

## DIELEKTRISK RELAXATION

- et forslag til en ny model  
bygget på væskernes  
viscoelastiske egenskaber.

Projektrapport:

Gert Kreinøe

Vejleder:

Niels Boye Olsen

## TEKSTER fra

# IMFUFA

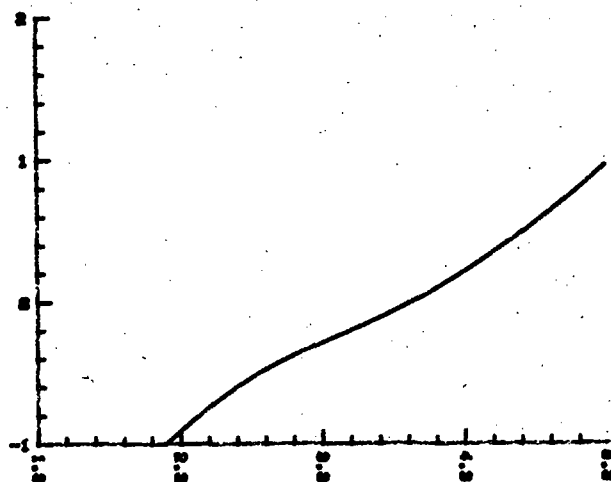
**ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER**  
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES  
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

- 
- 1/78 "TANKER OM EN PRAKSIS" - et matematikprojekt  
Anne Jensen, Marianne Kesselhahn, Lena Lindenskov og Nicolai Lomholt.  
Vejleder: Anders Madsen.
- 2/78 "OPTIMERING" - Menneskets forøgede beherskelsesmuligheder af natur og samfund.  
Projektrapport af Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen, Gørt Kreinø og  
Peter H. Lassen. Vejleder: Bernhelm Booss
- 3/78 "Opgavesamling", breddekursus i fysik.  
Lasse Rasmussen, Aage Bonde Kræmmer, Jens Højgaard Jensen.
- 4/78 "Tre essays" - om matematikundervisning, matematiklæreruddannelsen og  
videnskabsrindalismen.  
Mogens Niss.
- 5/78 "BIBLIOGRAFISK VEJLEDNING til studiet af DEN MODERNE FYSIKS HISTORIE"  
Helge Kragh.
- 6/78 "Nogle artikler og debatindlæg om - læreruddannelse og undervisning i fysik,  
og - de naturvidenskabelige fags situation efter studenteroprøret"  
Karin Beyer, Jens Højgaard Jensen, Bent C. Jørgensen.
- 7/78 "Matematikens forhold til samfundsøkonomien"  
B.V. Gnedenko.
- 8/78 "DYNAMIK OG DIAGRAMMER". Introduktion til energy-bond-graph formalismen.  
Peder Voetmann Christiansen.
- 9/78 "OM PRAKSIS' INDFLYDELSE PÅ MATEMATIKKENS UDVIKLING"  
Motiver til Kepler's: "Nova Stereometria Doliorum Vinariorum"  
Projektrapport af Lasse Rasmussen.  
Vejleder: Anders Madsen.
- 
- 10/79 "TERMODYNAMIK I GYMNASIET"  
Projektrapport af Jan Christensen og Jeanne Mortensen  
Vejledere: Karin Beyer og Peder Voetmann Christiansen.
- 11/79 "STATISTISKE MATERIALER"  
red. Jørgen Larsen.
- 12/79 "Lineære differentiaalligninger og differentiaalligningssystemer"  
Mogens Brun Heefelt.
- 13/79 "CAVENDISH'S FORSØG I GYMNASIET". Projektrapport af Gert Kreinø.  
Vejleder: Albert Chr. Paulsen.
- 14/79 "Books about Mathematics: History, Philosophy, Education, Models, System  
Theory, and Works of Reference etc. A Bibliography".  
Else Høyrup.
- 15/79 "STRUKTUREL STABILITET OG KATASTROFER i systemer i og udenfor  
termodynamisk ligevægt" Specialeopgave af Leif S. Striegler.  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.

Projektrapport til 3.modul i fysik: Specialet.

## DIELEKTRISK RELAXATION

- et forslag til en ny model bygget på væskernes viscoelastiske egenskaber.



Gert Kreinøe

Vejleder: Niels Boye Olsen

IMFUFA, Roskilde UniversitetsCenter, Marts 1980.

## INDHOLDSFORTEGNELSE.

INDLEDNING OG BAGGRUND.	s. 1
KAPITEL 1: DIELEKTRISK RELAXATION.	- 4
1.1 Polarisering af dipolære væsker i konstant elektrisk felt.	- 4
1.1.1 Debye's 1.teori for en væskes polarisation	- 5
1.1.2 Debye's 2.teori	- 11
1.1.3 Andre teorier: Forud- sætninger og resultater-	15
1.2 Relaxation.	- 19
1.2.1 Debye's 1.teori for Dielektrisk relaxation	- 21
1.2.2 Debye's 2. og 3. model	- 23
1.2.3 Diskussion af indgåen- de komponenter.	- 25
1.2.4 Nyere beskrivelser af Dielektrisk relaxation	- 32
KAPITEL 2: EN MODEL FOR DIELEKTRISK RELAXATION-	39
2.1 Introduktion til BEL-modellen	- 40
2.2 Et forslag til en model for Dielektrisk Relaxation.	- 57
KAPITEL 3: MÅLINGER, FITNING OG RESULTATER.	- 71
KAPITEL 4: DISKUSSION.	- 89
LITTERATURLISTE	- 94
BILAG 1: FITTEPROGRAM.	- 96

## INDLEDNING OG BAGGRUND.

Dette speciale er et led i et større projekt ved IMFUFA om visco-elastiske stoffers egenskaber. To af institutets lærere (Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen) har arbejdet med at opbygge modeller til beskrivelse af viscoelastiske stoffers egenskaber, og til dette arbejde er efterhånden blevet knyttet en række specialestuderende.

Det fælles teoretiske og metodiske udgangspunkt har været energibåndsteknikken og responsefunktionsteorien. (For en indføring se (P.V.Christiansen, 1978) og (P.V.Christiansen, 1979)). Det eksperimentelle arbejde har gået på at måle responsefunktionerne for forskellige viscoelastiske stoffer og derved fastlægge nogle for stofferne karakteristiske relaxationstider ved hjælp af forskellige eksperimentelle opstillinger. Således er der udført målinger med Mösbauer-udstyr og målinger af shear-stress og ledningsevne, samt foretaget termiske analyser. I Mösbauer-opstillingen måles dog en fluktuationsfunktion, men ved hjælp af fluktuations-dissipationsteoremet kan denne oversættes til en atomar responsefunktion.

Det fælles mål med disse undersøgelser har været at opstille (energibånds-)modeller til beskrivelse af væskernes egenskaber, og derved beskrive sammenhængen mellem væskernes makroskopiske og mikroskopiske egenskaber.

Dette mål søges nået ved beskæftigelse med tre forskellige responsefunktioner, svarende til tre forskellige forsøgsopstillinger. For det første undersøges væskernes viscoelastiske egenskaber ved at undersøge forholdet mellem stress og deformation i shear-forsøg, for det andet undersøges væskernes ledningsevne, altså forholdet mellem spænding og strøm, og for det tredje undersøges forholdet mellem kraft og

forskydning på atomart niveau ved hjælp af Mösbauer-effekten. (Vi har tidligere nævnt, at det kun er via fluktuations-dissipationsteoremet, at man kan få en responsefunktion frem af Mösbauer-målingerne).

Arbejdet har så gået på at samle og sammenholde resultater fra disse tre responseforsøg, for udfra det at opstille modeller for sammenhængene mellem væskernes mikroskopiske og makroskopiske egenskaber.

I dette speciale har der været tale om at undersøge dielektriske væsker (glycerol; 1,2 propandiol og 1,3 propandiol), væsker med molekyler med et fast dipolmoment (forhåbentlig). Når man ser på krybefunktionen (spændings input, forskydningsoutput) ved et ledningsevneforsøg for disse væsker, har den en mætningsværdi, svarende til at dipolerne kommer i termisk ligevægt med det elektriske felt.

Dielektrisk relaxation har været genstand for en lang række undersøgelser siden Debye tog problemet op i 1912. Det er derfor naturligt at gøre rede for nogle af de centrale teorier, der er opstillet for dielektrisk relaxation (kap.1.)

Allerede Debye mente, at der måtte være en snæver sammenhæng mellem væskernes viscoelastiske egenskaber og deres opførsel i et elektrisk felt. Dette førte til, at hans teori fra 1912 forklarede relaxationsprocessen ved hjælp af væskers viscositet. Hans model er imidlertid ikke i overensstemmelse med den eksisterende empiri, og det har ført til opstillingen af en række relaxationsudtryk, som fitter helt godt til målingerne, men som desværre har mistet den nære forbindelse til rheologien. Dette speciale indeholder et bud på, hvordan man kan sammenknytte dielektrisk og viscoelastisk relaxation.

Energibåndsteknikken og responsefunktionsteorien er anvendt gennem hele rapporten, dels til understøttelse af teksten og dels og især som redskab og indholdsbarer. Denne fremstilling er valgt først og fremmest fordi, energibåndsteknikken og responsefunktionsteorien simpelthen har dannet grundlaget for dette arbejde, men også for at reklamere lidt for de to teknikker, som sammen er overordentlig slagkraftige.

## KAPITEL I: DIELEKTRISK RELAXATION

Som nævnt ovenfor var Debye, den første, der beskæftigede sig med dielektrisk relaxation, og han opstillede tre modeller til at beskrive fænomenet. I det følgende vil jeg gengive Debyes teori fra 1912 (1.2), samt nogle af de elaborationer, der er gjort på den siden.

Der er selvfølgelig lavet flere modeller for den dielektriske relaxation, end der er kommet med i dette kapitel, men kapitlet tjener i første omgang også kun til at få en fornemmelse af, hvilke faktorer, der er væsentlige at få med i en model.

For at forstå forskellene i teorierne, er det nødvendigt, at se på de måder polarisationen beregnes i de enkelte teorier. Derfor gennemgås først de metoder der er anvendt til beregning af polarisationen (1.1), polarisationen forstået som grænsepolarisationen for store tider, når væskens dipoler er kommet i termisk ligevægt med det påtrykte felt.

Disse forskellige teorier giver så direkte anledning til udvidelser, som beskriver dielektrisk relaxation. Dette bliver gennemgået i andet afsnit af dette kapitel, i et sådant omfang, at der er grundlag for at diskutere, hvilke af væskens egenskaber man må have med i billedet for at beskrive dielektrisk relaxation.

### 1.1 Polarisation af dipolære væsker i konstant elektrisk felt.

Dette afsnit indeholder en gennemgang af nogle af de vigtigste teorier for væskers polarisation. En væskes polarisation afhænger af tiden, men i dette afsnit er vi kun interesseret i den asymptotiske opførsel af polarisationen for store tider. Vi vil alt-



så beskrive væskens polarisation, når de enkelte dipoler og væsken som helhed er i thermisk ligevægt med feltet.

Der er to principielt forskellige måder at anskue dette fænomen på. På den ene side opfattes det ydre felt som værende det væsentligste og det som giver det største kraftmoment på dipolerne, det betyder at dipolerne fluktuerer omkring en ligevægtsposition i det ydre felts retning (Debyes 1. teori: Den dipolære væske er gasagtig). På den anden side antages at det ydre felt kun har en lille korrigerende virkning på dipolernes retning og at lokalfelder givet ved dipolerne selv har langt større betydning (Debyes 2. teori: Den dipolære væske er faststofagtig). Mellem disse to yderpunkter er der så formuleret forskellige mellemformer. Her diskuteres kort forudsætningerne for Onsagers og Kirkwoods teorier.

#### 1.1.1 Debye's 1. teori for en væskes polarisation.

For at beregne polarisationen gør Debye den forudsætning at feltet inde i væsken på den enkelte dipols plads er givet ved det såkaldte Lorentz-felt, bestående af det påtrykte felt og et polarisationsfelt, men uden noget lokalfelt. Dette udtrykkes ved at det resulterende felt på dipolens plads er givet ved:

$$E' = E + E_p$$

(hvor  $E$  er det ydre felt og  $E_p$  er polarisationsfeltet.)

$E$  er givet simpelt ved

$$E = V/l$$

( $V$  er spændingen og  $l$  pladeafstanden)

idet vi forestiller os væsken placeret i en kondensator. For at beregne  $\bar{E}_p$  ser vi på en tænkt kugle omkring dipolen,  $\bar{p}$ , udenfor hvilken den dielektriske væske kan betragtes som kontinuert. Hvis vi fjerner

væsken inde i kuglen, kan vi nu beregne feltet på dipolens plads.

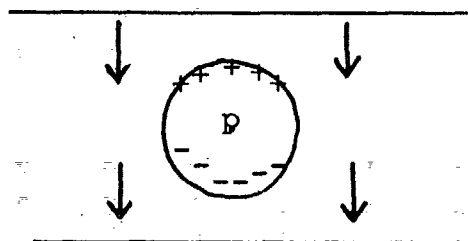


fig.1.

Ladningen på kanten af kuglen er bundet og ladningstætheden er derfor givet ved  $\vec{P} \cdot \vec{n}$  og ladningen på arealelementet  $dA$  ved:

$$\vec{P} \cdot \vec{n} dA = P \cos \theta dA \quad \text{hvor } P \text{ er polarisationen, } \vec{n} \text{ er en normalvektor til kuglen og } \theta \text{ er vinkelen mellem } \vec{P} \text{ og } \vec{n}. \text{ Denne ladning giver et bidrag til feltet i midten på:}$$

$d\vec{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P \cos \theta}{r^2} dA \vec{n}$  hvor  $r$  er radius i kuglen. Af symmetribetragtninger ses, at den eneste komponent, der ikke udlignes er komponenten parallel med  $E$ -feltet altså:

$$d\vec{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P \cos \theta}{r^2} dA \vec{n} \quad \text{hvor } r \text{ er radius i kuglen. Af symmetribetragtninger ses, at den eneste komponent, der ikke udlignes er komponenten parallel med } E\text{-feltet altså:}$$

$dE_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} dA$  og dermed

$$dE_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} dA$$

og dermed

$$\vec{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} dA \quad \left| \frac{\vec{E}}{E} \right|$$

sættes  $dA = 2\pi r \sin \theta r d\theta$ , (svarende til en inddeling af kuglen i ringe), fås:

$$E_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}$$

Dette giver, da

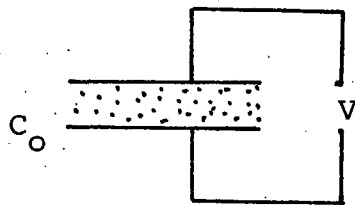
$$P = (\epsilon - \epsilon_0) E \quad (\epsilon \text{ er permittiviteten})$$

$$E_p = \frac{P}{3\epsilon_0} = (\epsilon_r - 1) \frac{E}{3} \quad (\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0})$$

Vi har altså (forudsat at bidraget til feltet fra den udskårne kugle er 0)

$$E' = E + \epsilon_r \frac{E}{3} - \frac{E}{3} = (2 + \epsilon_r) \frac{E}{3}$$

Det vi søger at modellere for, er en væske mellem to plader (fig.1.1.2) hvor polarisationen er i thermisk ligevægt med det påtrykte E-felt.



( $C_0$  er kondensatorens kapacitet)

fig.2.

Da

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 E + (\epsilon - \epsilon_0) E = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E$$

(D er den dielektriske forskydning og  $\chi$  er den elektriske susceptibilitet)

ses det at væsken i fig.1.1.2 kan opfattes som en kondensator (henholdsvis O-lager) med kapacitet

$$C_v = \chi C_0$$

altså

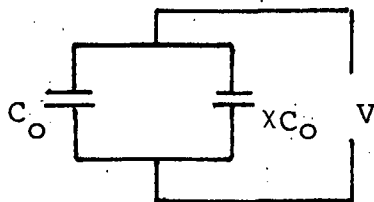
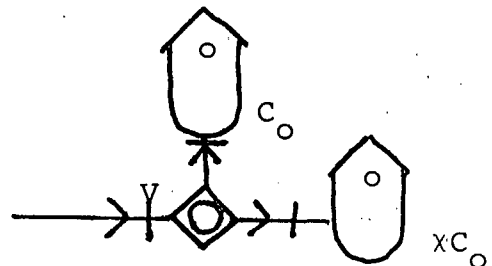


fig.3.



I fig. 1.1.3 har vi indført energibandsbeskrivelsen af systemet, det vil vi gøre i det følgende for at have dette redskab ved hånden til modelopbygningen i kapitel 2.2.

For at beregne  $\chi$  går vi over polarisationen,  $P$ . Bidraget til  $\bar{P}$  i  $E$ -feltets retning fra den elektriske dipol,  $\bar{p}$ , er givet ved  $p \cos\theta$ , hvor  $p = |\bar{p}|$  og  $\theta$  er vinkelen mellem  $\bar{p}$  og  $\bar{E}'$ . Antager vi nu at der ikke er feed-back fra  $\bar{P}$  til  $\bar{E}'$  (altså at systemet er i ligevægt, så der ikke sker spontan polarisation) er  $\bar{P}_E$  (polarisationen i  $E$ -feltets retning) givet ved:

$$P_E = n \langle p \cos\theta \rangle = n p \langle \cos\theta \rangle$$
, hvor  $n$  er antallet af dipoler pr. rumfangsenhed. Da energien af en dipol er givet ved

$$U = - p E' \cos\theta$$

kan vi bestemme  $\langle \cos\theta \rangle$ , idet fordelingsfunktionen,  $f(\theta)$ , for  $\theta$ , jo er givet ved en Boltzmanns fordeling.

$$f(\theta) = \frac{2\pi \sin\theta e^{\frac{p E'}{k_b T} \cos\theta}}{\int_0^\pi 2\pi \sin\theta e^{\frac{p E'}{k_b T} \cos\theta} d\theta}$$

hvor faktoren  $\sin\theta$  kommer fra, at der er tale om en fordeling over rumvinkler og  $\sin\theta$  netop er vægten af en cirkelskive på kugleoverfladen. Middelværdien af  $\cos\theta$  bliver nu.

$$\langle \cos\theta \rangle = \int_0^\pi f(\theta) \cos\theta d\theta$$

som med  $x = \frac{p E'}{k_b T}$  bliver

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x) \quad (\text{Langevinfkt.})$$

Langevinfunktionen kan rækkeudvikles til

$$L(x) = \frac{1}{x} + \coth(x) = -\frac{1}{x} + \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} \dots$$

$$\approx \frac{x}{3} = \frac{p E'}{3k_B T}$$

altså

$$P_E = n p \frac{p E'}{3k_B T} = \frac{n p^2}{3k_B T} E'$$

og derved, da

$$E' = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$$

$$P = \frac{n p^2}{3k_B T} \frac{1}{(1 - \frac{n p^2}{9\epsilon_0 k_B T})} E$$

og vi får

$$C_V = \frac{n p^2}{3\epsilon_0 k_B T} \frac{1}{(1 - \frac{n p^2}{9\epsilon_0 k_B T})} C_0$$

indføres

$$T_C = \frac{n p^2}{9\epsilon_0 k_B}$$

fås

$$C_V = \frac{n p^2}{3\epsilon_0 k_B (T - T_C)} C_0$$

Vi får altså en spontan polarisation for temperaturer under  $T_C$ . Det skal allerede nævnes her, at en sådan polarisationskatastrofe ikke hidtil er blevet observeret, hvilket også er et af de steder kritikken har sat ind overfor teorien.

Vi har følgende billede både set elektrisk og med energibåndsteknikken:

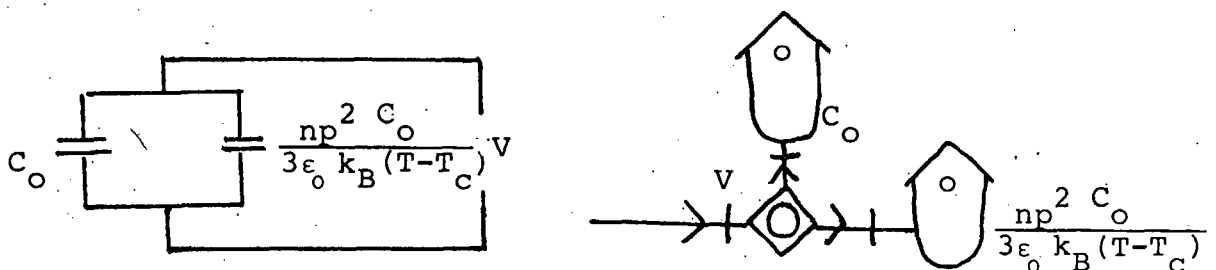


fig. 4.

Af energibåndsbeskrivelsen i fig.1.1.4 fremgår det, at vi har en kausal konflikt (O-lageret har spændingsinput). Derudover er denne model i en eller anden forstand utilstrækkelig, da den ikke kan beskrive dipolerne relaxation ind mod denne ligevægtstilstand.

Her ser vi imidlertid kun på det relaxerede tilfælde, men det er også blevet udsat for kritik, dels den ovenfor nævnte udeblevne polarisationskatastrofe, som teorien forudsiger skal indtræffe ved temperaturen  $T_C$ , men også teoriens overensstemmelse med andre målinger har vist sig at være dårlige (Frenkel, 1955/46, s. 255f).

Der er især peget ved to forhold ved teorien, som giver anledning til de nævnte uoverensstemmelser med målingerne (Det andet punkt er naturligvis afledt af det første, men her behandles de hver for sig)

- I. Anvendelsen af Lorentz-feltet, som det resulterende elektriske felt.
- II. Der er ikke taget højde for eventuelle lokalfelter i væsken, d.v.s. bidraget fra den udskårne kugle.

Det er anvendelsen af Lorentz-feltet, som giver anledning til paradokset med polarisationskatastrofen, det har derfor været foreslået, at man simpelthen skulle anvende det ydre felt  $E$ , som det resulterende felt. Dette giver anledning til at polarisationen  $P$  i væsken bliver givet ved

$$P = \frac{n p^2}{3k_B T} E$$

og

$$C_V = \frac{n p^2}{3\epsilon_0 k_B T} C_0$$

Dette kan selvfølgelig kritiseres for, at der slet

ikke tages højde for interaktion mellem væskens molekyler, derfor har den anden del af kritikken gået på at beskrive det lokale felts indvirkning på polarisationen. Debye har selv været med i denne kritik, således er hans teori fra 1935 et radikalt brud med hans 1.teori, forstået på den måde, at i Debyes 2. teori får lokalfeltet en meget central placering.

### 1.1.2. Debye's 2.teori.

Debye's 2.teori er regnemæssigt temmelig voldsom, men man kan ved forholdsvis simple betragtninger få essensen af teorien frem. På grundlag af sin første teoris mangler sluttede Debye, at der i væsken måtte være en vis lokal orden, også når der ikke var noget ydre felt på væsken. Denne lokale orden måtte give anledning til et lokalt felt,  $F$ , givet ved dipolerne. Hvis den lokale orden består i et kubisk gitter, eller hvis der ikke er nogen lokal orden kan det vises at  $F$  er 0. Men en vis orden vil give anledning til et lokalfelt.

Disse felter må, ifølge Debye, være af størrelsesordenen

$$\frac{p}{\epsilon_0 r^3}$$

hvor  $p$  er dipolmomentet og  $r$  afstanden mellem to nabodipoler.

For vand er  $p=6,2 \cdot 10^{-30}$  Cm og  $r \approx 2 \cdot 10^{-10}$  m, hvilket giver at

$F = \frac{p}{\epsilon_0 r^3}$  bliver af størrelsesordenen  $10^{11}$  V/m eller  $p \cdot F, 5 \cdot 10^{-19}$  J og da  $k_B T$  ved stuetemperatur er af størrelsesordenen  $5 \cdot 10^{-21}$  J, ser vi at  $pF \gg k_B T$ , antages endvidere at  $k_B T \gg p E_e$ , hvor  $E_e$  er Lorentz-feltet

$$E_e = E + \frac{p}{3\epsilon_0}$$

har vi forudsætningerne for følgende beregning af

polarisationen,  $P$ .

