schmidt

Mit 4 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 14. August 1957)

Man macht mit der Schere am Rande eines Suprothermfilm (W. J. Schmidt 1955) zwei kurze Schnitte (1,5 bis 2 cm lang) im Abstand von etwa 1 cm, parallel zueinander und zugleich zur feinen Streifung des Materials, welche die Streuachse angibt. Erfasst man nun (Abb. 1) mit einer Hand den so begrenzten Streifen (*P*-Streifen im Sinne der Definition bei W. J. Schmidt 1955), mit der anderen den angrenzenden Film und zieht

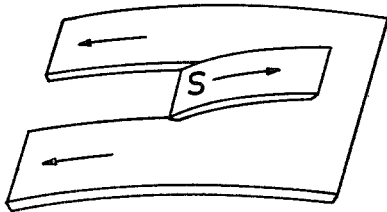


Abb. 1. Suprotherm-Film, Herstellung eines Reiß-Streifens (*S*) längs der Streuachse (s. Haupttext)

kräftig und rasch nach entgegengesetzten Richtungen, so erhält man einen 10 cm und mehr messenden Streifen, dessen Breite dem Abstand der beiden Scherenschnitte entspricht. Solche Streifen zeigen an beiden Reißkanten eine etwa 0,3 mm breite im Auflicht weißliche, im Durchlicht bräunliche Zone (Abb. 2a), verursacht durch Trübung, welche die Lockerung der Textur beim Kaltver-

strecken (W. J. Schmidt 1955) anzeigt. Der Reiß erfolgt längs der Streuachse.

Prüfung eines solchen Präparates — sei es in Luft oder nach Einschluß in Canada-balsam — mit dem Polarisationsmikroskop zeigt in seinem Mittelfeld die ursprüngliche Optik; d. h. der Streifen löscht nach der Länge (Streuachse) aus und verhält sich positiv in bezug auf diese Richtung. An den getriebenen Randzonen aber ist die Auslöschung schief geworden und die Doppelbrechung erheblich verstärkt. Man erkennt die geschilderten Umstände am besten, wenn der Streifen im allgemeinen auf Auslöschung gebracht, also mit seiner Länge parallel der Schwingungsrichtung von Polarisator oder Analysator gestellt wird; dann leuchten die Ränder, die sich annähernd in Diagonallage befinden, hell auf (Abb. 3b). Nach Einschalten einer Gipsplatte Rot I bietet die eine Randzone steigende, die andere aber sinkende Polarisationsfarbe dar.

Die näheren Befunde sind in Abb. 3 eingetragen, die einen Streifen im Zusammenhang mit seiner Nachbarschaft darstellt: Die wirksamen Indexellipsen am Rande des Streifens (*S*) erscheinen mit ihrer großen Achse um einen Winkel α gegen die Kante gedreht, der bei den untersuchten Proben zwischen 30 bis 40° liegt und im Einzelfalle mit bemerkenswerter Gleichmäßigkeit längs des Risses eingehalten wird. Die Drehung der Index-