Den enkelte dipol i væsken påvirkes altså af 2 kraftmomenter, et givet ved det lokale felt  $F$  og et givet ved  $E_e$ . Der udover fluktuerer dipolen om en ligevægtsstilling med fluktuationer, der skyldes  $k_B T$ . Men lad os først antage, at dipolerne er rettet efter det resulterende felt

$$F' = F + E_e$$

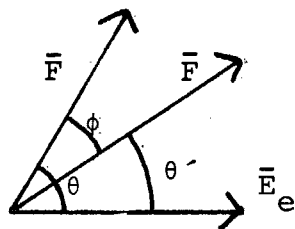


fig.5

Bruges betegnelserne fra 1.1.5 fås, idet kraftmomentet fra  $F$  er lig kraftmomentet fra  $E_e$

$$E_e \sin \theta' = F \sin \phi$$

som giver

$$\sin \phi = \frac{E_e}{F} \sin \theta' \approx \frac{E_e}{F} \sin \theta$$

hvor den sidste lighed skyldes at  $pF \gg pE_e$  og dermed at  $\theta' \approx \theta$

Da

$$\cos \theta' = \cos(\theta - \phi) = \cos \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi$$

fås

$$\cos \theta' = \cos \theta + \frac{E_e}{F} \sin^2 \theta \quad (\text{her er } \cos \phi \approx 1)$$

Nu er polarisationen givet ved

$$P = n \langle p \cos \theta' \rangle$$

idet  $p \cos \theta'$  er dipolmomentets komponent i  $E$ -feltets retning, altså

$$P = n p \langle \cos \theta' \rangle$$

$$= n p (\langle \cos \theta \rangle + \langle \frac{E_e}{F} \sin^2 \theta \rangle)$$



Hvis alle retninger af  $F$  i forhold til  $E_e$  regnes lige sandsynlige fås, idet  $\langle \cos\theta \rangle = 0$  og  $\langle \sin^2\theta \rangle = 2/3$ .

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} E_e$$

I dette udtryk er der dog ikke taget højde for de thermiske oscillationer omkring ligevægtsstillingen.

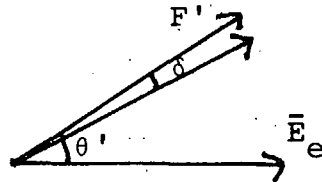


fig. 6

Bruges betegnelserne fra før og fra fig. 1.1.6 fås dipolmomentet af dipolen i retning af  $E_e$  til

$$p \cos(\theta' - \delta)$$

og for at finde polarisationen  $P$ , skal vi nu midle over denne størrelse

$$\begin{aligned} P &= n \langle p \cos(\theta' - \delta) \rangle \\ &= n p \langle \cos\theta' \cos\delta + \sin\theta' \sin\delta \rangle \end{aligned}$$

og her går  $\langle \sin\theta' \sin\delta \rangle$  ud:

$$P \approx n p \langle \cos\theta' \cos\delta \rangle \approx n p \langle \cos\theta' \rangle \langle \cos\delta \rangle$$

da  $\theta'$  og  $\delta$  er uafhængige, da endvidere vi for små  $\delta$ -vinkler har:

$$\langle \cos\delta \rangle \approx 1 - \frac{1}{2} \delta^2$$

og da dipolens potentielle energi er givet ved

$$p F' (1 - \cos\delta) \approx \frac{1}{2} \delta^2 p F' \approx \frac{1}{2} \delta^2 p F = \frac{1}{2} k_B T$$

fås

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \left(1 - \frac{k_B T}{2pF}\right) E_e$$

Debye har selv regnet problemet mere nøjagtigt igennem og har fået

$$P = \frac{n p^2}{3k_B T} E_e \left(1 - L^2 \left(\frac{p F}{k_B T}\right)\right)$$

for polarisationen. Det ses at dette udtryk bliver identisk med det ovenstående, hvis Langevinfunktionen udvikles. Da  $pF/k_B T \gg 1$  fås

$$L\left(\frac{p F}{k_B T}\right) = \left(1 - \frac{k_B T}{p F}\right)$$

og dermed

$$\begin{aligned} P &= \frac{n p^2}{3k_B T} E_e \left(1 - \left(1 + \frac{k_B T^2}{p^2 F^2} - 2 \frac{k_B T}{p F}\right)\right) \\ &= \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \left(1 - \frac{k_B T}{2pF}\right) E_e \end{aligned}$$

som ses at være identisk med det ovennævnte resultat.

For lige at samle op har vi altså, at væsken kan opfattes, som en parallelkopling af to kondensatorer,  $C_o$  og en polarisationskondensator

$$C_v = \frac{2}{3} \frac{n p}{\epsilon_o F} \left(1 - \frac{k_B T}{2pF}\right) C_o$$

altså

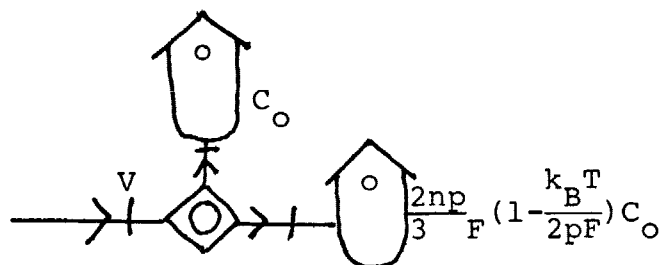
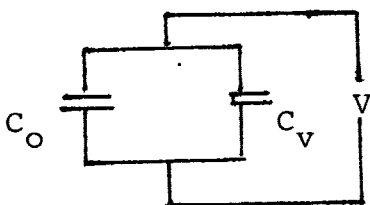


fig.7

Denne Debye's 2.teori har selvfølgelig også været udsat for kritik af anvendelsen af Lorentz-feltet,  $E_e$ , men i denne teori giver anvendelsen af Lorentz-feltet dog ikke anledning til nogen polarisationskatastrofe, da den til Curie temperaturen svarende kritiske temperatur bliver negativ. Men teorien har en meget dårlig overensstemmelse med empirien.

Som alternativ til Debye's teorier har Onsager, Kirkwood og andre lavet mere præcise teorier, som tager højde for de lokale felter uden at anvende Lorentz-udtrykket. For fuldstændighedens skyld vil disse teorier kort blive introduceret i næste afsnit.

### 1.1.3. Andre teorier: Forudsætninger og resultater.

Allerede i 1936 kritiserede Onsager anvendelsen af Lorentzfeltet til beregning af feltet på dipolens plads (det effektive felt).

I Onsagers teori bruges i stedet for Lorentz-feltet, et felt bestående af to komponenter.

$$\bar{E}_{On} = \bar{G} + \bar{R}$$

Hvor  $G$  er det felt, der ville være i en sphærisk cavititet på dipolens plads, hvis dipolen blev fjernet, under forudsætning af, at polarisationen og det elektriske felt ikke ville ændre sig langt fra den fjernede dipol.

$R$  eller reaktionsfeltet, er det felt, som er givet ved den ekstra polarisation af den omgivende væske, som forårsages af dipolens genplacering i caviteten.

Ved at behandle dipolen som om den var punktformig og omgivet af en kugle (caviteten) ved permittivitet  $\epsilon_0$ , og den omgivende væske, som et kontinuert medium

med permittivitet,  $\epsilon$ , kan R og G beregnes (fra Laplaces ligning med passende randbetingelser (se (Frenkel, 1952/46, s. 262ff) og/eller (Hill et al. 1969, s. 18ff)), og udtrykkes ved det påtrykte felt, E. Man får et total felt givet ved

$$\bar{E}_{\text{On}} = \frac{3 \epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \bar{E} + \frac{2(\epsilon_r - 1)}{4\pi\epsilon_0(2\epsilon_r + 1)} \frac{\bar{p}}{r^3}$$

hvor r er radius i caviteten, og de andre betegnelser, er de samme som i tidligere afsnit.

Da  $\bar{R}$  altid har samme retning som dipolen  $\bar{p}$ , vil  $\bar{R}$  ikke påvirke dipolen med et kraftmoment og altså ikke være med til at polarisere væsken (forudsat at dipolens moment er konstant), altså er det effektive felt, som polariserer væsken givet ved G, og man får

$$P = \frac{\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \frac{np^2}{k_B T} E$$

og da det per definition gælder at

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E$$

kan P bestemmes.

Onsager fører diskussionen videre for væsker, hvor p ikke er konstant, men her vil vi forudsætte, at for de væsker, vi her vil beskæftige os med, er det ovennævnte udtryk, der er interessant.

Onsagers teori kommer ud over problemerne med polarisationskatastrofen, desværre er overensstemmelsen med målinger ikke særlig god for mange væsker med fast dipolmoment.

Senere er Onsagers teori blevet udbygget og den elektriske polarisation er blevet beregnet ved statistiske metoder af Kirkwood (1935), Fröhlich (1949) og Cole (1957). For væsker med faste dipolmomenter er de tre resultater i det væsentlige ens, så vi vil nøjes med kort at diskutere Kirkwoods teori.

Kirkwood erstatter i sin beregning Onsagers kugle omkring det enkelte molekyle, med en kugle, der netop er så stor, at væsken udenfor kan regnes som homogen og så stor, at al lokal orden er indeholdt i kuglen. Kirkwood indfører et effektivt dipolmoment, som momentet af den indre kugle og kan så beregne polarisationen af hele væsken udtrykt ved det effektive dipolmoment. Der er imidlertid en simpel sammenhæng mellem det effektive dipolmoment,  $\ddot{p}$ , og den enkelte dipols moment,  $p$ , idet

$$\ddot{p} = g p$$

hvor  $g$  er en materiale konstant, der indeholder information om den lokale orden. Det er på dette grundlag Kirkwood opstiller sit udtryk for permittiviteten ( $\epsilon_r$  måles for en kugle i et homogent elektrisk felt)

$$\frac{(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)}{3 \epsilon_r} = \frac{n g p^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$$

De foregående afsnit om Debye's 1. og 2. teori og dette om Onsagers og Kirkwoods teorier giver ikke umiddelbart noget svar på, hvordan vi præcis skal beskrive polarisationen af en væske i et konstant elektrisk felt. Men til det videre arbejde kan vi stille os tilfredse med, at der i beskrivelsen må tages højde for en temperaturafhængig polarisationskapacitet, som enten er givet ved temperaturen alene (Debye 1.) eller ved temperaturen og størrelsen af et lokalt felt (Debye 2.) eller måske begge dele i en eller an-

den kombination. Derudover må vi konstatere, at der ligger et problem i valget af det effektive felt, som ikke er helt klarlagt.

Vi vil imidlertid koncentrere os om den dynamik, som fører væsken over i mætningstilstanden og ikke størrelsen af, hvad vi kan kalde, polarisationskondensatoren. Det følgende bud (2.2) på den dielektriske relaxation søger dels at medtage de viskøse træk i Debye's 1. teori og de elastiske i den 2. teori.

I næste afsnit vil vi se på nogle af de udbygninger, der er lavet af Debye's teorier for at beskrive relaxationsprocessen.

## 1.2. Relaxation.

I afsnit 1.1 behandlede vi polarisationen i et konstant felt, og dette vil vi nu udvide til at se på, hvordan væsken opfører sig i et varierende elektrisk felt. Vi vil se på to typer forsøg (som forøvrigt principielt giver den samme information), nemlig et, hvor det ydre elektriske felt varierer som en step-funktion, eller sagt anderledes, spændingen  $V$  over kondensatoren med væsken er givet ved:

$$V(t) = V_0 E(t) \quad , E(t) \text{ er Heaviside-funktionen.}$$

og et hvor feltet svinger, eller

$$V(\omega) = V_0 e^{-i\omega t}$$

Lad os først se på det response, vi får ud i tidsbilledet, idet vi vil se på forskydningen (ladningen)  $q(t)$ . Vi ser altså på krybefunktionen (se P.V. Christiansen, 1978, s.110)  $J(t)$  for ledningsevne målingen af den dipolære væske.

Forsøget går som følger. For tider  $t < 0$  har vi ingen spænding over væsken i kondensatoren (se fig.1.2.1)

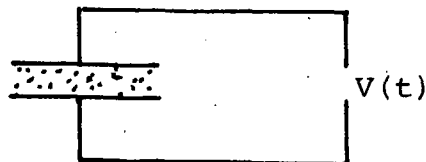


fig.1.

Hvor efter vi til tiden  $t=0$  tænder for spændingen, så den har den konstante værdi  $V_0$ . Responset er så forskydningen (målt som integralet af strømmen).

I følge diskussionerne i 1.1 vil krybefunktionen  $J(t)$  for store  $t$  være en konstant, svarende til, at der

er indtrådt ligevægt, systemet vil altså i denne grænse opføre sig som en kondensator (eller snarere som to parallelkoblede kondensatorer).

Men denne mætning sker først efter en hvis relaxationsproces, som kvalitativt (på et oscilloscop) tager sig ud, som det ses af fig.1.2.2, hvor også admittansen,  $Y(t)$ , er gengivet.

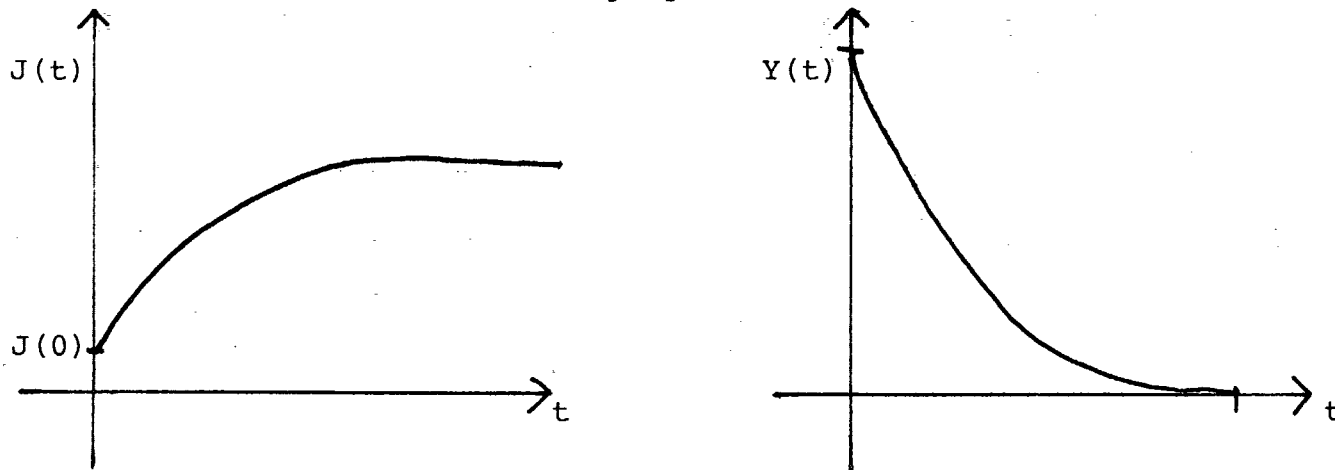


fig.2.

Man må altså konstatere, at der er tale om en relaxationsproces, altså at dipolerne ikke drejer hurtigt ind i deres nye ligevægtsposition, men at man derimod må forestille sig, at der er et 'element', der hæmmer bevægelsen.

Det er denne relaxation, som det følgende ønsker at beskrive. Vi ved allerede, at processen i fig.1.2.2 må være temperaturafhængig, idet mætningsniveauet,  $J_0$ , som vi har set i afsnit 1.1 er temperaturafhængigt, enten vi nu bruger Debye's 1. eller 2. teori.

Men derudover gælder det, at også  $J(0)$ , altså 'springet' til at begynde med, er temperaturafhængigt. Faktisk er det sådan, at det billede, der gengives i fig.1.2.2 kun kan ses i et temmelig afgrænset temperaturinterval omkring glastemperaturen,  $T_g$ . Dette kan skyldes at for temperaturer  $T \ll T_g$  er relaxationstiderne meget store i forhold til laborietiderne og for  $T \gg T_g$  bliver relaxationstiderne meget mindre.



(Derudover er relaxationsfænomenerne i det sidste tilfælde overlejet af at væsken bliver elektrisk ledende, så polarisationsfænomenerne ikke bliver synlige i responset.)

I det følgende afsnit vil forskellige teorier for denne relaxation blive gennemgået, så vi kan uddrage flere byggesten til den samlede model i kap.2.

I forbindelse med sin model fra 1912 for det statiske tilfælde, lavede Debye også en teori for polarisation af dipolære væsker i svingende elektriske felter. Da responset i frekvensbilledet ( $J(\omega)$ ) er sammenknyttet med responset i tidsbilledet ( $Y(t)$ ,  $J(t)$ ) via Laplaces transformationer (se P.V.Christiansen, 1979, s.60ff), er Debye's teori direkte oversættelig til et plot, som i fig.1.2.2. Denne teori blev udsat for den samme kritik, som Debye's teori for det statiske tilfælde, da den også giver anledning til en polarisationskatastrofe.

Debye udbyggede også sin anden statiske teori fra 1937 til at gælde svingende felter. Det er fra disse to teorier, vi vil udtrække de byggesten, der må være med i en beskrivelse af den dielektriske relaxation. Debye's 1. teori introduceres i afsnit 1.2.1, og Debye's 2. og 3. teori i 1.2.2., hvor efter 1.2.3. er en diskussion af, hvilke byggesten, man må have med i en model over dielektrisk relaxation.

Som afslutning på kapitlet gives en kort introduktion til de moderne teorier og empiriske udtryk, der er udviklet til at beskrive relaxationsprocessen.

#### 1.2.1. Debye's 1.model for dielektrisk relaxation.

Debye går i sin 1. model ud fra, at den eneste pro-

ces, der er ansvarlig for, at dipolen ikke straks stiller sig i thermisk ligevægt med feltet, er et friktionskraftmoment, forårsaget af de andre molekyler i væsken, som modvirker rotationen med et kraftmoment, der er propertional med vinkelhastigheden.

Antages det nu, at molekylerne er kugleformede (med radius  $r$ ) og væsken har viscositeten  $\eta$  er friktionskraftmomentet givet ved (her bruges Stokes lov)

$$M = 8\pi r^3 \eta \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d\theta}{dt} \quad (\frac{d\theta}{dt} \text{ er vinkelhastig-$$

heden,  $\beta'$  er bevægelsesmodstanden.)

Antages nu at dipolernes bevægelse kan beskrives ved en to-dimensional diffusionsproces (på en kugleoverflade) med det påtrykte potential:

$$U = - p E_e \cos\theta$$

kan vi opstille den generaliserede diffusionsligning

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f + \text{div}(\beta f \nabla U)$$

Her er  $f$  fordelingsfunktionen af dipoler, som kun er en funktion af vinkelen mellem dipolens retning og feltet, altså  $f(\theta)$ , og  $D$  er en diffusionskonstant.

Laver vi nu det tænkte forsøg, hvor vi giver dipolen et konstant kraftmoment som input, kan vi bestemme diffusionskonstanten  $D$  udfra Einsteinrelationen. (P. V.Christiansen, 1979, s.222f)

$$D = k_B T \beta$$

Den generaliserede diffusionsligning ovenfor løses nu med

$$E_e = E_e^0 e^{-i\omega t}$$

og fordelingsfunktionen bliver givet ved (se N.E.Hill et al., 1969, s.62)

$$f(\theta) = \text{konstant} \left( 1 + \frac{1}{(1-i\omega\tau_D)} \frac{pE_e \cos\theta}{k_B T} \right)$$

hvor

$$\tau_D = \frac{1}{2\beta k_B T} = \frac{1}{2D}$$

og da

$$P = n \langle p \cos\theta \rangle$$

kan P nu findes ved midling over dipolmomentet i retning af feltet med fordelingsfunktionen  $f(\theta)$ .

$$P = \frac{n p^2}{3k_B T} \frac{1}{(1-i\omega\tau_D)} E_e^0 e^{-i\omega t}$$

Sammenlignes dette med krybefunktionen for Voigtelementet (Harrison, 1976, s.45)

$$J_V(\omega) = J_r \frac{1}{(1-i\omega\tau_r)}$$

ses det at Debyes 1. model er synonym med en model, der siger at den dipolære væske kan opfattes som et Voigt-element.

### 1.2.2. Debye's 2. og 3. model.

I Debye's 2. og 3. model for relaxationsprocessen opfattes dipolen som en harmonisk oscilator (i den 3. model dog med et lækled), der sidder og udfører tvungne svingninger omkring sin ligevægtsposition (i retning af lokalfeltet  $F$  (se 1.1.2)). Under samme forudsætning som i kapitel 1.1.2, altså at  $pF \gg k_B T$ , får vi følgende bevægelsesligning, når det varierende felt  $E_e$  påtrykkes.

$$I \frac{d^2\phi}{dt^2} = -p F \sin\phi + p E_e \cos\theta$$

hvor  $I$  er dipolens inertimoment,  $p$  dens dipolmoment,  $\phi$  udslagsvinkelen fra lokalfeltet  $F$  og  $\theta$  vinkelen mellem  $F$  og  $E_e$ . Idet vi antager at  $\phi$  er lille fås

$$I \frac{d^2 \phi}{dt^2} = -p F \phi + p E_e \cos \theta$$

Midler vi over samtlige  $\theta$  og bruger, at dipolmomentet i retning af  $E_e$  er givet ved

$$P_E = p \sin \phi \sin \theta \approx p \phi \sin \theta$$

Er  $n$  antallet af dipoler pr. rumfangsenhed fås:

$$\begin{aligned} n p \langle \sin \theta \rangle I \frac{d^2 \langle \phi \rangle}{dt^2} + n p \langle \sin \theta \rangle \langle \phi \rangle p F \\ = n p^2 E_e \langle \sin^2 \theta \rangle \end{aligned}$$

som giver

$$I \frac{d^2 P}{dt^2} + p F P = \frac{2}{3} n p^2 E_e \quad (\text{idet } \langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3})$$

som for  $E_e = E_e^0 e^{-i\omega t}$  giver

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \frac{1}{(1 - \omega^2 \frac{I}{pF})} E_e$$

hvor  $\omega_0 = \sqrt{\frac{pF}{I}}$  er frekvensen for frie svingninger af en harmonisk oscilator, men da  $\omega_0 \gg \omega$  har korrektionsleddet ingen betydning, så

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} E_e$$

Denne Debye's 2.teori forklarer altså på ingen måde relaxationsfænomenerne, polarisationen følger hele tiden med feltet. For at få egentlig relaxation ind i billedet, må man over den såkaldte 'støddæmpning', en gnidning,  $\mu$ , som er givet ved den gennem-

snitlige tid,  $\tau$ , der er mellem to ændringer af  $F$  retningen, forårsaget af stød, og inertimomentet  $I$

$$\mu = \frac{2 I}{\tau}$$

Indfører vi denne gnidning får vi bevægelsesligningen

$$I \frac{d^2 P}{dt^2} + p F P + \mu \frac{dP}{dt} = \frac{2}{3} n p^2 E_e$$

som giver

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \frac{1}{(1 - i\omega \frac{\mu}{pF})} E_e$$

Her er altså tale om en egentlig relaxationsproces, og vi ser igen, at der er tale om et Voigt-element.

Sammenligner vi relaxationsudtrykkene for Debye's 1. og 3. teori, ser vi altså, at de har samme matematiske form, men ser vi på relaxationstiderne  $\tau_D$  for den 1. teori og

$$\tau_3 = \frac{\mu}{p F} = \frac{2 I}{p F} \frac{1}{\tau}$$

fra den anden teori, ser man at relaxationstidernes temperaturafhængighed er forskellig.  $\tau_D$  formindskes med temperaturen, mens  $\tau_3$  vokser, idet  $\tau$  vil falde med temperaturen (større temperatur giver flere stød). Eksperimenter viser at relaxationstiden for væskers vedkommende formindskes med temperaturen, så Debye's 3. teori giver altså ikke en tilfredsstillende beskrivelse af de dipolære væskers opførsel.

### 1.2.3. Diskussion af indgående komponenter.

Som tidligere nævnt er Debye blevet kritiseret for at anvende Lorentz-feltet, som det effektive ydre felt på dipolens plads, og denne kritik gælder selvfølgelig også hans teorier for den dielektriske relaxation, hvor anvendelse af Lorentz-feltet synes end-

nu mere urimelig, idet han lader Lorentz-feltet svinge med det ydre felt til trods for, at han netop ønsker at beskrive en fasedrejning i responset, svarende til en fasedrejning af polarisationen.

Men bruger vi i stedet for Lorentz-feltet et andet effektivt felt, som ikke har Lorentz-feltets indbyggede modsætninger, kan vi alligevel bruge Debye's teorier, som et udgangspunkt for videre modelbygning. Vi har konstateret, at både Debye's 1. og 3. model svarer til et Voigt-element, selvfølgelig ikke med samme tolkning af det indgående lager og den indgående læk.

Ser vi først på Debye's 1. model har vi polarisationen givet ved

$$P = \frac{n p^2}{3k_B T} \frac{1}{(1-i\omega\tau_D)} E_e^0 e^{-i\omega t}$$

For at finde et element til beskrivelse af polarisationen, ser vi på ladningen på kondensatorpladerne med arealet A. Ladningen

$$Q = D A = (\epsilon_0 E + P) A$$

Her er D den dielektriske forskydning.

Den frekvensafhængige kapacitet af det samlede system, C, eller krybefunktionen  $J(\omega)$  bliver så:

$$\begin{aligned} J_1(\omega) = C &= \frac{Q}{V} = \frac{D A}{V} \quad (V \text{ er spændingen}) \\ &= \frac{(\epsilon_0 + \frac{n p^2}{3 k_B T (1-i\omega\tau_D)}) E A}{V} \\ &= C_0 + \frac{n p^2}{3 \epsilon_0 k_B T (1-i\omega\tau_D)} C_0 \end{aligned}$$

hvor  $C_0$  er den tomme kondensators kapacitet. Som det

ses har vi brugt det ydre påtrykte felt i stedet for Lorentz-feltet, dette vil også blive tilfældet fremover, hvor ikke andet specielt er nævnt. Relaxationstiden  $\tau_D$  er givet ved

$$\tau_D = \frac{(k\eta)}{2k_B T} = \left( \frac{n p^2 C_0}{3 \epsilon_0 k_B T} \right) \left( \frac{3 \epsilon_0 (k\eta)}{2 n p^2 C_0} \right) = \frac{A C_0}{T} \frac{B \eta}{C_0}$$

Vi har altså at sidste del af kapacitetsudtrykket svarer til et Voigt-element.

I energibåndstermer har vi at  $C_0$  svarer til et lager med kapacitet  $C_0$  og voigtelementet kan deles i et lager med kapacitet

$$C_{Vo} = \frac{A C_0}{T}$$

og en læk med modstanden

$$R = \frac{B \eta}{C_0}$$

og vi har

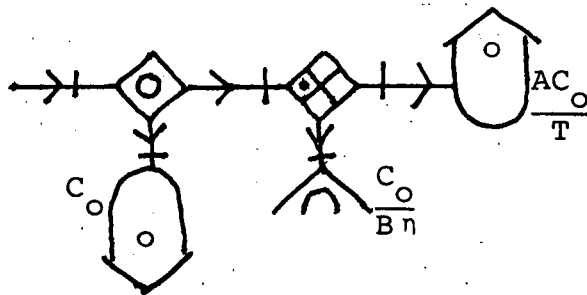


fig.1

som altså har responsfunktionen (krybefunktionen)

$$J_V(\omega) = C_0 + \frac{A C_0}{T} \frac{1}{(1 - i\omega \frac{A C_0 B \eta}{C_0 T})}$$

Det er nu let at få admittansfunktionen (som vi faktisk måler), idet

$$Y(\omega) = -i\omega J(\omega) \\ = -i\omega C_0 + \frac{A C_0}{T} \frac{-i\omega}{1-i\omega\tau_D}$$

Det skal lige nævnes, at vi endnu ikke har hele temperaturafhængigheden inde i billedet, idet viscositeten,  $\eta$ , jo er temperaturafhængig. Et ofte brugt bud på  $\eta$ 's temperaturafhængighed er

$$\eta = \eta_0 e^{U/k_B T}$$

og dermed

$$\tau_D = AB \eta_0 \frac{1}{T} e^{U/k_B T}$$

Går vi nu over til Debye's 3.teori, ser vi ved hjælp af samme argumenter som ovenfor, at modellen kan udtrykkes i en energibandsmodel. Vi har først polarisationen i det statiske tilfælde

$$P = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \left(1 - \frac{k_B T}{2pF}\right) E$$

Det skal her lige nævnes, at i denne teori giver anvendelsen af Lorentzfeltet ikke helt samme problemer, som i teorien fra 1912, idet man finder, at den til Curietemperaturen svarende kritiske temperatur bliver negativ.

Som vi så i sidste afsnit bruger Debye ikke korrektionen

$$\left(1 - \frac{k_B T}{2pF}\right)$$

i udtrykket for den frekvensafhængige polarisation, idet han angiver  $P(\omega)$  til

$$P(\omega) = \frac{2}{3} \frac{np}{F} \frac{1}{\left(1 - i\omega \frac{\mu}{pF}\right)} E e^{-i\omega t}$$



og ikke som en naturlig konsekvens af sine overvejelser

$$P(\omega) = \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \frac{(1 - \frac{k_B T}{2pF})}{(1 - i\omega\tau_3)} E e^{-i\omega t}$$

Udfra dette findes nemt krybefunktionen  $J_3(\omega)$ , som før

$$J_3(\omega) = C_0 + \frac{2}{3} \frac{n p}{F} \frac{(1 - \frac{k_B T}{2pF})}{(1 - i\omega\tau_3)} C_0$$

og vi har altså et Voigt-element, idet det bruges at

$$\begin{aligned} \tau_3 = \frac{\mu}{pF} &= \left( \frac{2 n p}{3 \epsilon_0 F} \frac{(1 - \frac{k_B T}{2pF})}{(1 - \frac{k_B T}{2pF})} \right) \left( \frac{3 \epsilon_0 \mu}{2 n p^2 (1 - \frac{k_B T}{2pF})} \right) \\ &= (c_1 - c_2 T) \left( \frac{\mu}{(d_1 - d_2 T)} \right) \end{aligned}$$

Opstiller vi igen en energibandsmodel får vi

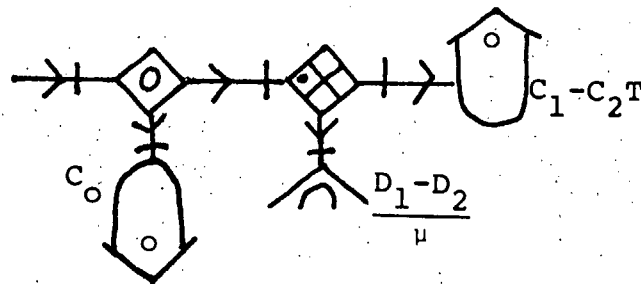


fig.2.

Den opstillede model giver ikke den egentlige temperaturafhængighed af relaxationsprocessen, idet korrektionsfaktoren

$$(1 - \frac{k_B T}{2pF})$$

går ud i udtrykket for  $\tau_3$ , derimod diskuterer Frenkel (Frenkel, 1955/46, s. 279) relaxationstidens temperaturafhængighed ved at se på  $\mu$ , som jo er givet ved

$$\mu = \frac{2 I}{\tau}$$

hvor  $\tau$  er middellevetiden af en F-retning. Det er klart, at  $\tau$  bliver mindre med temperaturen, hvorved  $\mu$  vokser. Er  $\tau$  givet ved

$$\tau = \tau_0 e^{U/k_B T}$$

fås

$$\tau_3 = \frac{2 I}{pF \tau_0} e^{-U/k_B T}$$

og  $\tau_3$  vokser altså med temperaturen, og som vi tidligere har nævnt er dette i uoverensstemmelse med faktiske målinger af relaxationstidens temperaturafhængighed. Til slut skriver vi admittansfunktionen op

$$Y_3(\omega) = -i\omega C_0 + (c_1 - c_2 T) \left( \tau_3 + \frac{1}{\omega} \right)^{-1}$$

Det, vi har søgt at finde frem til i dette afsnit, var i en vis forstand et byggesæt. Altså, vi ville prøve at se hvad det er for elementer, der kan indgå i en modelbygning for dielektrisk relaxation.

Ser vi først på Debye's 1. model, falder det i øjnene, at Debye har brugt to ting til sin model, først polarisationen, som giver anledning til et lager, der sørger for mætningen, altså, et lager, der angiver ligevægtssituationen mellem påtrykt felt og de termiske bevægelser af dipolen og dernæst en læk udtryk i det væsentlige ved væskens viscositet. I den tredje teori er det indgående lager et udtryk for væskens elastiske egenskaber, mens disse er dæmpet ved en stødgnidning.

Det er udfra det ovenstående nærliggende at antage, at der er en sammenhæng mellem den dielektriske væskes opførsel i et ledningsevneforsøg og væskens visco-elastiske egenskaber. Denne sammenhæng har længe været åbenbar, hvad der kan ses af Debye's forsøg på at beskrive den dielektriske relaxation og i 1942 udtrykte Frenkel det direkte:

"Af speciel interesse er de dielektriske polarisations- og lækfænomener i dipolære væsker i høj-frekvente svingende felter, thi disse fænomener afslører ikke alene ligevægtsegenskaberne af væskerne, men også deres kinetiske egenskaber, afhængig af den elektriske relaxationstid (i.e. den gennemsnitlige levetid af en konstant ligevægtsorientering af molekylerne). Elektriske svingninger med perioder mindre end relaxationstiden må påvirke væsken på samme måde som når molekylernes ligevægtsorienteringer ikke ændrer sig i fravær af et ydre felt; de elektriske kræfters virkning må i dette tilfælde reduceres til en ren elastisk effekt, bestående af små, næsten udæmpede, tvungne svingninger af molekylerne omkring deres ligevægtsorienteringer. Hvis, på den anden side, svingningstiden er stor sammenlignet med relaxationstiden, så må, for større molekyler, det elektriske felts påvirkning reduceres til en viskøs effekt, bestående af en gradvis forøgelse af graden af molekylernes orientering i feltets retning. Denne effekt kan blive betegnet som et orienterings- (eller angulært) "flow" af væske; det er helt parallelt til en væskemængdes sædvanlige viskøse flow under påvirkning af langsomt varierende shear stresses. (Frenkel, 1955/46, s. 253)

Disse sammenhænge er stadig ikke fuldstændig afklaret, men der arbejdes stadig på at forene de visco-elastiske egenskaber med den dielektriske relaxation (se f.eks. Harrison, 1976, kap. 6.5). I afsnit 1.2.4 vil vi kort introducere et par nyere forsøg på en beskrivelse af dielektrisk relaxation, og i det følgende kapitel (2.2) vil en model, der sammenknytter de visco-elastiske egenskaber med den dielektriske relaxation, blive introduceret.

#### 1.2.4. Nyere beskrivelser af dielektrisk relaxation.

I de tidligere kapitler har vi ikke holdt os til de traditionelle metoder til at angive den dielektriske relaxation, idet vi har brugt den generaliserede ledningsevne  $Y(\omega)$ , eller den elektriske krybefunktion  $J(\omega)$ . I litteraturen om emnet er det almindeligt at angive den komplekse relative permittivitet,  $\epsilon_r^*(\omega)$ . Desuden indføres  $\epsilon_{r0}$ , som den relative permittivitet for små frekvenser (eller konstant felt), og  $\epsilon_{r\infty}$ , som den relative permittivitet for store frekvenser. Ved at bruge definitionen på den relative permittivitet,

$$\epsilon_r^*(\omega) = \frac{C}{C_0}$$

hvor  $C$  er den effektive frekvensafhængige kapacitet for systemet kondensator og væske, og  $C_0$  er den tomme kondensators kapacitet, kan Debye's 1. teori omskrives til:

$$\epsilon_r^*(\omega) = 1 + \frac{(\epsilon_{r0} - 1)}{(1 - i\omega\tau_D)}$$

hvor

$$(\epsilon_{r0} - 1) = \frac{n p^2}{3\epsilon_0 k_B T}$$

eller da  $\epsilon_r(\infty) = \epsilon_{r\infty} = 1$

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_{r\infty} + \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})}{(1 - i\omega\tau_D)}$$

Dette sidste udtryk giver umiddelbart ikke nogen ny information, men da  $\epsilon_{r\infty}$  for mange stoffer er forskellig fra 1, bruges normalt denne form.  $\epsilon_{r\infty} \neq 1$  antages normalt at være forårsaget af inducerede dipolmomenter.

Måleresultater fremstilles ofte (d.v.s. næsten altid) i et såkaldt Cole-Cole diagram. Her afbildes imagindelen af  $\epsilon_r^*$ ,  $\epsilon_r''$ , som funktion af realdelen,  $\epsilon_r'$ . Debye's teori giver i dette plot en semicirkel (fig. 1.2.4.1), idet

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{r\infty} - \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_D^2}$$

$$\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2}$$

som netop er parameterfremstillingen af en cirkel.

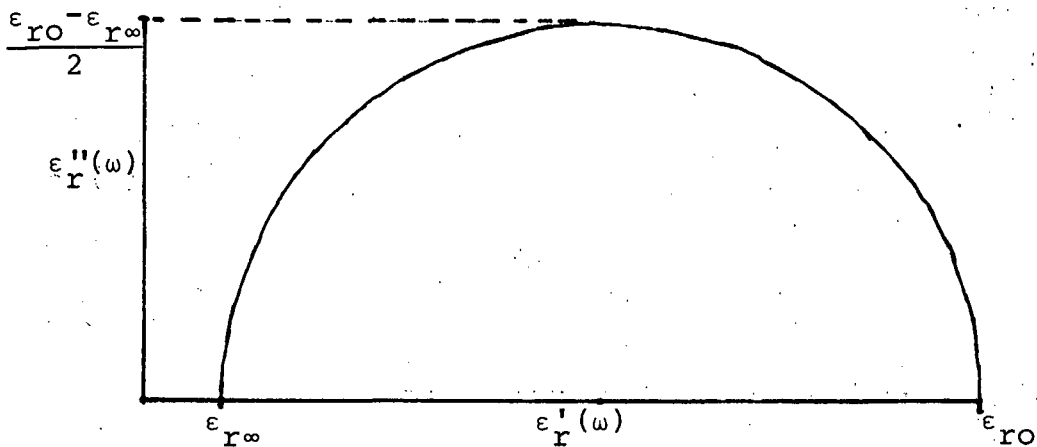


fig.1.

Imidlertid er Debye's teori, som vi tidligere har nævnt, ikke ganske i overensstemmelse med de faktiske målinger. Således er det maximale  $\epsilon_r''$  ofte mindre end Debye's teori forudsiger. For at indfange dette har K.S.Cole og R.H.Cole (Cole&Cole, 1949) foreslået følgende empiriske udtryk for den dielektriske relaxation.

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (-i\omega\tau_D)^\alpha} \quad 0 < \alpha \leq 1$$

der ligesom Debye's model giver en halvcirkel i Cole-Cole diagrammet, men for  $\alpha < 1$  er den maximale imaginære relative permittivitet,

$$\epsilon_{r\max}'' < \frac{1}{2}(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})$$

I fig.1.2.4.2 ses normerede Cole-Cole kurver tegnet ud for forskellige  $\alpha$ , idet det er normalt at præsentere dielektrisk relaxation som  $\epsilon_r'' / (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})$

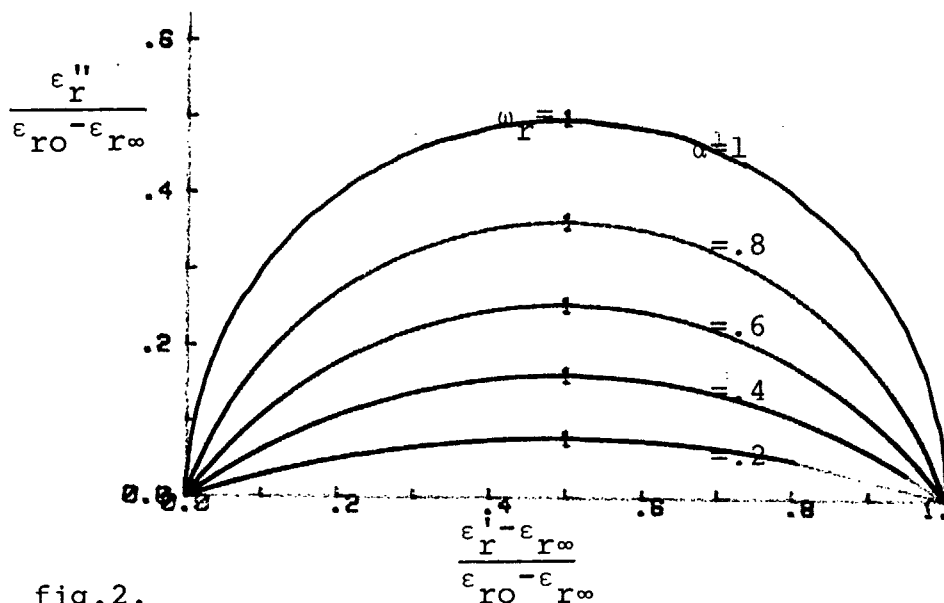


fig.2.

mod  $(\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}) / (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})$ . Som det ses svarer  $\alpha = 1$  til Debye's semicirkel. Flere væsker fitter fint til den af disse halvcirkler, men tyktflydende superkølede væsker afviger væsentligt fra halvcirkelformen, idet måleresultaterne i det normaliserede plot ligger på en "skæv" eller "vredet" bue. (fig.1.2.4.4)

D.W.Davidson og R.H.Cole har til beskrivelse af den vredne bue foreslået følgende empiriske udtryk.

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{(1 - i\omega\tau_D)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1$$

Fig. 1.2.4.3. viser Davidson-Cole buer i normaliseret plot, for forskellige værdier af  $\beta$ .

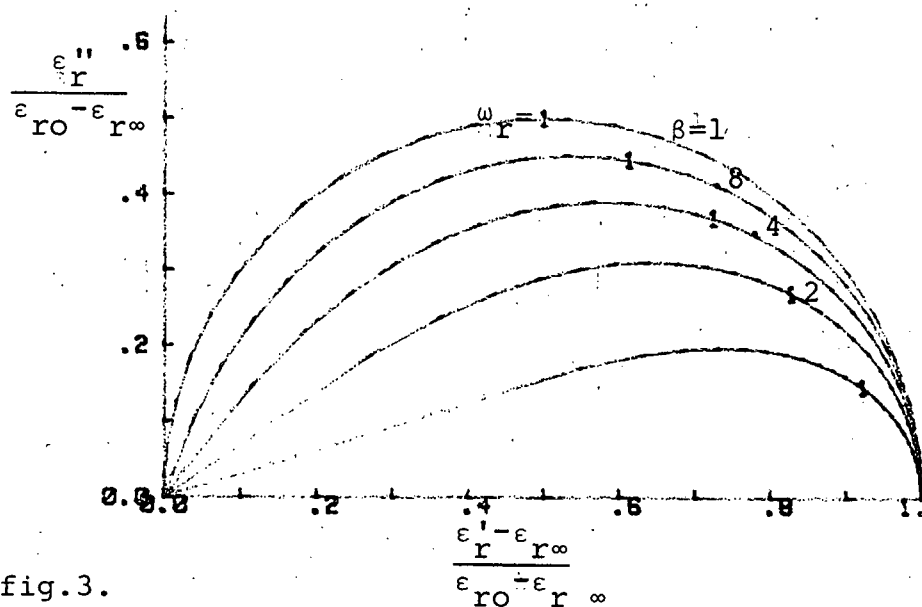


fig.3.

Davidson-Cole buen er den i dag mest anvendte, idet den giver meget fine fit til det empiriske materiale, men målinger foretaget ved frie øvelser på Københavns Universitet (G.K.Andreasen et al.,1975) giver dog en lille uoverensstemmelse for høje frekvenser. Davidson-Cole modellen forudsiger, at den vredne bue for store frekvenser lineær med hældning

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{d\epsilon_r''}{d\epsilon_r'} = \tan(\frac{1}{2}\pi\beta)$$

De ovennævnte målinger tyder dog på, at dette ikke gælder for meget høje frekvenser, idet hældningen her bliver mindre end forudset.

Denne "hale" på Davidson-Cole buen, kan også ses på måleresultater offentliggjort af Davidson og Cole, således som det fremgår af fig.1.2.4.4.

Cole-Cole og Davidson-Cole udtrykkene tolkes normalt, som en fordeling af Debye'ske relaxationsprocesser, med forskellige relaxationstider, som er fordelt hen-

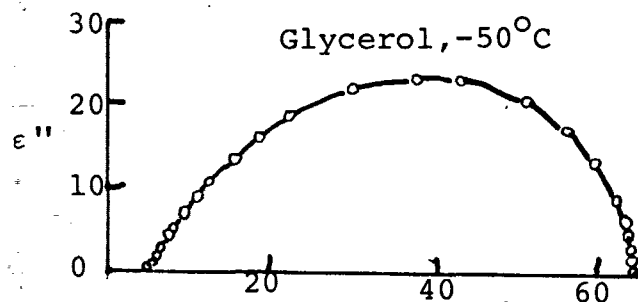


fig.4. (Hill et al., 1969, s. 55)

holdsvis symmetrisk og skævt.

Et af de væsentligste formål i denne rapport er at belyse sammenhængen mellem væskernes viscoelastiske egenskaber og den dielektriske relaxation, og som vi har set angiver Debye's 1. teori for relaxationen netop en sammenhæng mellem relaxationstiden for dielektriske forsøg  $\tau_D$  og væskens viscositet,  $\eta$ .

I de fænomenologiske udtryk, vi har set på i dette afsnit, indgår de viscoelastiske egenskaber ikke, men der foretages mange sammenligninger i litteraturen mellem målinger af de viscoelastiske responsefunktioner og den komplekse relative permittivitet.

Barlow, Erginsaw og Lamb (Barlow et al., 1967b) har således i den artikel, hvor de introducerer deres nye model for viscoelastisk relaxation, sammenlignet den komplekse shear modulus,  $G^*(\omega)$ , med  $\epsilon_r^*(\omega)$ . Således har de prøvet at fitte en Cole-Cole eller Davidson-Cole bue, altså

$$\left( \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}} \text{ mod } \frac{\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}}{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}} \right)$$

til et målt plot af  $G''/G_\infty$  (imaginærdelen af shear modulus divideret med  $G_\infty$ , shear modulus for høje frekvenser) mod  $G'/G_\infty$  ( $G'$  er realdelen af  $G^*$ ). Denne sammenligning fører til en konklusion om, at nok minder de viscoelastiske egenskaber om de dielektriske, men der er dog væsentlige forskelle. f.eks. er "Cole-



Cole"-buen for de viscoelastiske målinger "vredet" i den forkerte retning, så hverken Cole-Cole ligningen eller Davidson-Cole ligningen overbevisende kan fittes til resultaterne. (se fig.1.2.4.5)

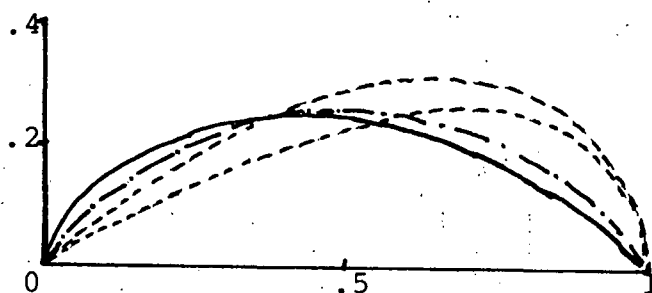


fig.5. (—) viscoelastisk response  
(-·-) Cole-Cole  $\alpha=.4$   
(---) Davidson-Cole  $\beta=.3$  og  $\beta=.4$

I dette kapitel har vi tidligere set, at den dielektriske relaxation har været beskrevet af en krybefunktion (spændingsinput, ladningsresponse), og det er netop ved sådan et forsøg, at permittiviteten bestemmes. Imidlertid har vi ikke direkte oversat krybefunktionen for en Newtonsk væske til den dielektriske relaxation, men derimod, med Debye, vist sammenhængen mellem den dielektriske relaxation og væskens viscositet.

Det er nu ikke overvejelser af denne type, der har ført til, at det er blevet almindeligt at sammenligne  $\epsilon_r^*$  og shearkrybefunktionen  $J(\omega)$ . Dette skyldes derimod snarere den formelle lighed mellem udtrykkenes form. (Harrison, 1976, s.174)

Det skal lige nævnes, at det ikke er selve krybefunktionen som sammenlignes med permittiviteten, men derimod det som betegnes som retardationsdelen af krybefunktionen, eller krybefunktionen for den viscoelastiske opførsel fratrukket et maxwell-element (o-lager og læk samlet med en o-samler). For en enkelt af de viscoelastiske modeller (Burgers model (Harrison, 1976, s.47)) får man netop et udtryk frem, der formelt minder om Debye's 1.model ved denne fremgangsmåde. Fremgangsmåden er imidlertid i fuldstændig uoverensstem-

melse med Debye's, idet han har søgt at indlejre de viscoelastiske egenskaber i en model for dielektrisk relaxation og altså aflede væskens dielektriske egenskaber af dens viscositet, og ikke omvendt.

Heller ikke sammenligningen af permittiviteten og krybefunktionens retardationsdel i det normaliserede plot (Cole-Cole diagrammer) giver imidlertid fuld overensstemmelse, selvom buerne nu er "vredet" den rigtige vej.

I det følgende kapitel er det søgt at forklare denne sammenhæng ved at indbygge en model for viscoelastisk relaxation i en model for dielektrisk relaxation, således at den visco-elastiske model bliver en del af den totale model, på samme måde som Newtons væskemodel er en del af Debye's 1.teori.

## KAPITEL 2: EN MODEL FOR DIELEKTRISK RELAXATION.

Dette kapitel har som mål at introducere en ny model for dielektrisk relaxation, hvori der er taget højde for væskens visco-elastiske egenskaber, og derefter i kapitel 3 undersøge overensstemmelsen med målinger.

Det er dog først nødvendigt, at introducere den såkaldte BEL-model til beskrivelse af viscoelastiske stoffer, idet det netop er denne model, der danner grundlaget for modelbygningen. BEL-modellen er blevet foreslået af Barlow, Erginsaw og Lamb (Barlow et al., 1967b), som en udbygning af den utilstrækkelige Maxwell-model. Men hvor Maxwell-modellen har en klar tolkning i og med dens nære tilknytning til væskens viscositet og dens elasticitet, er BEL-modellen ikke så nemt tolkelig. Phillips, Barlow og Lamp (Phillips et al., 1972) har givet en tolkning, der knytter sig til en-dimensional diffusion af fejl-steder eller vacancies, men det siger sig selv, at en sådan tolkning ikke er fuldstændig tilfredsstillende; hvad der har ført til, at Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen (P.V.Christiansen, 1979, s.253ff) har arbejdet med at tolke BEL-modellen ved hjælp af en 3-dimensional vacancediffusions model.

Efter diskussionen af BEL-modellen er vi klar til at opstille energibandsmodellen for det dielektriske relaxationsforsøg. Det centrale i modellen er en sammenknytning af BEL-modellen; hvori vi vil genkende viscositeten fra Debye's 1.model og lageret, som svarer til væskens elastiske egenskaber fra Debye's 3. model; og Debye's 1.model med polarisationskondensatoren, der angiver mætningen.

På grundlag af energibandsmodellen kan man nu opstille responsefunktionerne (principielt både i frekvensbilledet og i tidsbilledet) for modellen.

2.1. Introduktion til BEL-modellen.

Som nævnt ovenfor foreslog Barlow, Erginsaw og Lamb i 1967 en ny model til beskrivelse af væskers visco-elastiske egenskaber. BEL-elementet angiver sheardeformationsresponset på et stress input, eller sagt på en anden måde BEL-elementet angiver den frekvensafhængige shear modulus, der forbinder stress-tensoren med deformationstensoren.

BEL-krybefunktionen i frekvensbilledet er givet ved

$$J(\omega) = \frac{1}{-i\omega\eta} + \frac{1}{G_\infty} + 2 \left( \frac{1}{-i\omega\eta G_\infty} \right)^{\frac{1}{2}}$$

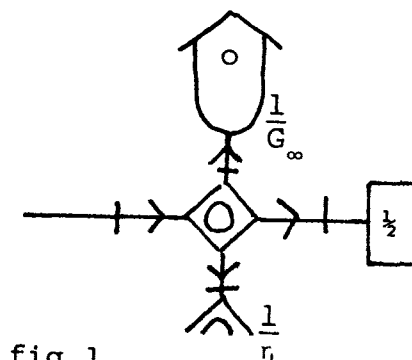
$$= \frac{1}{G_\infty} \left( 1 - \frac{1}{i\omega\tau_m} + 2 \left( \frac{1}{-i\omega\tau_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

og i tidsbilledet

$$J(t) = \frac{1}{G_\infty} \left( 1 + \frac{t}{\tau_m} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{t}{\tau_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

(Barlow et al., 1967b)

hvor  $G_\infty$  er shear modulus (for  $\omega$  mod uendelig) og  $\eta$  er shear viscositeten. BEL-elementet er altså et element, der beskriver den mikroskopiske opførsel. I en energibandsversion ser BEL-elementet ud som på fig. 2.1.1.



BEL-elementet tjener som afløser for Newton-elementet, Maxwell-elementet og Voigt-elementet. (se P.V. Christiansen, 1978, s.117)

Men vi skal se lidt på, hvordan Barlow et al. er kommet frem til deres model. I to artikler fra 1967 (Barlow et al., 1967a) og (Barlow et al., 1967b) gennemgås vejen frem til ovenstående BEL-udtryk. Udviklingen i tankegangen kan kort skitseres som følger.

Barlow et al. har i princippet<sup>§</sup> målt på en uendelig lang cavitet med væske. Denne væske har de sendt shear bølger igennem ved hjælp af en piezo-elektrisk krystal, som bringes til at svinge i den ene ende, således at den svinger vinkelret på caviteten, så vi får polariserede shear bølger i væsken (fig.2.1.2)

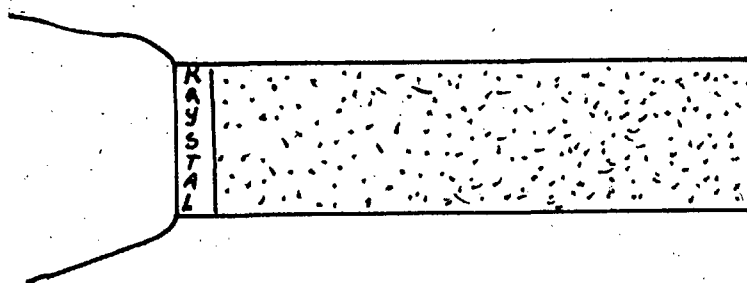


fig.2.

Vi definerer nu lydimpedansen (shear mechanical impedance), som forholdet mellem den kraft,  $F(\omega)$ , væsken påvirker krystallen med og den hastighed,  $v(\omega)$ , som krystallen har:

$$Z_L(\omega) = \frac{F(\omega)}{v(\omega)}$$

---

§ Egentlig har Barlow et al. målt på en opstilling, hvor en piezoelektrisk krystal inducerer lydbølger i en stang af et fast stof, som er sat i forbindelse med væsken. Sendes en lille bølgepakke af sted gennem stangen, kan man ved hjælp af den piezoelektriske krystal registrere den reflekterede bølge. Denne reflekterede bølges fase og amplitude ændres efter om, der er en væske i den anden ende af stangen eller ej, og fra dette kan responsefunktionerne udledes.

Vi har med energibåndsteknikken følgende model, der også må tage højde for krystallens impedans ( $Z_K$ )

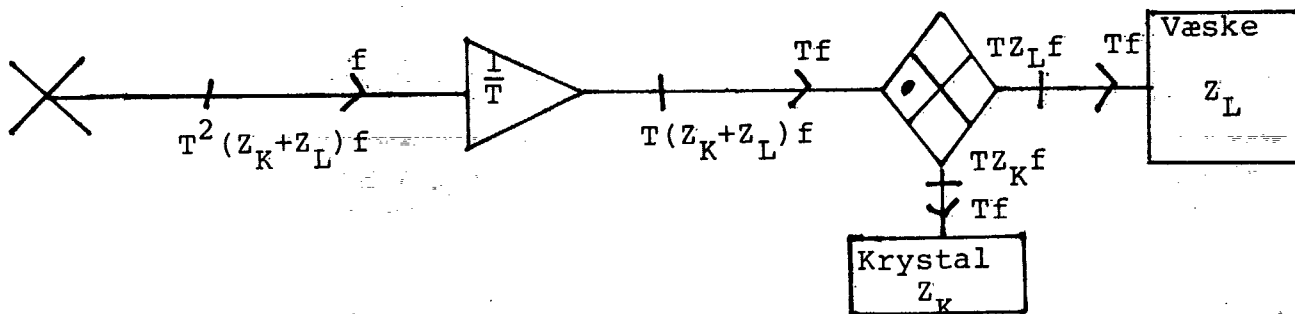


fig. 3.

Vi måler altså en impedansfunktion ( $Z(\omega)$ ) givet ved

$$Z(\omega) = T^2 (Z_L(\omega) + Z_K(\omega))$$

hvor  $T$  er en karakteristisk transducerkonstant for den piezoelektriske krystal og  $Z_K(\omega)$  kan fastlægges ved målinger uden væske. Da vi måler i frekvensbilledet er  $Z_L(\omega)$  en kompleks funktion givet ved

$$Z_L(\omega) = Z_L'(\omega) + iZ_L''(\omega)$$

Det er altså muligt at fastlægge  $Z_L(\omega)$  ved at måle forholdet mellem strøm og spændings amplituderne i indgangsbåndet, samt fasedrejningen mellem disse. Heraf fås  $Z_L'$  og  $Z_L''$  af

$$Z_L'(\omega) = |Z_L|(\omega) \cos(\phi)$$

$$Z_L''(\omega) = |Z_L|(\omega) \sin(\phi)$$

hvor  $|Z_L|$  er det målte amplitudeforhold og  $\phi$  fasedrejningen.

For at få et udtryk for elementimpedansen som funktion af lydimpedansen laver vi følgende energibands-

model:

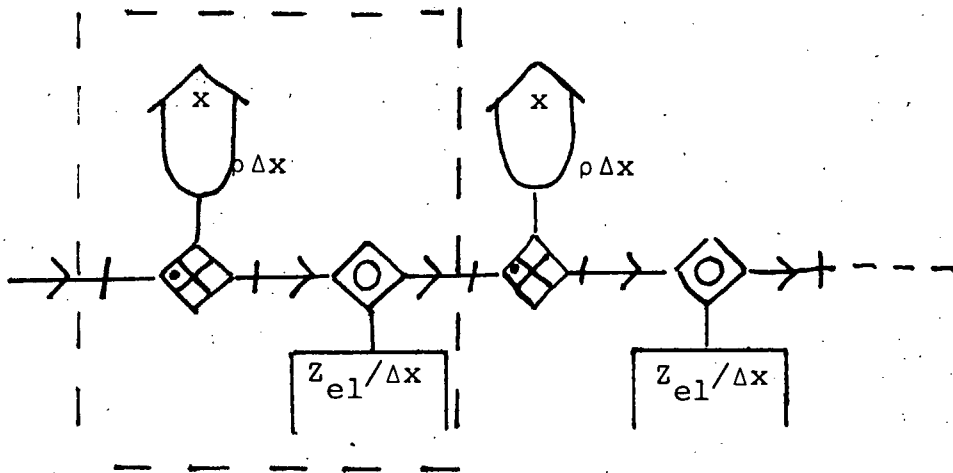


fig.4.

Her opfatter vi altså væsken, som en række lag med masse  $\rho \Delta x$  (massetæthed), som vi påvirker med et stress, som så relaxerer gennem en elementimpedans. Ser vi på den totale impedans (lydimpedans) af hele den uendelige kæde, har vi

$$Y_L(\omega) = \frac{1}{Z_L(\omega)} = \frac{1}{-i\omega\rho\Delta x + \frac{1}{\frac{1}{Z_{el}} + \frac{1}{Z_L}}}$$

Hvoraf fås

$$Z_L^2 + i\omega\rho\Delta x Z_L + i\omega\rho Z_{el} = 0$$

$$Z_L = \frac{-i\omega\rho\Delta x \pm \sqrt{(i\omega\rho\Delta x)^2 - i4\omega\rho Z_{el}}}{2}$$

Lader vi nu elementstørrelsen gå mod 0 fås

$$Z_L \rightarrow \sqrt{-i\omega\rho Z_{el}} = \sqrt{\rho G} \quad \text{for } \Delta x \rightarrow 0$$

hvor  $G$  er elementets, frekvensafhængige stivhedfunktion (complex shear modulus).

For store frekvenser går imaginærdelen af  $Z_L$  mod 0 og

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G(\omega) = G_\infty = (Z_L'(\infty))^2 / \rho$$

går mod en konstant, idet væsken opfører sig fuldstændig elastisk, uden nogen viskøse egenskaber.  $G_\infty$  er temperaturafhængig og Barlow et al. angiver følgende sammenhæng med temperaturen

$$J_\infty(T) = \frac{1}{G_\infty(T)} = \frac{1}{G_0} + C(T - T_0)$$

hvor  $T$  er temperaturen,  $G_0$  er en konstant der angiver  $G_\infty$  ved  $T_0$ . For vores brug kan  $J_\infty$  skrives

$$J_\infty(T) = \frac{1}{G_\infty(T)} = A + C T$$

Ved at normere målingerne med hensyn til  $G_\infty$ 's,  $\eta$ 's og  $\rho$ 's temperaturafhængighed opnår Barlow et al., at relaxationsforløbet ( $Z_L'$  og  $Z_L''$  som funktion af frekvensen) for en given væske kan beskrives ved en kurve, der så bruger data fra målinger ved alle temperaturer, hvis yderligere disse kurver normeres med hensyn til  $G_\infty$  fås en kurve, der beskriver alle væskerne (på nær et par stykker), som Barlow et al. har undersøgt. (fig.2.1.5)

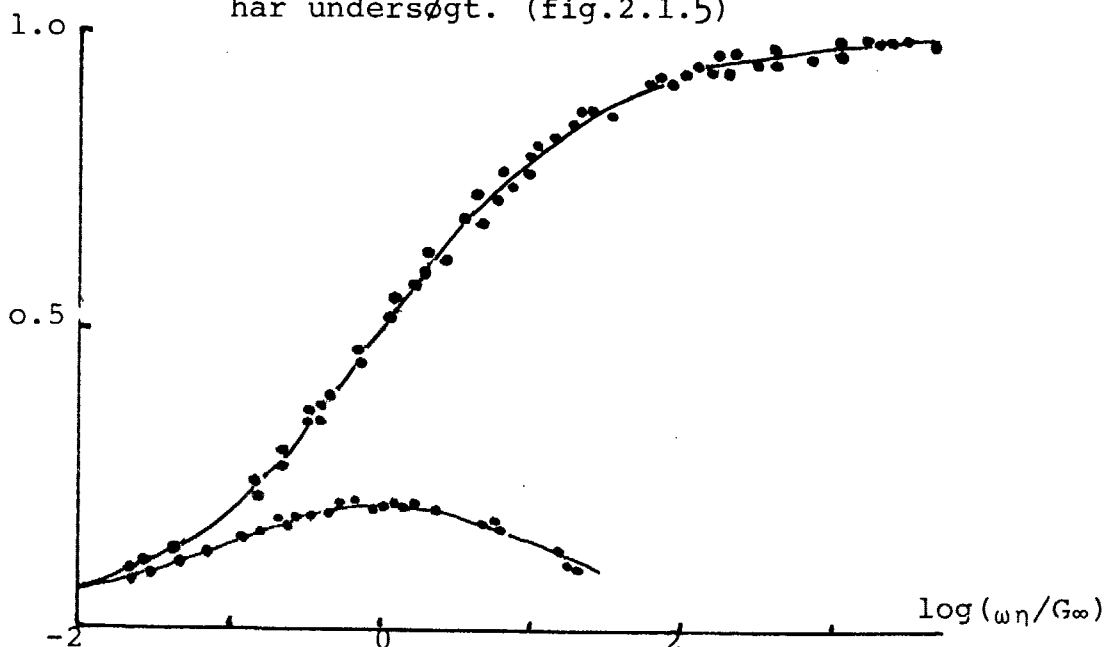


fig.5. Målte værdier for 4 væsker af den reducerede lydimpedans med den teoretiske BEL-kurve indteget. (Barlow et al., 1967a, s.479)



Dette at alle væskerne viser samme opførsel tolker BEL-folkene som tegn på, at der må være en simpel fænomenologisk model, der kan beskrive de visco-elastiske egenskaber i væsken.

For at komme frem til en model, der er i stand til at fitte de eksperimentelt fundne sammenhænge gør Barlow et al. sig følgende overvejelser.

*"Ved tilstrækkeligt lave lydbølgefrequenser opfører en væske sig som en Newtonsk væske, og der kan ses bort fra elastiske effekter. Lydimpedansen kan under disse omstændigheder udtrykkes som (Mason 1950).*

$$Z_L = R_L - iX_L = (1-i)(\frac{1}{2}\rho n\omega)^{\frac{1}{2}}$$

*Ved tilstrækkeligt høje frekvenser, hvor væsken opfører sig elastisk med en stivhed (modulus),  $G_{\infty}$ , er lydimpedansen, for et antaget tabsfrit system, givet ved*

$$Z_L = R_L = (\rho G_{\infty})^{\frac{1}{2}}$$

*Den model som forfatterne nu foreslår til beskrivelse af viscoelastisk relaxation består i en parallelkopling af disse to impedanser." (Barlow et al., 1967b, s.486)*

I den her brugte terminologi, hvor

$$Z_L = Z_L = Z_L' + i Z_L''$$

er lydimpedansen for lave frekvenser, hvor væsken opfører sig som en ren Newtonsk væske med impedans

$$Z_{\text{Newton}} = \eta$$

givet ved

$$Z_{L_1} = (1-i) (\frac{1}{2}\rho n\omega)^{\frac{1}{2}} = (\rho-i\omega n)^{\frac{1}{2}}$$

og for høje frekvenser fås

$$Z_{L_2} = (\rho G_{\infty})^{\frac{1}{2}}$$

Inden vi ser på hvad en parallelkopling (her i elektrisk forstand, seriekopling i rheologisk, o-samling i energibåndsteknikken), vil vi se på elementimpedanser for de to kæder, som koples sammen.

Ser vi først på modellen for lave frekvenser, ses det ved sammenligning med fig.2.1.4 og de deraf afledte udtryk, at elementimpedansen netop er

$$Z_{el_1} = \eta = Z_{\text{Newton}}$$

og tilsvarende for høje frekvenser

$$Z_{el_2} = \frac{G_{\infty}}{-i\omega}$$

altså en læk og et o-lager (kondensator, fjeder) med modstand  $\eta$  og kapacitet  $1/G_{\infty}$

Det som Barlow et al. så foreslår er en parallelkopling af disse to kæder, som den model, der skal gælde for alle frekvenser. Vi har altså følgende model:

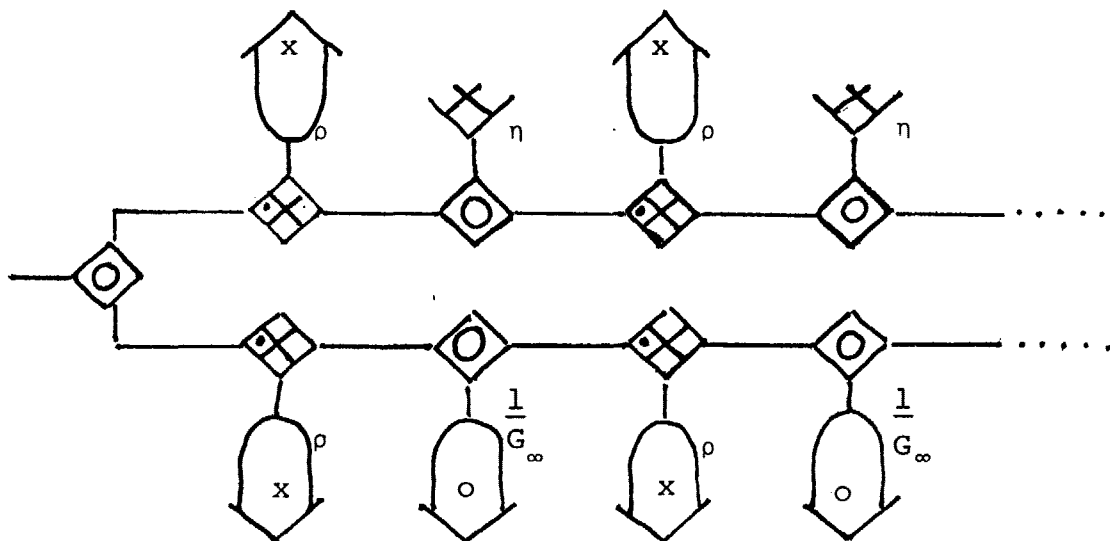


fig.6.

Der gives i artiklen ikke nogen begrundelse for netop valget af denne model, der altså opfatter væsken som bestående af to næsten uafhængige kæder, hvorigennem der løber to bølgetog, det ene er dæmpet og det andet er udæmpet. Men selv om argumentationen er lidt suspekt, lader det til at resultatet er godt nok, altså impedanserne

$$Z_{L_1} = (-\rho i \omega \eta)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z_{L_2} = (\rho G_{\infty})^{\frac{1}{2}}$$

koples via en o-samler, og over o-samlere adderer admittanser, hvilket giver

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_{L}^{BEL}} &= Y_L^{BEL}(\omega) = \frac{1}{Z_{L_1}(\omega)} + \frac{1}{Z_{L_2}(\omega)} \\ &= \frac{1}{(\rho G_{BEL}(\omega))^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{1}{(1-i)(\frac{1}{2}\rho\eta\omega)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{(\rho G_{\infty})^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

og da krybefunktionen er givet ved

$$J_{BEL}(\omega) = \frac{1}{G_{BEL}(\omega)}$$

fås

$$J_{BEL}(\omega) = \frac{1}{G_{\infty}} + \frac{1}{-i\omega\eta} + 2\left(\frac{1}{-i\omega\eta G_{\infty}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Det ses, at dette netop er det i starten angivne BEL-element. Desuden bemærkes det, at de to første led  $1/G_{\infty}$  og  $1/(-i\omega\eta)$  svarer til et maxwell-element altså en model som på fig. 2.1.7.

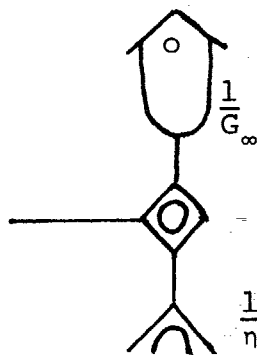


fig.7.

Derudover er der altså et ekstra led. På fig.2.1.8 ses en EB-model af væsken svarende til BEL-elementet, som altså svarer til den på fig.2.1.6

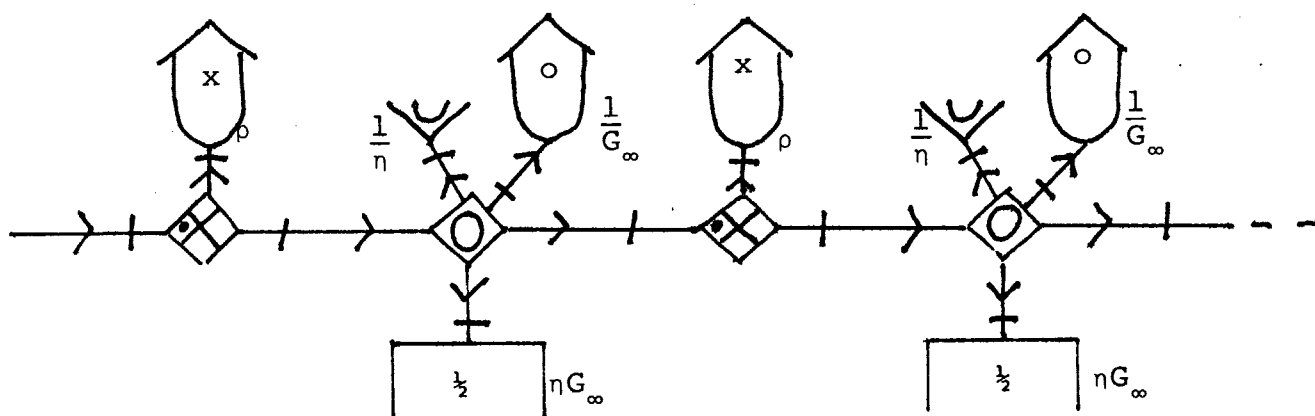


fig.8.

Hvor der er indført en ny ikon for at udtrykke elementet

$$2 \left( \frac{1}{-i\omega n G_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{1}{2} \right] n G_\infty$$

Det viser sig at denne model passer overordentlig fint med de eksperimentelt fundne kurver for krybefunktionen,  $J_{e1}(\omega)$ .

Det er klart, at en model, der sådan er taget lige ud af luften, har ført til diskussion af, hvordan man fysisk kan tolke den, den den jo altså stemmer med eksperimenter. Der er gjort to forsøg på en tolkning (læs: mikroskopisk forklaring) af BEL-modellen. Den

første, som bygger på Glarum (Glarum,1960) er foreslået af BEL-gruppen selv (Phillips et al.,1972), og går ud på, at beskrive væskens relaxation ved hjælp af en en-dimensionel hopdiffusion af vacanser (huller, fejlsteder), og den anden er foreslået, endnu kun som en skitse, af Peder Voetmann Christiansen (P.V.Christiansen,1979,s.260ff) og adskiller sig ved at gå ud fra, en mere realistisk, tre-dimensionel hopdiffusionsmodel, som vises at hænge sammen med den en-dimensionale hopdiffusion.

Idet jeg henviser til diskussionen i de to ovennævnte referencer, vil jeg her begrænse mig til at antyde sammenhængen mellem diffusion og 'det tredje led'.

En endimensionel diffusionskæde kan opfattes som en række af lagre med kapacitet  $C$  (varmekapacitet, partikelkapacitet), som er forbundet via en læk  $R$  (varmemodstand, relaxationssandsynlighed). I en energibandsmodel ser det ud som følger:

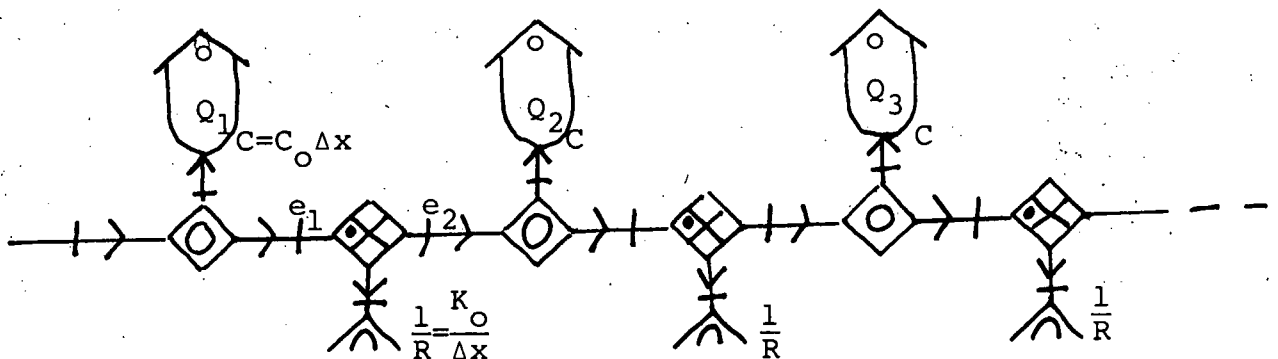


fig.9.

I modellen er indført en specifik kapacitet,  $C_0$ , og en specifik ledningsevne,  $K_0$ , så lagerets kapacitet og lækens modstand er givet ved

$$C = C_0 \Delta x$$
$$\frac{1}{R} = \frac{K_0}{\Delta x}$$

hvor  $\Delta x$  er længden af et lag af kæden.

Vi ser først, at denne model giver diffusionsligningen, idet spændingsinputtet til lækken  $1/R$  i  $x+\Delta x/2$  er givet ved

$$e_1 - e_2 = \frac{1}{C_0 \Delta x} (Q_1 - Q_2) = \frac{1}{C_0 \Delta x} (Q(x) - Q(x+\Delta x))$$

hvor  $Q$  og  $e$  er henholdsvis forskydning (varmemængde, antal partikler) og spænding (temperatur, kraft), og da levelvariablen  $Q$  må være proportional med  $\Delta x$  fås

$$e_1 - e_2 = -\frac{1}{C_0} \Delta x \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x+\Delta x/2} \quad \text{hvor } q = \frac{Q}{\Delta x}$$

Vi kan beregne strøminputtet til lageret i  $x$

$$\begin{aligned} f &= \left( \frac{K_0}{\Delta x} \left( -\frac{1}{C_0} \Delta x \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x-\Delta x/2} \right) - \frac{K_0}{\Delta x} \left( -\frac{1}{C_0} \Delta x \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x+\Delta x/2} \right) \right) \\ &= \frac{K_0}{C_0} \Delta x \frac{\left( \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x+\Delta x/2} - \left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x-\Delta x/2} \right)}{\Delta x} \end{aligned}$$

som i grænsen giver

$$= \frac{K_0}{C_0} \Delta x \left. \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \right|_x$$

men strøminputtet  $f$  er jo netop givet ved

$$f = \frac{\partial Q}{\partial t}$$

så vi har diffusionsligningen

$$\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 q(x,t)}{\partial x^2} \quad D = \frac{K_0}{C_0}$$

Vi ser altså, at vores energibandsmodel direkte giver diffusionsligningen, tilbage står at vise sammenhængen med  $(\omega)^{-\frac{1}{2}}$ -leddet i BEL-udtrykket.

Ser vi igen på energibandsmodellen (fig.2.1.9) ses det, at hele kæden har samme impedans, som hele kæden minus den første sektion med lager og læk, da resten af kæden jo også er en uendelig kæde af ens led. Vi får altså følgende ligning til bestemmelse af impedansen, altså forholdet mellem spændingsoutput og strøminput.

$$Z(\omega) = \frac{1}{-i\omega C + \frac{1}{R + Z(\omega)}}$$

hvor R og C stadig er lækparameter og kapacitet. Videre fås

$$Z^2(\omega) + R Z(\omega) + \frac{R}{i\omega C} = 0$$

Impedansfunktionen er altså givet ved

$$Z(\omega) = \frac{-R \pm \sqrt{R^2 - \frac{4R}{i\omega C}}}{2}$$

som, hvis vi vælger den positive løsning og lader  $\Delta x$  gå mod 0, bliver

$$Z(\omega) = \left( \frac{R_0}{-i\omega C_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

og dermed da admittansen og impedansen er reciprokke

$$Y(\omega) = \left( -i\omega \frac{C_0}{R_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

og

$$J(\omega) = \frac{1}{-i\omega} Y(\omega) = \left( \frac{C_0}{-i\omega R_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Det er nu simpelt at se sammenhængen mellem det ikke-maxwellske led i BEL-krybefunktionen og diffusionskrybefunktionen her ovenfor. Sætter man blot kapaciteten

$$C_0 = \frac{1}{G_\infty}$$

og ledningsevnen

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{\eta}$$

ses det, at der i BEL-udtrykket indgår to diffusionskæder.

Men hvad er det, der diffunderer. Umiddelbart synes det mærkeligt, at stress og strain skulle skulle diffundere, men en mulighed med en vis rimelighed er en vacansdiffusionsmodel, og de to tolkninger, vi her ser på, bruger netop vacansdiffusion.

Det, der ovenfor er regnet på, er en-dimensionel diffusion. En model, der bygger på en-dimensionel diffusion i den tre-dimensionelle væske, synes ikke umiddelbart tilfredsstillende, men dette til trods foreslår Phillips, Barlow og Lamb (Phillips et al., 1972) en sådan model til forståelse af BEL-udtrykket. Deres fremgangsmåde er i korte træk som følger.

Phillips et al. argumenterer først for anvendelsen af huller eller vacanser til at beskrive relaxationsprocessen, og et af hovedargumenterne er, at teorien giver en 'faststoflignende' opførsel for små tider, og dette er i overensstemmelse med empirien. Det andet hovedargument er, at vacanseteorier giver viscositeten, som en aftagende funktion af temperaturen, hvorimod teorier, der anvender gasegenskaber på væsker, har viscositeten som en voksende funktion af temperaturen. Da temperaturen empirisk faktisk aftager med temperaturen, er dette selvfølgelig et indicie for at bruge de 'faststof'-lignende modeller.

Den model for relaxation, som man forestiller sig, er, at vandrende vacanser relaxerer det lokale stress øjeblikkeligt ved deres ankomst til en plads. Modellen har iøvrigt følgende hovedantagelser.



A. På enhver plads kan der ikke ske relaxation før en vacanse ankommer.

B. Vacanserne bevæger sig igennem systemet styret af en random-walk proces.

og følgende supplerende antagelser.

- i) Ved ankomst af en vacanse sker relaxation øjeblikkeligt.
- ii) Relaxation er uafhængig af de andre pladseres tilstand.
- iii) Pladserne flytter sig ikke.
- iv) Vacansebevægelserne beskrives ved en continuums diffusions model. (Tætheden af vacanser er tilstrækkelig lille til, at en vacanse skal bruge et stort antal hop til at komme til den urelaxerede plads).

samt en ekstra antagelse om at diffusionsmodellen skal være en-dimensional. Denne sidste antagelse bygges på, at Hunt og Powles (Hunt & Powles, 1966) har gjort forsøg på at gennemregne en tre-dimensional model, men da, der kun regnes på een vacanse, er der i denne en endelig sandsynlighed for, at en plads ikke vil relaxeres, så derfor har man forkastet den tre-dimensionale model.

Ud fra disse forudsætninger beregnes nu sandsynligheden,  $P_1(t)$ , for, at den nærmeste vacanse til en given plads ankommer til pladsen, og derved relaxerer den, i tidsintervallet  $[0, t]$ .

Da sandsynligheden for, at pladsen ikke er relaxeret, så er  $(1-P_1)$ , kan den relaxerende funktion,  $\varphi_0(t)$ , gives ved

$$\varphi_0\left(\frac{t}{\tau_d}\right) / \varphi_0(0) = (1-P_1)$$

$$\begin{aligned} &= e^{-\frac{t}{\tau_d}} \operatorname{erfc}\left(\left(\frac{t}{\tau_d}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \\ &= e^{-\frac{t}{\tau_d}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{t}{\tau_d}}^{\infty} e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

hvor  $\tau_d$  er vacansediffusionstiden

$$\tau_d = \frac{1}{4\rho_v^2 D}$$

$\rho_v$  er vacansetætheden og  $D$  er selvdiffusionskonstanten for vacansebevægelsen.

Denne funktion passer for små tider med relaxationsforløbet i shear forsøg (hvor  $\varphi_0(0) = G_\infty$ ), mens den for store tider giver en for lille relaxation. Dette kan, siger forfatterne, skyldes, at for store tider ( $t > 4\tau_d$ ) kan den næstnærmeste vacanse nå at komme til pladsen, og denne bør altså medregnes i relaxationsudtrykket. Idet det antages, at den nærmeste og den næstnærmeste vacanses placering er ukorrelerede beregnes et nyt relaxationsudtryk, som for små tider opfører sig som  $\varphi_0$  ovenfor, og derfor er i overensstemmelse med den målte relaxation, mens den for store tider relaxerer for hurtigt, eller sagt på en anden måde den målte relaxationsfunktion ligger imellem den relaxationsfunktion, man får ved kun at bruge den nærmeste vacanse, og den, man får ved også at bruge den næstnærmeste. Det skyldes, ifølge Phillips Barlow og Lamb, at antagelsen om, at placeringen af den nærmeste vacanse og den næstnærmeste ikke er korrelerede. Denne antagelse overestimerer effekten af den næstnærmeste vacanse.

Ved en matematisk analyse af problemerne mener forfatterne dog at kunne klare dette problem, og deres endelige modeller er

"gode approximationer til den en-dimensionale næst-nærmest-nabo, vacanse-diffusionsmodel" (Phillips et al., 1972, s. 202)

giver relaxationsfunktioner, som netop ligger mellem de to her nævnte.

Den første af disse approximationer viser sig netop at være identisk med BEL-modellen, og dermed have en god overensstemmelse med målinger.

Der har været fremført flere former for kritik mod Phillips, Barlow og Lambs teori (PBL), og dette har ført til en alternativ teori, som dog endnu ikke er exakt, til beskrivelse af væskernes viscoelastiske egenskaber.

Den kritik, der her skal komme frem, går på to af forudsætningerne i PBL-teorien.

- A. Antagelsen om at diffusionsprocessen er en-dimensionel.
- B. Antagelsen om, at der ved ankomst af en vacanse sker øjeblikkelig relaxation af molekylet, og den dertil knyttede antagelse om, at relaxationen er uafhængig af de andre pladsers tilstand.

En en-dimensional forklaringsmodel virker umiddelbart urealistisk, hvis en vacansemodel skal være et tilfredsstillende bud må den være tre-dimensionel.

Peder Voetmann Christiansen har i (P.V. Christiansen, 1979) gjort rede for en alternativ måde at få  $(\omega)^{-\frac{1}{2}}$  leddet frem. Dels er hans model tre-dimensionel, og dels regner den kun med, at der er en kopling mellem vacansesystemets dynamik og det lokale stress.

"Det er nok for optimistisk at forvente, at en rent statistisk random-walk model for fejlsteder (vacanser.G.K.) i væsker og faste stoffer kan gøre rede for de viscoelastiske responseegenskaber. En egentlig mikroskopisk teori kan ikke undgå en nærmere redegørelse for, hvordan elastisk stress indvirker på vacansesystemets dynamik".

(P.V.Christiansen,1979,s.267)

Det centrale i Peder Voetmann Christiansens beregninger bliver så at finde diffusionsbidraget til den samlede responsefunktion. Ved at gå ud fra en tre-dimensionel hopdiffusionsmodel vises (P.V.Christiansen, 1979,s.258), at denne vil få samme responsefunktioner som en en-dimensionel diffusionskæde samlet via en o-samler til en læk. Derudover må man have en transducer, der giver koplingen mellem den diffusive bevægelse og den lokale mikroskopiske responsefunktion.

Disse overvejelser giver anledning til en revidering af BEL-modellen, idet vi, i modsætning til PBL, ikke forklarer helerelaxationsforløbet ved diffusion og derfor må have en parameter ekstra, som angiver sammenhængen mellem 'kæden' (her i anførselstegn fordi der jo netop ikke er tale om en kæde, men om et gitter) og den mikroskopiske responsefunktion. Dette gøres ved at indføre koplingsparameteren K på følgende måde

$$J_{\text{BELP}}(\omega) = \frac{1}{G_{\infty}} \left( 1 - \frac{1}{i\omega\tau_m} + 2K \left( \frac{1}{-i\omega\tau_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

Det skal nævnes, at gruppen omkring Barlow, Erginsaw og Lamb ved senere målinger på blandinger har set sig nødsaget til at indføre en fri parameter K på samme måde som her, men uden at give den nogen tolkning. (Harrison,1976,s.121)

## 2.2. Et forslag til en model for Dielektrisk Relaxation.

Vi har tidligere diskuteret sammenhængen mellem en væskes visco-elastiske egenskaber og den dielektriske relaxation (kap.1.2.3.), og set at to af pionererne indenfor området, Debye og Frenkel, i deres modeller og deres perspektiver har søgt efter denne sammenhæng. Denne diskussion er ikke stilnet af. Phillips, Barlow og Lamb (Phillips et al.,1972) bygger deres viscoelastiske teori om vacansediffusion op omkring ideer udviklet af Glarum (Glarum,1960) til beskrivelse af dielektrisk relaxation, og Barlow, Erginsaw og Lamb (Barlow et al.,1967b) sammenligner direkte deres BEL-models resultater med empiriske resultater for dielektrisk relaxation og konkluderer:

*"Selvom der overfladisk set er væsentlige ligheder mellem de processer, der er involveret i visco-elastisk relaxation, og de der er involveret dielektrisk relaxation, synes der også at være væsentlige forskelle i opførselen. Det foreslås derfor, at der udføres dielektriske relaxationsstudier på væsker, for hvilke det er kendt, at den viscoelastiske opførsel er i overensstemmelse med de herværende teoretiske udregninger."*

(Barlow et al.,1967b,s.494)

BEL-folkene ønsker altså at undersøge sammenhængen mellem den dielektriske relaxation og deres netop opstillede model for den visco-elastiske relaxation. De går, på grund af den store lighed mellem de to processer, ud fra, at der må være en sammenhæng, men erkender samtidig, at denne sammenhæng ikke kan være en direkte oversættelse af BEL-modellen til en model for dielektrisk relaxation, da der også er forskelle

på de to relaxationsprocesser. Dette ser vi nemt, ved at se på den modificerede BEL-krybefunktion i tidsbilledet.

$$J_{\text{BEL}}(t) = \frac{1}{G_{\infty}} \left( 1 + \frac{t}{\tau_m} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K' \left( \frac{t}{\tau_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

Det ses, at denne funktion er voksende, mens den tilsvarende krybefunktion for et dielektrisk forsøg har en mætningsværdi svarende til at dipolerne kommer i termisk ligevægt med feltet.

Vi har tidligere set (kap.1.2), at den ovennævnte krybefunktion  $J_{\text{DR}}(t)$  kvalitativt ser ud som følger:

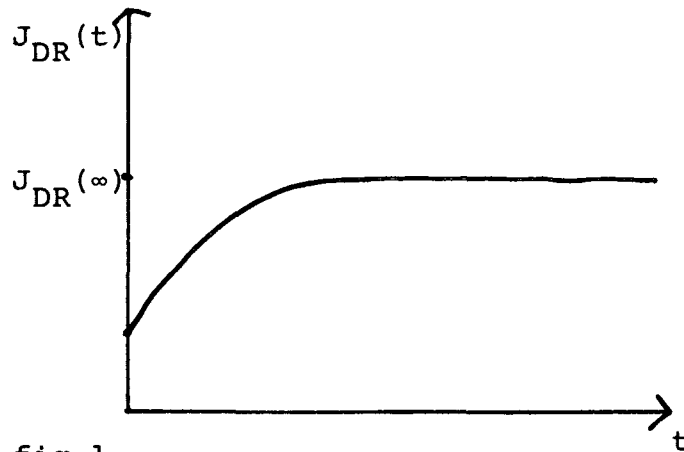


fig.1

I den forbindelse tolkede vi opførselen for store tider (mætningen) som et o-lager, der er samlet med et relaxerende element via en X-samlers til et relaxerende element. Ser vi nærmere på opførselen af  $J_{\text{DR}}(t)$  før mætningen, "springer" funktionen til  $t=0$  op på en endelig værdi for derefter at vokse krumlinet (ikke lineært) indtil mætningen indtræder. Denne form kunne tyde på, at der er tale om to relaxationsprocesser. Den ene er givet ved forholdet mellem springet og funktionen, som den vokser kort efter  $t=0$ , en proces, som man kunne beskrive, som et rent viscoelastisk fænomen, og den anden ved mætningsprocessen. Ved denne opdeling falder det nært for at lade den første del af kurven beskrive af en BEL-model og mætningsopførselen af det ovennævnte o-lager. Udfra disse betragtninger vil jeg foreslå følgende model for

den dielektriske relaxation, idet jeg først præsenterer den som en energibandsmodel (fig.2.2.2.), og derefter beregne responsefunktionerne herudfra.

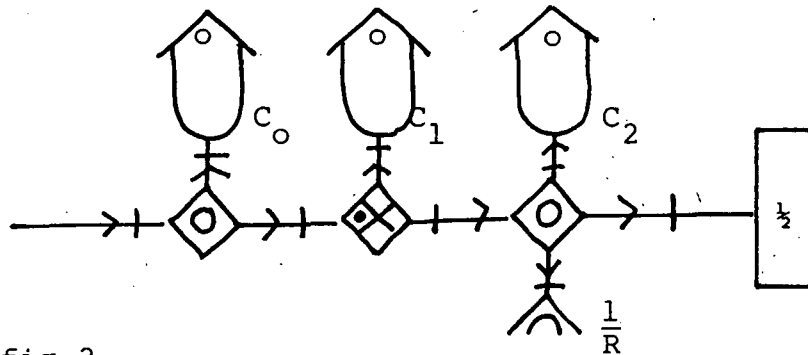


fig.2

Modellen i fig.2.2.2 viser hele den anvendte model, idet der i modellen også er medtaget den kondensator væsken er placeret i ( $C_0$ ). Herudover er  $C_1$  det o-lager, som giver anledning til mætningen, polarisations-lageret.  $C_1$  er giver ved (se kap. 1.1.1)

$$C_1 = B C_0$$

hvor B er en parameter, som afhænger af temperaturen, T. Bruger vi her Debye's 1.udtryk (uden Lorentz-feltet) bliver B (se 1.1.1)

$$B = \frac{n p^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$$

hvor betegnelserne er de samme, som der hidtil er blevet brugt.

$C_2$ ,  $\frac{1}{R}$  og  $(t)^{\frac{1}{2}}$ -kæden er i denne model elektriske komponenter (da  $C_0$  og  $C_1$  er elektriske kapaciteter og input er en elektrisk spænding). Der er altså ikke umiddelbart tale om, at det i denne form er BEL-modellen, som jo beskriver visco-elastisk relaxation, der er koplet til mætningskondensatoren. Der er imidlertid en sammenhæng mellem det her foreslåede relaxerende led og BEL-modellen, som vi nu skal se.

Det følgende er en grov mikroskopisk model, som kun tjener til at anskueliggøre tankegangen. Ved at bruge denne model slipper man for komplicerede og komplicerede statistiske beregninger, samtidig med at man får de væsentlige træk ved modellen frem.

Ser vi på en enkelt dipol,  $\bar{p}$ , vil den i et elektrisk felt,  $\bar{E}$ , være påvirket af et kraftmoment

$$\bar{M} = \bar{p} \times \bar{E}$$
$$M = p E \sin\theta$$

hvor  $\theta$  er vinkelen mellem  $\bar{p}$  og  $\bar{E}$ . I fig.2.2.3 ses en skematisk fremstilling af dipolen i det elektriske felt.

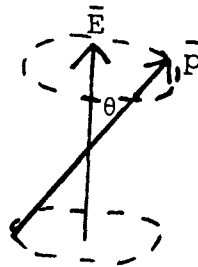


fig.3.

Herudover påvirkes  $p$  af et reaktionskraftmoment fra den omgivende væske, som for en Newtonsk væske er givet ved Stokes lov for en roterende kugle.

$$M_r = (8\pi r^3) \eta \cdot \dot{\theta}$$

hvor  $r$  er molekylets radius og  $\eta$  er viscositeten.

For BEL-væsken bruges i stedet

$$M_r = (8\pi r^3) (Z_{BEL}) \cdot \dot{\theta}$$

Tager vi endvidere højde for , at dipolen på grund af den thermiske bevægelse roterer om  $\bar{E}$  fås en model som følger for det enkelte molekyle i væsken. Kraftmomentet,  $M$ , i modellen er konstant. Det skal lige nævnes, at det egentlig er lydimpedansen man skulle bruge, men det kan vises, at det i lavfrekvensgrænsen faktisk er elementimpedansen, man ser.



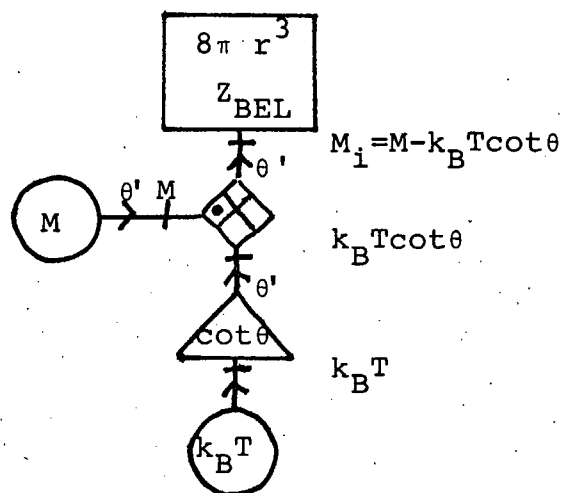


fig.4.

Denne model er måske lidt utilgængelig, men lad os se på "armene" ind til X-samleren et af gangen.

I den venstre arm af fig 2.2.4 giver et ydre påtrykt kraftmoment,  $M$ , anledning til et svar i form af en vinkelhastighed,  $\theta$ .

Vi har lige set på, hvordan dipolen, når den påvirkes af et kraftmoment, reagerer med et modkraftmoment, som er givet ved impedansen  $Z_{BEL}$ . Det er dette forhold, den øverste "arm" på figuren angiver.

Nu er det påtrykte kraftmoment ikke det eneste kraftmoment, der påvirker dipolen. I den grove model, hvor vi opfatter dipolen som en stang, vil dipolen precessere omkring E-feltets retning på grund af den termiske energi  $k_B T$ . Denne termiske precession kan ækvivaleres med et termisk kraftmoment (rotationen giver anledning til en centrifugalkraft), og det kan vises (P.V.Christiansen, 1979b), at det resulterende kraftmoment netop er givet ved  $k_B T \cot \theta$ .

Har vi konstant spændingsinput og konstant temperatur,  $T$ , vil en ligevægt være givet for

$$M = k_B T \cot \theta$$

eller da  $M$  er givet ved det ydre påtrykte felt, dipolmomentet  $p$  og vinkelen  $\theta$ ,

$$E p \sin \theta = k_B T \cot \theta$$

$$\frac{E p}{k_B T} = \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta}$$

Vi har altså for små felter ( $E p \ll k_B T$ )

$$\cos \theta \approx 0 \text{ og } \theta = \frac{1}{2}\pi$$

Vi har nu, at når feltet er 0 ligger dipolerne i alle retninger uden orden, men for et infinitesimalt felt vil de alle ligge vinkelret på E-feltet.

Indfører vi  $\phi = \theta - \frac{1}{2}\pi$  og bruger (stadig under forudsætning af små felter).

$$\cos \theta = \sin \phi \approx \phi$$

og

$$\cot \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \approx \frac{\phi}{1} = \phi$$

kan modellen på fig.2.2.4 omformes, idet kilden  $k_B T$  og transduceren  $\cot \theta$  omformes til et o-lager med kapacitet  $(k_B T)^{-1}$ . Dette skyldes at  $\theta = \phi$  og dermed får o-lageret samme responseegenskaber som kilden og transduceren. Responset bliver i begge tilfælde

$$k_B T \cot \theta = k_B T \phi$$

Modellen bliver nu som det er vist på fig.2.2.5.

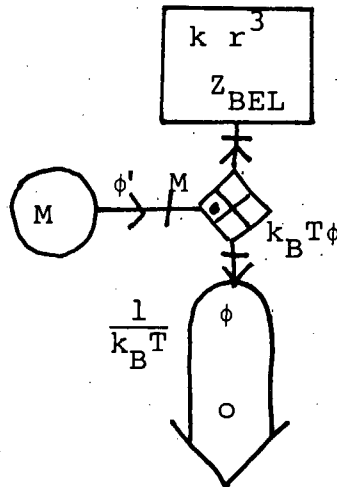


fig.5.

Nu har vi jo ikke kraftmoment input, men elektrisk spænding, så vi indfører en transducer, der giver sammenhængen mellem spænding og kraftmoment. Denne transducer er givet ved, at et elektrisk spændingsinput  $V$ , giver anledning til et felt  $E=V/d$  og  $E$ -feltet giver et kraftmoment  $p E \sin\theta$ , altså

$$M = \frac{p}{d} \sin\theta V = T V$$

hvor  $d$  er pladeafstanden på kondensatoren og  $\sin\theta=1$ .

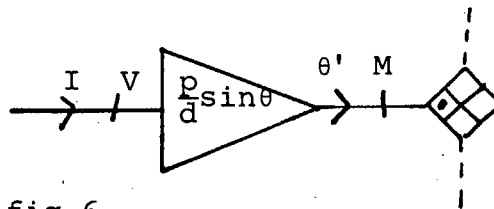


fig.6.

Som det ses, er der visse problemer i tankegangen, idet den visco-elastiske impedans er fundet under forudsætning af, at molekylet er kugleformet, mens polarisationskondensatoren er fundet under forudsætning af, at molekylet er stangformet. Dette tages der i modellen højde for ved at erstatte konstanten i Stokes lov ( $8\pi r^3$ ) med en anden, som afhænger af geometrien ( $k r^3$ ). Vi bibeholder altså afhængigheden af molekylstørrelsen. Men som vi tidligere har nævnt, er modellen kun en grov model, der tjener som et første bud på sammenhængene.

For at finde den makroskopiske responsefunktion kople-  
 ler vi alle de molekulære energibandsmodeller til en  
 o-samler (elektrisk parallelkopling). I det vi benyt-  
 ter at  $n$  er dipoltætheden og  $A$  er pladearealet er  
 der

$$N = d A n \text{ dipoler}$$

i væsken.

Tages nu også kondensatorens kapacitet,  $C_o$ , med fås  
 følgende model:

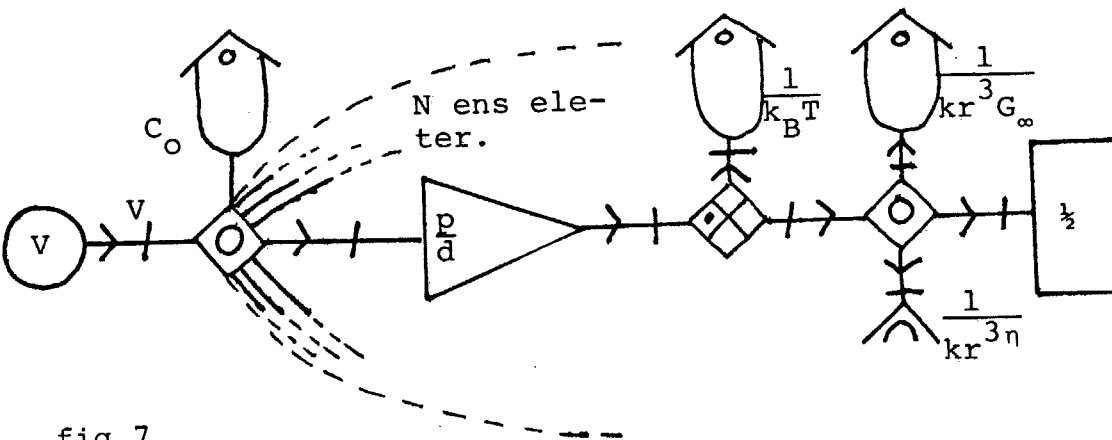


fig.7.

Denne model kan for overskuelighedens skyld samles  
 til en kæde, hvor de enkelte molekyler er erstattet  
 af et, der blot er vægtet med  $N$ .

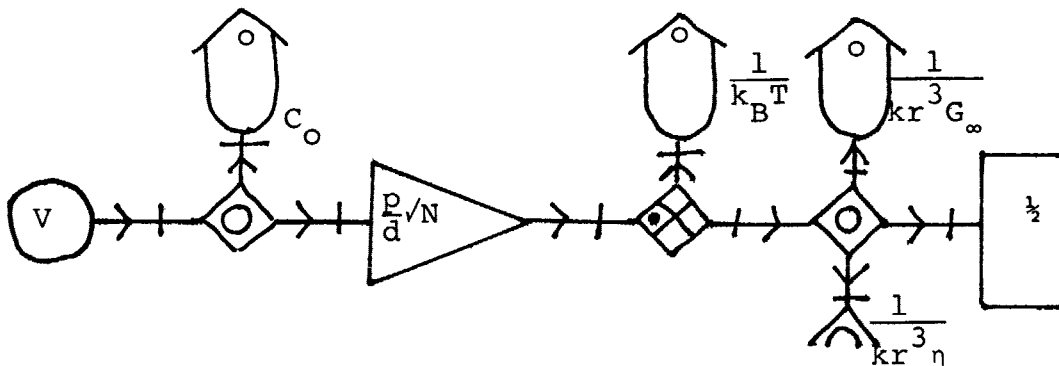


fig.8.

Vi ser ved at gange transduceren ind på de enkelte elementer, at i denne model bliver

$$B = \frac{N p^2}{d^2 k_B T C_O} = \frac{d A n p^2}{d^2 k_B T C_O} = \frac{n p^2}{\epsilon_0 k_B T}$$

altså

$$C_{pol} = \frac{n p^2}{\epsilon_0 k_B T} C_O = B C_O = C_1$$

Ved sammenligning med Debye's udtryk ses, at  $B_{Debye} = \frac{1}{3}B$ , men vi er ikke interesseret i at bestemme dipolmomentet,  $p$ , men kun  $B$  altså hele kapaciteten.

Hvis vi lader transduceren indgå i de tre andre led fra BEL-delen, får vi en energibandsmodel magen til den, der er foreslået i begyndelsen af kapitlet.

Vi skal nu finde admittansen (i frekvensbilledet) for denne energibandsmodel. I det vi bruger

$$C_1 = B C_O = (\epsilon_{ro} - 1) C_O$$

$$T_r = \sqrt{N} \frac{p}{d} = \sqrt{\frac{A n}{d}} p \quad (T_r \text{ er transducer forholdet})$$

$$T_r^2 = \frac{A n p^2}{d} = \frac{n p^2}{\epsilon_0} C_O = F C_O$$

$$C_2 = \frac{T_r^2}{kr^3 G_\infty}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{T_r^2}{kr^3 \eta}$$

$$\tau_m^{-1} = \frac{1}{C_2 R} = \frac{G_\infty}{\eta}$$

$$s = \epsilon - i\omega$$

er laplacefrekvensen.

Som det ses, har vi her indført  $\epsilon_{ro}$ , den relative permittivitet for små frekvenser.

Ved o-samlere adderer admittanser, så

$$\tilde{Y}_{\text{målt}}(s) = s C_0 + \tilde{Y}_{\text{DR}}(s) = s C_0 + \frac{1}{Z_{\text{DR}}(s)}$$

som da impedansen adderer ved X-samlere giver:

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_{\text{målt}}(s) &= s C_0 + \frac{1}{\frac{1}{s C_1} + \frac{1}{s C_2 + \frac{1}{R} + 2K C_2 (s/\tau_m)^{\frac{1}{2}}}} \\ &= s C_0 \left( 1 + \frac{n p^2}{\epsilon_0 (kr^3) G_\infty} \frac{1 + \frac{1}{s \tau_m} + 2K \left(\frac{1}{s \tau_m}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_B T}{(kr^3) G_\infty} + \frac{k_B T}{s (kr^3)_n} + 2K \frac{k_B T}{kr^3 G_\infty} \left(\frac{1}{s \tau_m}\right)^{\frac{1}{2}}} \right) \end{aligned}$$

Indføres parametrene

$$\alpha = \frac{(kr^3) G_\infty}{k_B T} = \frac{(kr^3)_n}{k_B T} \frac{G_\infty}{n} = \frac{\tau_D}{\tau_m} 2$$

hvor  $\tau_D$  er den i afsnit 1.2.1 indførte Debyeske relaxationstid.

$$\tau_D = \frac{kr^3_n}{k_B T}$$

og

$$s_r = s \tau_m$$

bliver  $Y_{\text{målt}}$

$$= s C_0 \left( 1 + B \frac{(1+s_r+2K(s_r)^{\frac{1}{2}})}{(1+(1+\alpha)s_r+2K(s_r)^{\frac{1}{2}})} \right)$$

Hermed bliver

$$\epsilon_r^* = 1 + \frac{F}{k_B T} \frac{(1+s_r+2K(s_r)^{\frac{1}{2}})}{(1+(1+\alpha)s_r+2K(s_r)^{\frac{1}{2}})}$$

Da det netop er admittansen  $Y(\omega)$ , som måles i den anvendte opstilling, har vi

$$Y(\omega_r) = -\frac{\omega_r}{\tau_m} C_0 \left( 1 + \frac{F}{k_B T} \frac{(1 - i\omega_r + 2K(-i\omega_r)^{\frac{1}{2}})}{(1 - (1+\alpha)i\omega_r + 2K(-i\omega_r)^{\frac{1}{2}})} \right)$$

I bilag 1 ses opdelingen  $Y(\omega)$  i realdel ( $Y_1(\omega)$ ), og imaginærdel ( $Y_2(\omega)$ )

Nu måles  $Y(\omega)$  ikke direkte i opstillingen, men derimod kun  $|Y|(\omega)$  altså

$$|Y| = \sqrt{Y_1^2 + Y_2^2}$$

For at aflæse noget af resultaterne, ser vi først på den asymptotiske opførsel af  $Y(\omega)$ . For små frekvenser har vi ( $\omega_r \ll 1$ )

$$Y(\omega) \Big|_{\text{for } \omega \text{ lille}} = -i \frac{\omega_r}{\tau_m} C_0 \left( 1 + \frac{F}{k_B T} \right) = -i \omega C_0 \epsilon_{r0}$$

For små frekvenser opfører  $Y(\omega)$  sig altså, som en kondensator med kapacitet  $C_0 (1 + F/k_B T)$  og responset bliver lineært i  $\omega$ , dette gælder selvfølgelig for  $|Y|(\omega)$ , så vi kan altså, når  $C_0$  er kendt bestemme polarisationslageret,  $C_1$ , ved at måle den effektive kapacitet for små frekvenser.

Tilsvarende for store frekvenser ( $\omega_r \gg 1$ )

$$Y(\omega) \Big|_{\omega_r \rightarrow \infty} = -i \frac{\omega_r}{\tau_m} C_0 \left( 1 + \frac{F}{k_B T} \frac{1}{(1+\alpha)} \right) = -i C_0 \omega \epsilon_{r\infty}$$

altså også en kondensator, men med kapacitet

$$C = C_0 \left( 1 + \frac{F}{k_B T} \frac{1}{(1+\alpha)} \right)$$

og da kapaciteten af det elastiske lager,  $C_2$ , kan bestemmes udfra  $\alpha$  og  $F$ , giver målinger ved store frekvenser direkte information om dette lager. Som det ses har vi i udtrykket for  $Y(\omega)$  for store frekvenser indført den relative permittivitet for store frekvenser  $\epsilon_{r\infty}$ .

For at få et klarere billede af disse muligheder,

ser vi lidt på en elektrisk udgave af energibåndsmo-  
dellen på fig.2.2.2.

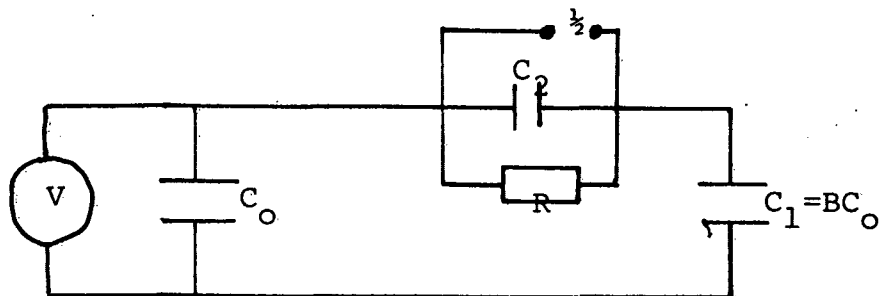


fig.9.

Det ses af fig.2.2.9, at for små frekvenser er BEL-  
elementet kortsluttet, og man oplever en parallel  
forbindelse af kondensatorerne  $C_1$  og  $C_0$ , Svarende  
til kapaciteten  $C_0 + C_1$ . Tilsvarende for store frekven-  
ser oplever vi kun de tre kondensatorer, og den tota-  
le kapacitet er

$$C_0 + \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

hvor

$$C_1 = \frac{F}{k_B T} C_0$$

og

$$C_2 = \frac{F}{kr^3 G_\infty} C_0$$

Modellen har altså fire frie fitteparametre,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  
 $K$  og  $\tau_m$ , hvor  $C_1$  og  $C_2$  direkte fastlægges ud fra må-  
lingerne, mens  $K$  og  $\tau_m$  fastlægges ved gentagne fitte-  
forsøg med et regneprogram, som indeholder den teore-  
tiske model for  $|Y|(\omega)$ , og som ved input af  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $K$   
og  $\tau_m$  tegner en graf i samme plot, som det hvori der  
måles, Nemlig  $\log(|Y|(\nu))$  mod  $\log(\nu)$ , hvor  $\nu = \omega/2\pi$ .

(Programmet er vedlagt i bilag 1)



Som afslutning på denne introduktion til modellen for dielektrisk relaxation vil det være naturligt, at angive en graf for modellen i det plot, man normalt bruger i litteraturen om dielektrisk relaxation, nemlig et Cole-Cole plot. Et Cole-Cole plot angiver, som vi har set i 1.2.4, imaginærdelen af  $\epsilon_r^*$  (den komplekse frekvensafhængige permittivitet) mod realdelen af  $\epsilon_r^*$  normeret med  $\epsilon_0 - \epsilon_{r\infty}$ .

I fig.2.2.10 ses et sådant plot af den her foreslåede model med varierende K-parameter, mens fig.1.2.4.3 viser det tilsvarende plot for Davidson-Cole-ligningen.

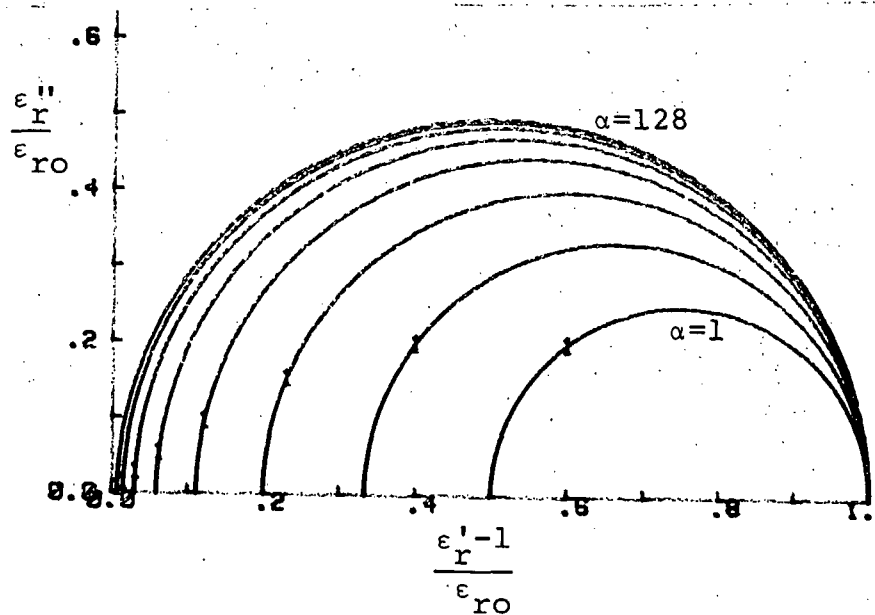


fig.10a.  $K=0$ .  $\omega_r=1$  er markeret med 1, og  $\alpha$  løber mellem 1 og 128 ( $\alpha$  fordobles mellem hver kurve)

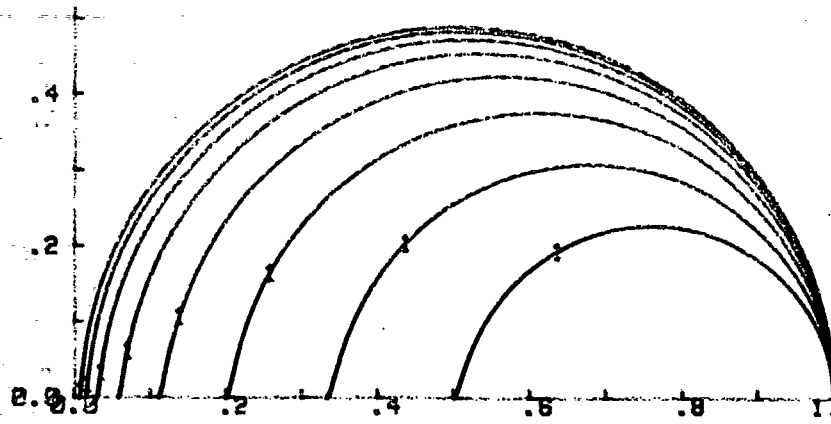


fig.10b.  $K=0.1$ . Ellers som 10a.

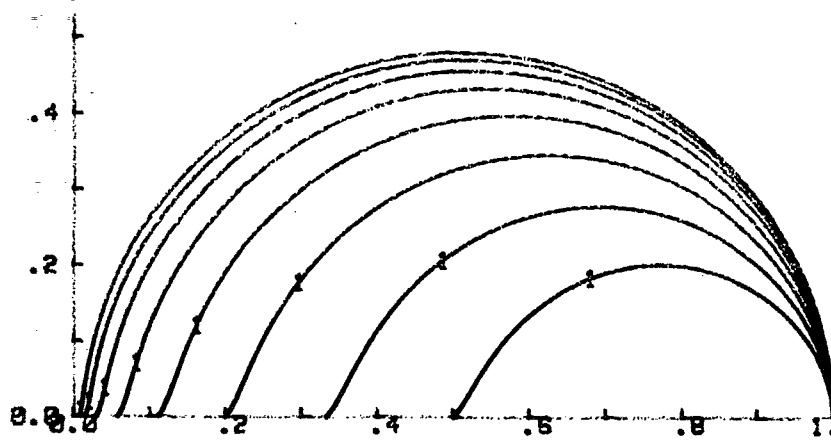


fig.10c.  $K=-.25$ . Ellers som 10a.

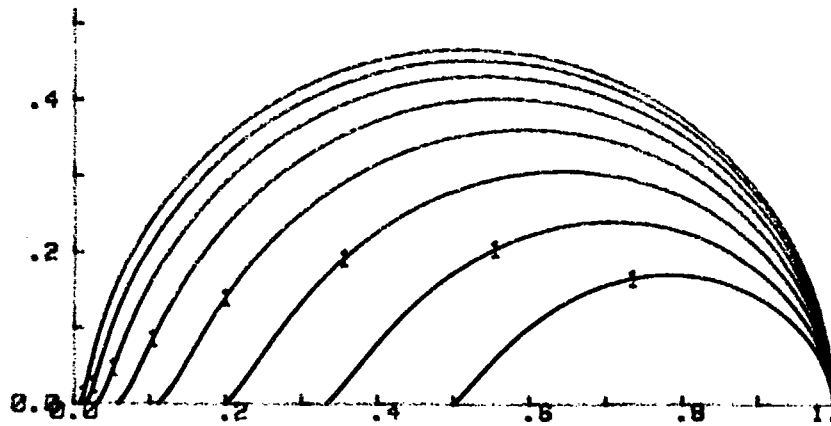
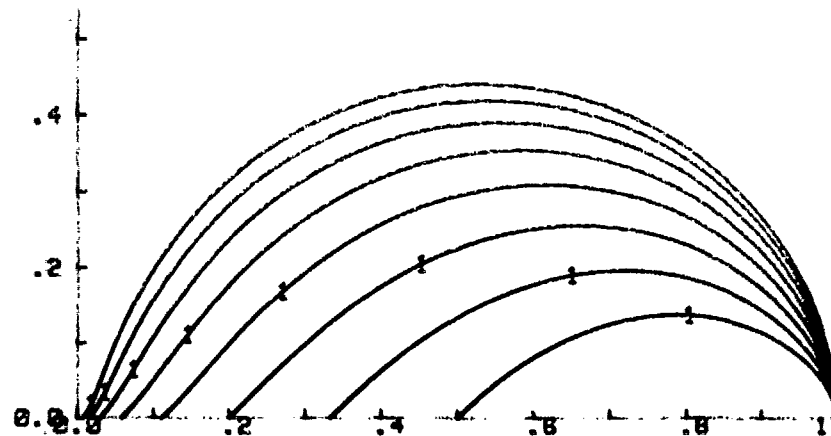


fig.10d.  $K=0.5$ . Ellers som 10a.



### KAPITEL 3: MÅLINGER, FITNING OG RESULTATER.

I dette kapitel gennemgås resultaterne af de målinger, der er foretaget på de tre væsker (glycerol, 1,2 propandiol og 1,3 propandiol).

Som vi har nævnt i sidste kapitel, har vi ikke fulgt traditionen for præsentation af måleresultater for dielektrisk relaxation, men har derimod målt  $\log(|Y|(\nu))$  som funktion af  $\log(\nu)$ , idet dette giver et godt overblik over forløbet ved alle frekvenser, i modsætning til Cole-Cole diagrammet, hvor de store frekvenser bliver presset sammen på et meget kort stykke af buen. Dette betyder især noget for den her foreslåede model, da  $(\omega)^{\frac{1}{2}}$ -leddet fra BEL-udtrykket giver anledning til et meget bredt relaxationsforløb. Men samtidig mister man naturligvis fordelene ved det nemt overskuelige og næsten temperaturafhængige plot.

Dette kapitel vil blive delt i to dele. I første del undersøges måleresultaterne for glycerol ved følgende fremgangsmåde. Udfra en række målinger ved relativt høje temperaturer fastlægges polarisationskondensatorens,  $C_1$ , temperaturafhængighed. Denne afhængighed bruges til at fastlægge polarisationskondensatorens værdi ved en temperatur, hvor opførselen for store frekvenser er godt bestemt. Nu kan den kondensator, der modsvarer væskens elastiske egenskaber,  $C_2$ , bestemmes ved denne lave temperatur og ved at benytte  $G_\infty$ 's temperaturafhængighed kan  $C_2$ 's værdi ekstrapoleres til de andre temperaturer. Ved at fastlægge BEL-parameteren,  $K$ , til 1 reduceres modellen til en en-parametermodel, idet den eneste resterende fitteparameter bliver  $kr^3_n := Etakr$ .

Da endvidere

$$C_1 = \frac{F}{k_B T} C_0$$

og

$$C_2 = \frac{F}{kr^3 G_\infty} C_0$$

kan  $r^3$  bestemmes, hvis man bruger  $k=8\pi$ . Til slut behandles temperaturafhængigheden af  $E_{\text{takr}}$  (fittedparameter) og sammenlignes med viscositetens temperaturafhængighed.

I anden del undersøges måleresultaterne for 1,2 propandiol. Dette er ikke gjort efter samme opskrift, idet  $G_\infty(T)$  ikke har været kendt for 1,2 propandiol, så i stedet er måleresultaterne blot fittet til det bedst mulige fit (stadig med  $K=1$ ), for derefter at blive behandlet med hensyn til de indgående størrelses temperaturafhængighed. I denne del burde der også have været en behandling af 1,3 propandiol, men desværre har det vist sig, at målingerne her har været ubrugelige. Dette skyldes, at 1,3 propandiol på en eller anden måde er blevet ødelagt af kondensatorpladerne, sådan at stoffet har ændret sig væsentligt i løbet af måleserien. Der vil senere i IMFUFA blive foretaget målinger på 1,3 propandiol med guldbelagte kondensatorer, men disse var endnu ikke kommet frem, da de her gennemgæede målinger blev foretaget.

Før gennemgangen af de to sæt måleresultater vil vi dog lige se lidt på opstillingen. I fig 2.2.9 kan princippet i modellen ses, men den faktisk brugte opstilling giver et lidt andet billede, som det fremgår af fig.3.1. Her er  $G$  en vekselstrømsgenerator, der kan levere inputspændingen i frekvensområdet 20Hz til 200kHz,  $C_0$  er en kondensator med den væske, som skal undersøges, placeret i en kryostat med mulighed for termostatering fra ca. 170°K til omkring stuetemperatur, og  $R_m$  er en modstand (20 $\Omega$  eller 200 $\Omega$ ) ind-

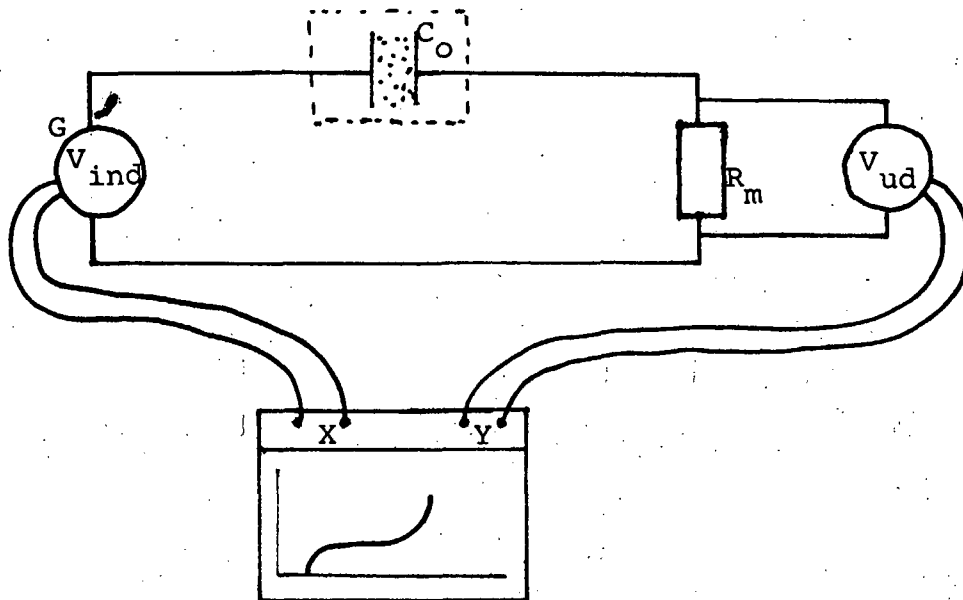


fig.1

skudt til at måle spændingen  $|V_{ud}|$  over. Generatoren har et udtag, der giver en spænding, som er proportional med logaritmen til frekvensen,  $\nu$ , og voltmeteret et tilsvarende udtag, der giver en spænding proportional med

$$\log(|V_{ud}|/3 \cdot 10^{-3}),$$

Sættes disse to spændinger ind på en x-y-skriver kan man ved at variere frekvensen få det ønskede plot tegnet ud for alle frekvenser. Variationen af frekvensen blev styret af en elektrisk sweep-kontrol, således at hele frekvensområdet blev gennemløbet på ca.  $\frac{1}{2}$  min. Dette gav den fordel, at temperaturen ikke ændrede sig væsentlig under målingerne. Generator og voltmeter var et Brüel og Kjær: Heterodyne analyser, type 2010 med automatisk frekvensfilter.

Denne opstilling giver en række kurver af

$$\log\left(\frac{|V_{ud}|}{3 \cdot 10^{-3}}\right) \quad \log\left(\frac{R_m |I(\nu)|}{3 \cdot 10^{-3}}\right) = \log\left(\frac{R_m |Y| (\nu) |V_{ind}|}{3 \cdot 10^{-3}}\right)$$

$$= \log|Y|(v) + \log \frac{R_m |V_{ind}|}{3 \cdot 10^{-3}}$$

mod  $\log v$ , og det er disse kurver, som der fittes til i det følgende.

Glycerol.

På fig.3.2 ses måleresultaterne for samtlige temperaturer indtegnet på en figur. Som det ses opfører væsken sig for små frekvenser, som vi har forudset, som en kondensator, idet vi i log-log-plottet får en linie med hældning 1. Tilsvarende har vi for store frekvenser. Desværre er frekvensområdet, der er målt i ikke så bredt, at vi kan indfange hele relaxationsforløbet ved en temperatur; men ved at ekstrapolere  $h_1$  (værdien af forlængelsen af linien, der angiver den effektive kondensator for små frekvenser ved  $\log(200\text{kHz})$  (se fig.3.3)), via en ekstrapolation af polarisationskondensatoren,  $C_1$ , kan  $h_1$  fastlægges i hele temperaturområdet.

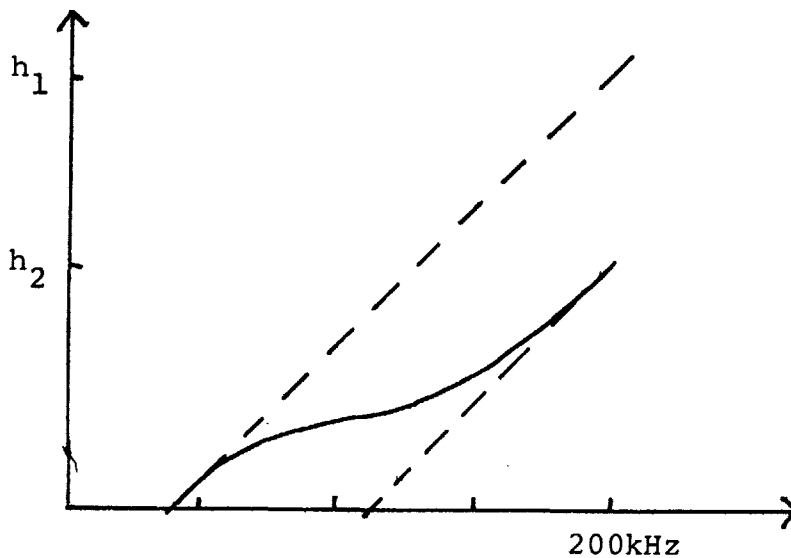


fig.3.

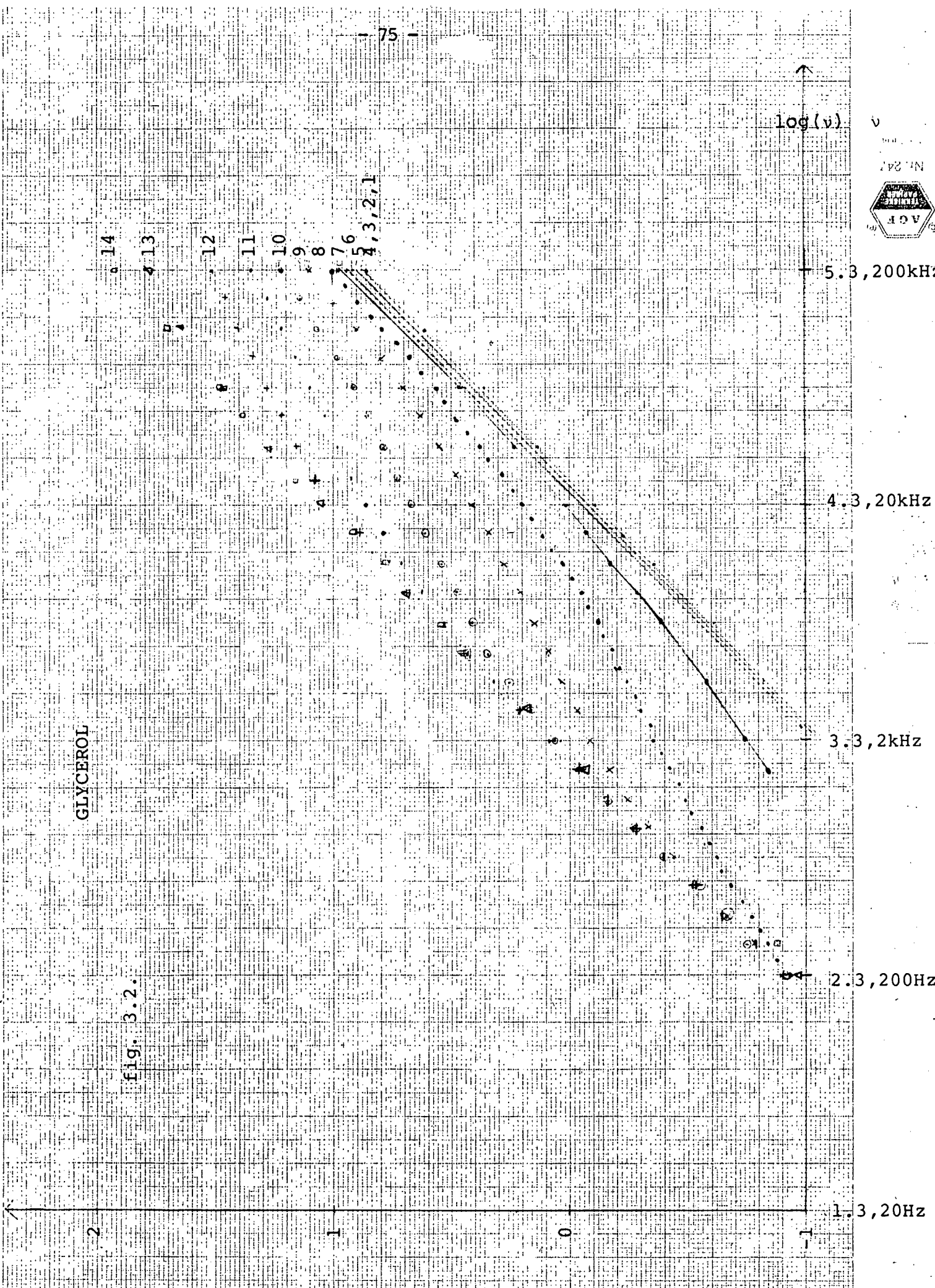
I tabel 3.1 er angivet de temperaturer for hvilke  $h_1$  og dermed  $C_1$  kan bestemmes udfra målingerne.

$C_1$  er givet ved

$$C_1 = 10^{h_1} \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ volt}}{R_m V_{ind}^2 \cdot 10^5 \text{ Hz} \cdot 2\pi} - C_0$$

GLYCEROL

fig. 3.2.



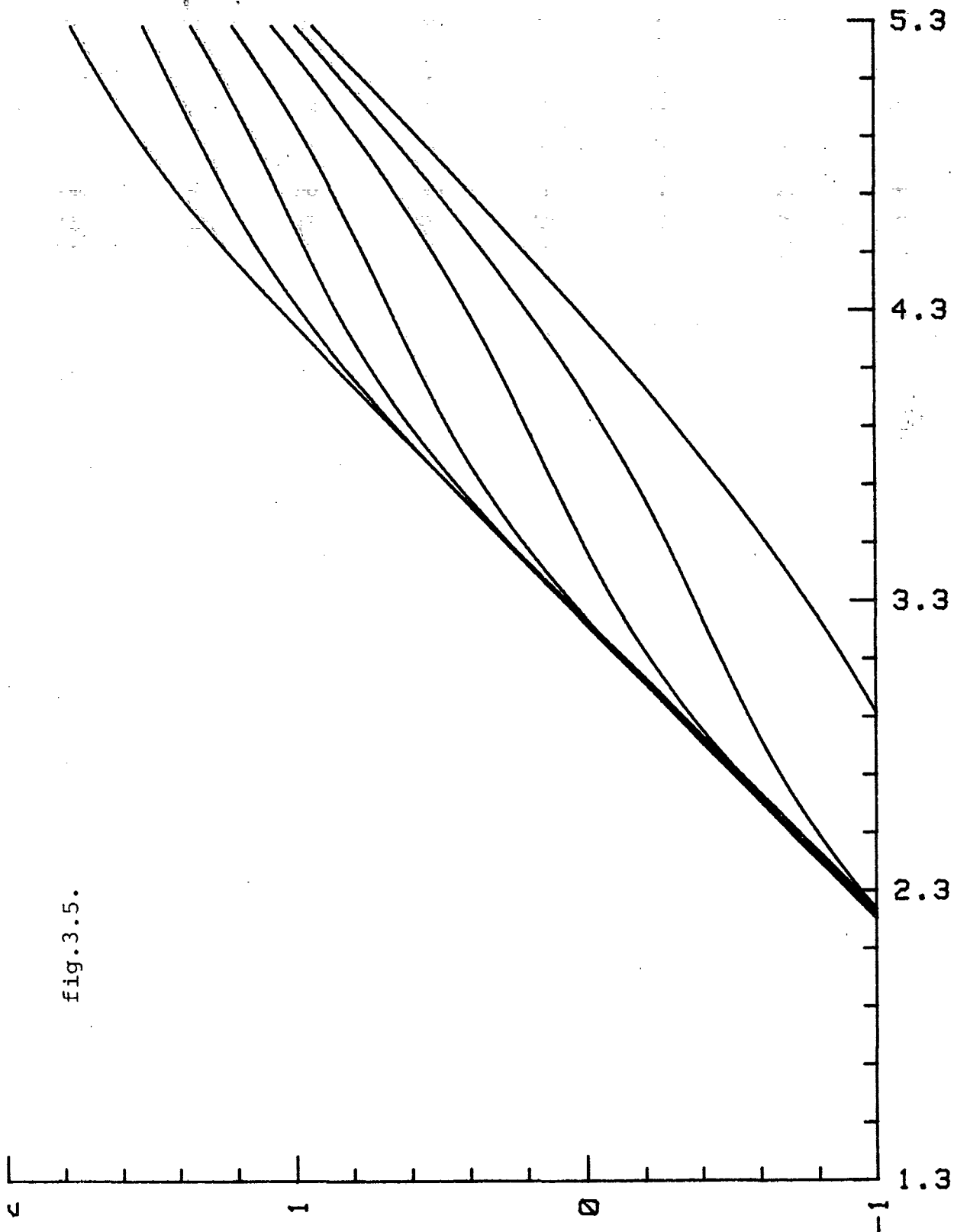


fig.3.5.



nr.	T	$^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T}$	$10^{-3}/^{\circ}\text{K}$	$h_1$	$C_1$	$10^{-9}\text{F}$
14	253		3.95		2.04	1.42	
13	242		4.13		2.06	1.50	
12	234.5		4.26		2.08	1.55	
11	230		4.35		2.09	1.59	
10	226		4.42		2.10	1.62	
9	221		4.52		2.11	1.66	

tabel 3.1

og da vi fra kapitel 2.2 har at

$$C_1 = \frac{F C_0}{k_B} \frac{1}{T}$$

kan  $C_1$  findes for alle temperaturer. På fig.3.4 er  $C_1$  vist mod  $1/T$ ; denne kurve giver dels belæg for proportionaliteten med  $1/T$ , og dels antyder den at Lorentz-felt-beskrivelsen enten ikke er rimelig, eller at den kritiske temperatur er meget lav.

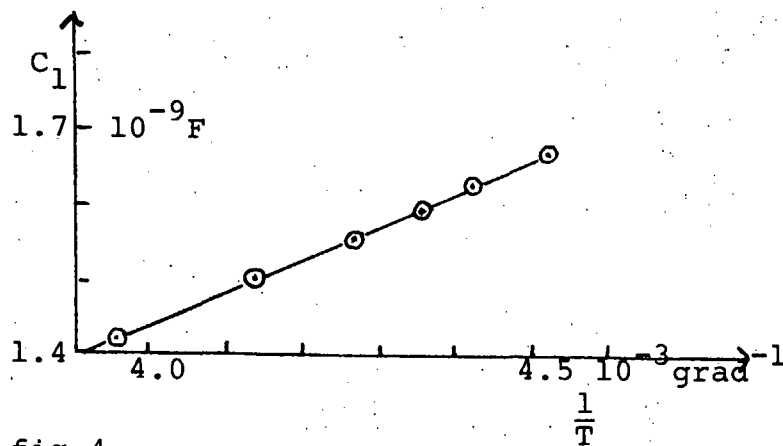


fig.4

I tabel 3.2 gengives de ekstrapolerede værdier af  $C_1$  og de dertil svarende  $h_1$ -værdier.

nr.	T	$^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T}$	$10^{-3}/^{\circ}\text{K}$	$C_1$	$h_1$	$10^{-9}\text{F}$
8	216		4.63		1.71	2.12	
7	209		4.78		1.77	2.13	
6	199		5.03		1.88	2.16	
5	188.5		5.31		2.00	2.19	
4	179.5		5.57		2.11	2.21	
3	171.5		5.83		2.22	2.23	

tabel 3.2.

Efter denne fastlæggelse af  $h_1$  for alle temperaturer skal  $h_2$  (værdien af forlængelsen af linien, der angiver den effektive kondensator for store frekvenser ved  $\log(200\text{kHz})$  (se fig.3.3)). Som vi tidligere har nævnt er  $h_2$  og dermed  $C_2$  godt bestemt for de lave temperaturer (se tabel 3.3)

nr.	T <sup>°K</sup>	$h_2$	$C_2 \cdot 10^{-11} \text{F}$
1	153	0.86	4.72
2	161	0.86	4.73
3	171.5	0.87	4.93
4	179.5	0.88	5.12
5	188.5	0.88	5.13
6	199	0.89	5.75
7	209	0.94	7.61

tabel 3.3.

$C_2$  er bestemt af G som

$$C_2 = \frac{F C_0}{kr^3 G_\infty}$$

og når vi vil finde  $C_2$ 's temperaturafhængighed, må vi gå via  $G_\infty$ 's temperaturafhængighed. For temperaturer over glaspunktet (190-200<sup>°K</sup>) har Slie og Madigosky (Slie & Madigosky, 1968, s.2812) angivet følgende udtryk for  $G_\infty$  som funktion af temperaturen.

$$G_\infty(T) = (10.13 - 0.0274 T(^{\circ}\text{K})) \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

$h_2$  er kun bestemt for een temperatur over glastemperaturen nemlig  $T=209^{\circ}\text{K}$ . Ved denne temperatur er

$$G_\infty(209^{\circ}\text{K}) = 4.40 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

og da

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2} = \frac{kr^3 G_\infty}{k_B T}$$

fås

$$\begin{aligned} kr^3 &= k_B T \frac{C_1(209)}{C_2(209) G_\infty(209)} \\ &= 15.25 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

svarende til, idet vi bruger  $k=8\pi$ ,

$$r = 0.85 \text{ \AA}$$

Ved at anvende  $G_\infty(T)$  i udtrykket for  $C_2$  kan  $C_2$  og dermed  $h_2$  bestemmes i hele temperaturintervallet (se tabel 3.4.)

nr.	T °K	$C_2$ $10^{-11} F$	$h_2$
7	209	7.61	0.94
8	216	7.94	0.94
9	221	8.13	0.94
10	226	8.42	0.95
11	230	8.63	0.95
12	234.5	8.88	0.96
13	242	9.37	0.97
14	253	10.15	1.00

tabel 3.4.

Hermed er  $h_1$  og  $h_2$  fastlagt i hele temperaturområdet, og der kan ved hjælp af regneprogrammet (bilag 1) fittes med den ene parameter  $Et_{akr}$ , idet det benyttes at BEL-parameteren  $K=1$ .

I fig. 3.5. ses de fittede kurver svarende til de målte data i fig. 3.2. Som det fremgår er der en overordentlig god overensstemmelse mellem målinger og fit.

I opstillingen af modellen antog vi at fitteparameteren  $Et_{akr} = kr^3 \eta$  var direkte proportional med væskens viscositet  $\eta$ . Tabel 3.5 giver  $Et_{akr}$  som funktion af temperaturen for de 7 fittede kurver.

nr.	T °K	Etakr 10 <sup>-26</sup> Js
7	209	6000
8	216	800
9	221	220
10	226	65
11	230	27.5
12	234.5	12.0
13	242	3.75

tabel 3.5.

Glycerols viscositet,  $\eta$ , er ifølge Slie og Madigosky (Slie & Madigosky, 1968, s. 2812) givet ved

$$\ln \eta (\text{poise}) = -6.227 + 0.2204 \cdot 10^9 \frac{1}{T^3}$$

I fig 3.6 er  $\ln(\text{Etakr})$  afbildet mod  $1/T^3$  og den fremkomne linie har hældningen

$$0.193 \cdot 10^9$$

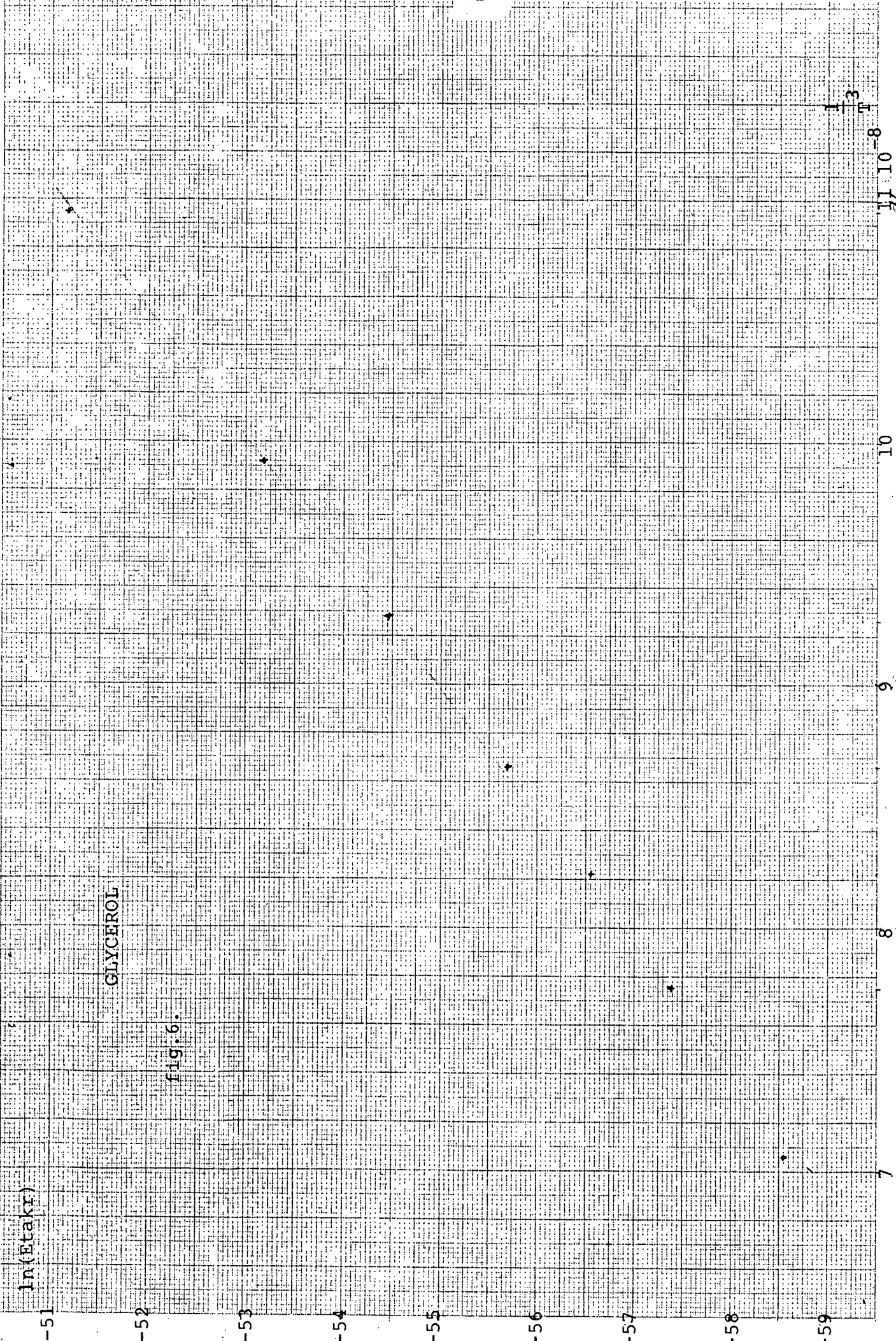
altså meget tæt på det forventede udfra Slie og Madigosky.

De størrelser fra modellen vi hidtil har sammenlignet med de viscoelastiske parametre har vi kun kunnet sammenligne indirekte, men maxwell-relaxationstiden,  $\tau_m$ , bør være direkte sammenlignelig. Fiorito og Meister (Fiorito & Meister, 1972, s. 4614) giver i deres figur 10 den mekaniske shear relaxationstid, som funktion af temperaturen. Jeg har ekstrapoleret deres kurve til  $1/T = 4.13 \cdot 10^{-3} \text{grad}^{-1}$  svarende til en temperatur på 242 °K. Herved bestemmes  $\tau_m$  til

$$\tau_m = 9 \cdot 10^{-7} \text{s} \quad \text{ved } 242 \text{ °K}$$

Ved de her udførte dielektriske relaxationsforsøg fås

$$\tau_m = 8.7 \cdot 10^{-7} \text{s} \quad \text{ved } 242 \text{ °K}$$



GLYCEROL

fig. 6

ln(Eta cr)

-51  
-52  
-53  
-54  
-55  
-56  
-57  
-58  
-59

7 8 9 10

3



No. 247

altså igen en fin overensstemmelse.

Vi kan med andre ord konstatere, at der er overensstemmelse mellem den dielektriske relaxationsmodel og de viscoelastiske parametre både i lavfrekvensgrænsen (viscositeten) og i højfrekvensgrænsen (elasticiteten), der er altså godt belæg for at elementstivhedsfunktionen  $G^*$  kan måles direkte udfra dielektriske forsøg.

Som afslutning på dette afsnit om glycerol ser vi på nogle målinger foretaget af Niels Boye Olsen af real- og imaginærdel af den relative dielektricitetskonstant. I fig. 3.7 er disse resultater præsenteret i et Cole-Cole diagram, sammen med den teoretiske kurve (fuldt optrukket) hvor  $\alpha$ , den eneste fitteparameter fastlægges som forholdet mellem  $\epsilon_{r0}$  og  $\epsilon_{r\infty}$ . De stiplede kurver er Davidson-Cole buer med fitteparameter  $\beta$  henholdsvis lig 0.4, 0.5 og 0.6. Som det ses giver den her foreslåede model både i høj- og lavfrekvensgrænsen det bedste fit, mens buen dog synes at blive noget for høj. Sammenlignes den fuldt optrukne bue med de tre Davidson-Cole buer enkeltvis, er der dog ikke tvivl om, at den alt i alt giver det bedste fit til målingerne.

### 1,2 propandiol.

Som nævnt er fremgangsmåden noget anderledes ved behandlingen af 1,2 propandiol. Målingerne er foretaget på samme måde og i fitteproceduren har der været gået ud fra at BEL-parameteren var 1 ligesom for glycerol. Men da  $G_{\infty}(T)$  ikke var kendt for 1,2 propandiol har der ikke været samme muligheder for at ekstrapolere  $h_1$  og  $h_2$ . I stedet er der foretaget fitning med  $h_1$  og  $h_2$  som frie fitteparametre og desuden også med Etakr.

På fig. 3.8 ses måleresultaterne og på fig. 3.9 ses de tilsvarende fit for 5 af disse kurver. Som det

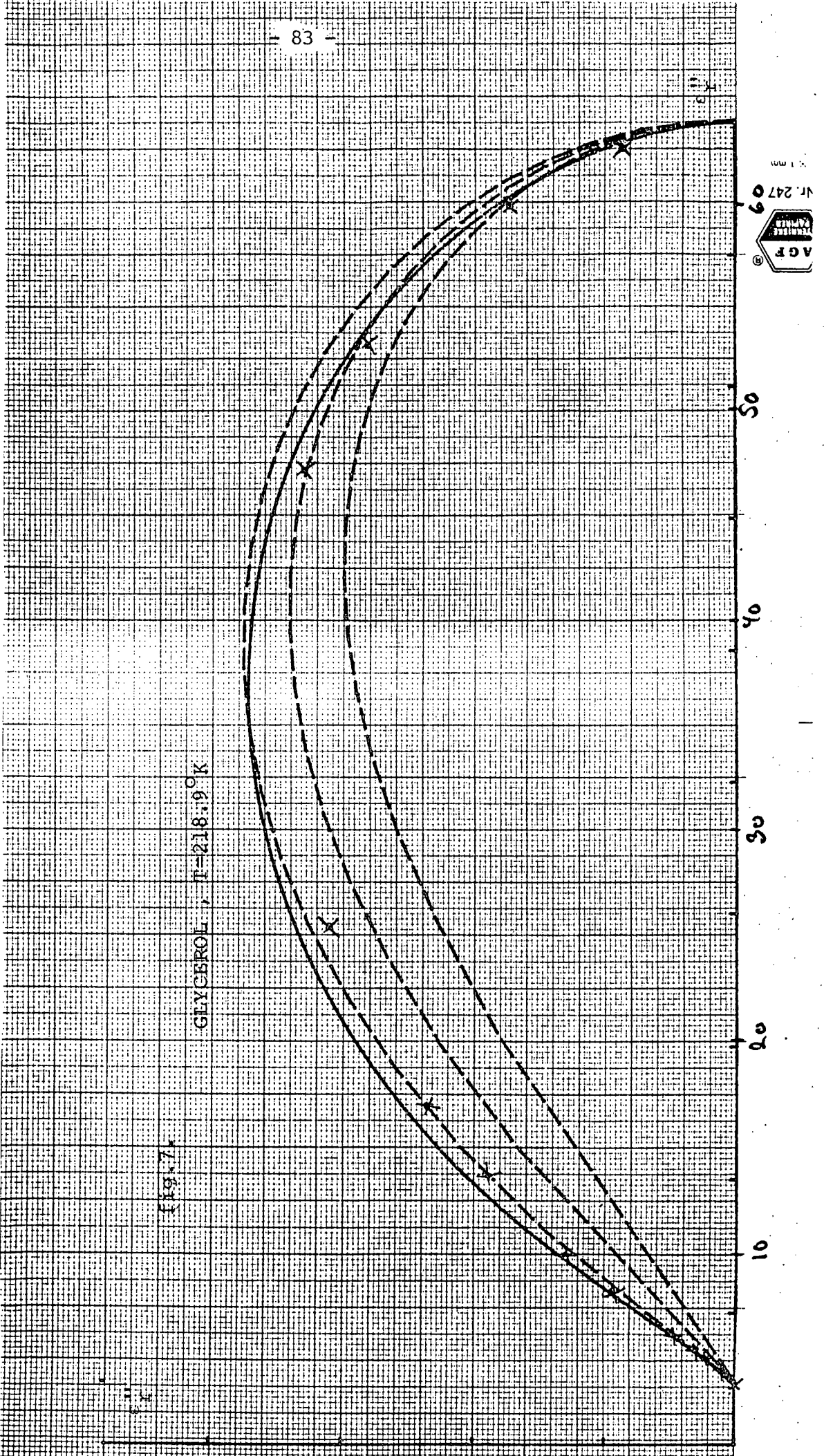


Fig. 7

GLYCEROL,  $T = 218.9^{\circ}\text{K}$

0 = 1  
 • = 2  
 x = 3  
 Δ = 4  
 □ = 5  
 + = 6  
 † = 7  
 ○ = 8  
 - = 9  
 + = 10

1,2 PROPANDIOL

fig. 8

log(v), v

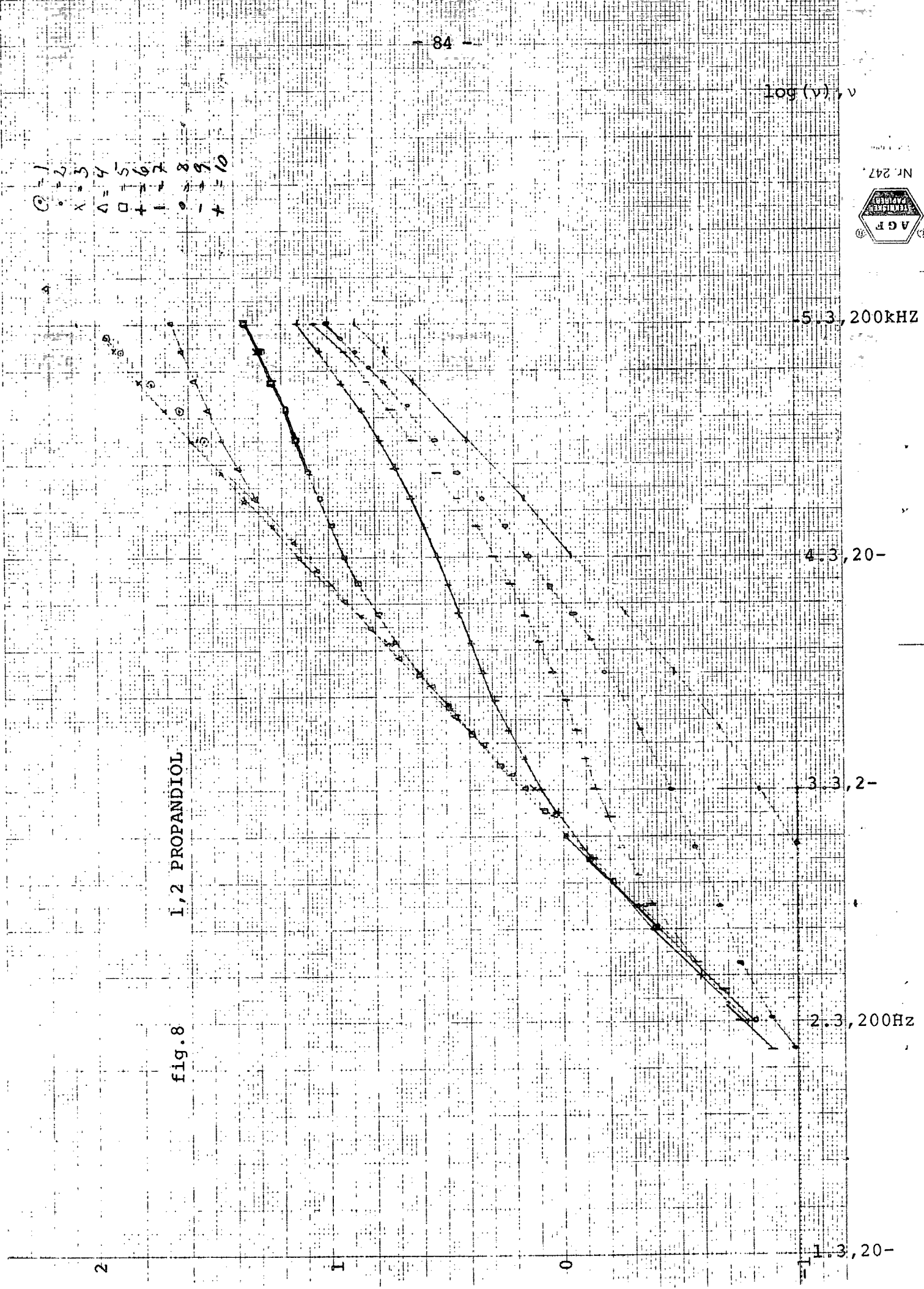
5.3, 200kHz

4.3, 20-

3.3, 2-

2.3, 200Hz

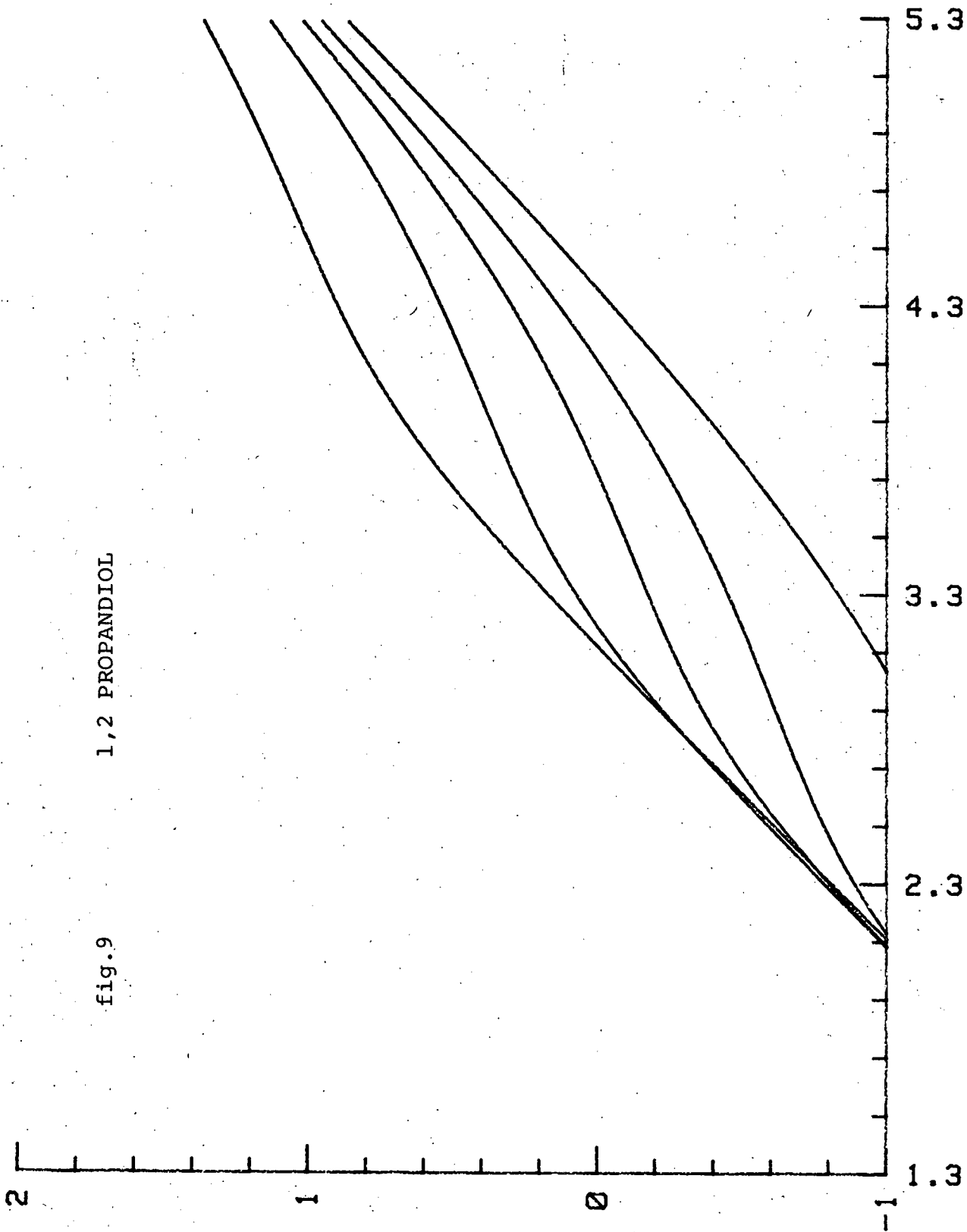
1.3, 20-





1,2 PROPANDIOL

fig.9



fremgår er der en overordentlig god overensstemmelse mellem målinger og teori, og ser vi lidt på de øvrige resultater kan vi få rimelige temperaturafhængigheder frem for  $C_1$  og  $C_2$ . I tabel 3.6 ses for hver temperatur,  $C_1$ , dels beregnet udfra målte  $h_1$  og dels fastlagt ved fitteproceduren, og  $C_2$ , henholdsvis målt og fastlagt ved fitningen.

nr.	T °K	$10^{-9}F$ $C_{1\text{målt}}$	$10^{-9}F$ $C_{1\text{fitt}}$	$10^{-10}F$ $C_{2\text{målt}}$	$10^{-10}F$ $C_{2\text{fitt}}$
1	244.7	1.33			
2	234.4	1.50			
3	222.5	1.73			
4	214	1.81			
5	207.5	2.01	2.02		0.79
6	202	2.09	2.14		0.76
7	196.5	2.26	2.21		0.73
8	192		2.45		0.72
9	185		2.60	0.61	0.61
10	183			0.60	
11	178			0.53	
12	174			0.53	

tabel 3.6.

De fundne værdier for Etakr kan ses i fig.3.10 og i fig. 3.11 ses de i et semilogaritmisk plot. De to figurer tilsammen giver godt belæg for at Etakr afhænger eksponentielt af temperaturen, ligesom den størrelse vi i modellen postulerer den hænger sammen med, nemlig viscositeten.

Det vigtigste resultat ved arbejdet med 1,2 propan-diol er imidlertid, at det tydeligvis er muligt, at fitte måleresultaterne til den her foreslåede model.

g



200

195

190

185

1,2 PROPANDIOL

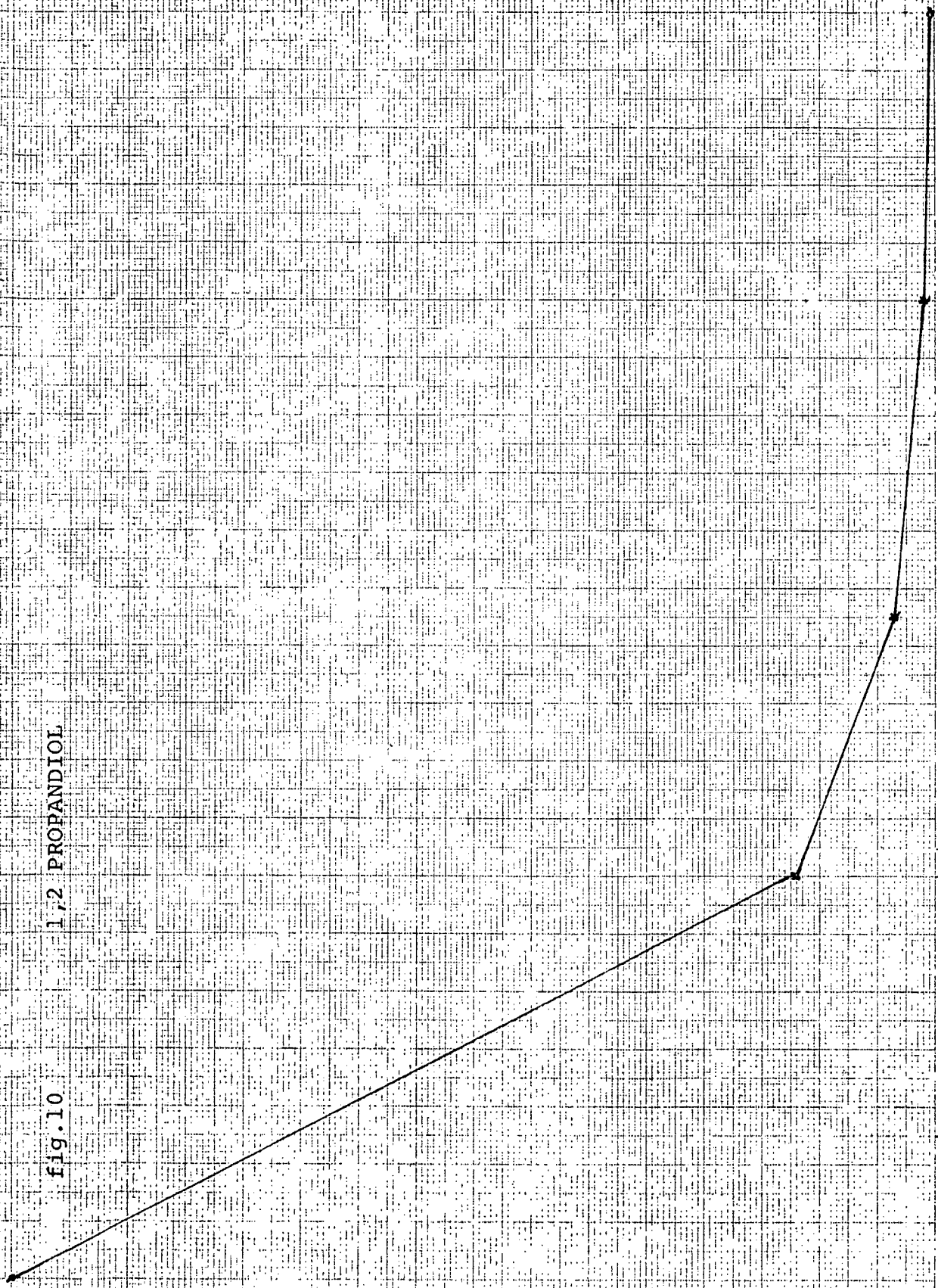
fig.10

Etakr x 10<sup>-22</sup>

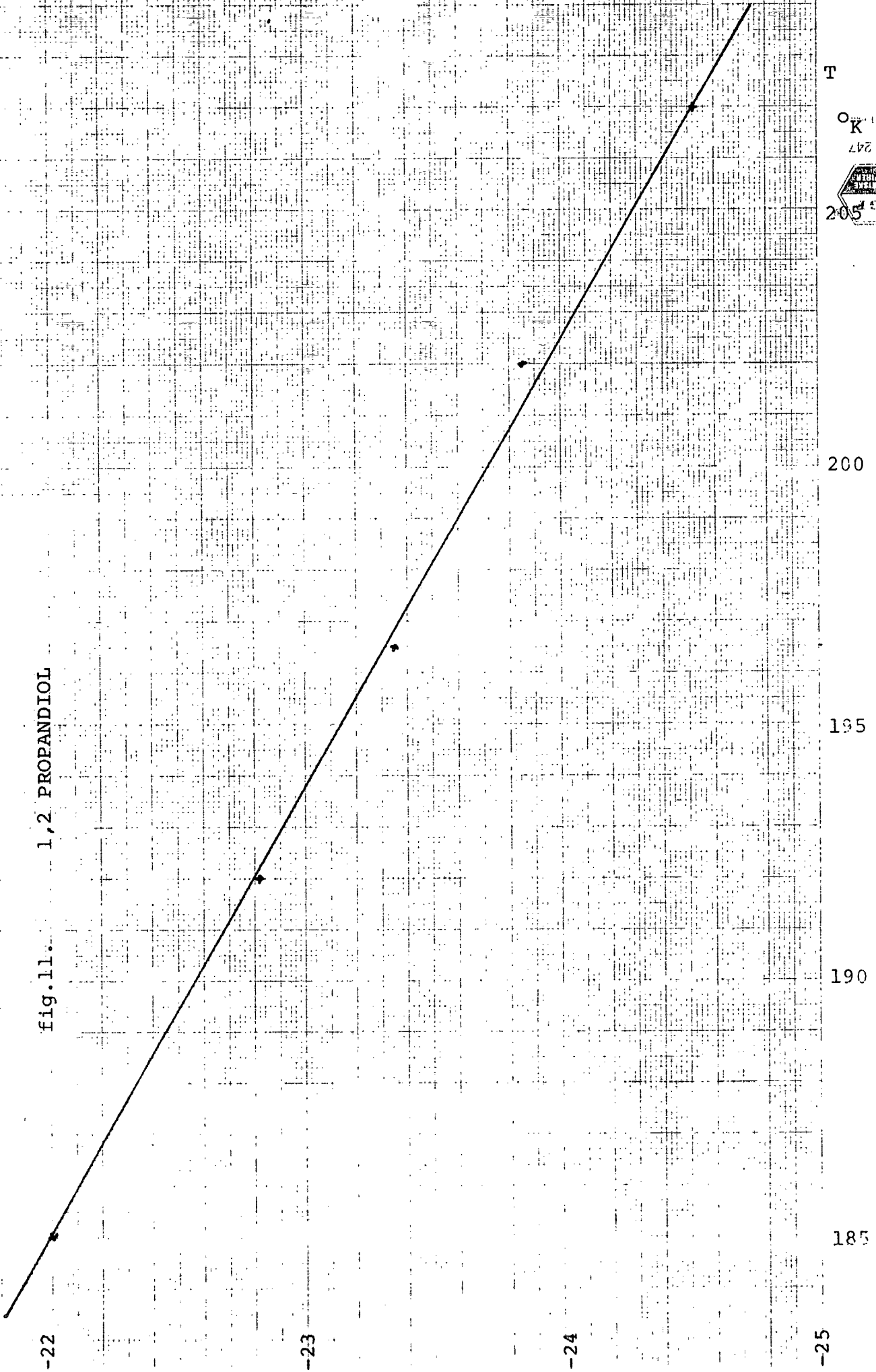
1

0.5

0.25



log (Etakr) 1,2 PROPANDIOL



T  
K  
№ 247  
205  
AVP

## KAPITEL 4: DISKUSSION.

Den følgende diskussion vil være delt op i to adskilte dele. I den første del diskuteres den foreslåede model i forhold til de foretagne målinger, mens den anden del beskæftiger sig med metoder til opstilling af modeller i fysikken.

Den foreslåede model følger Debye i forsøget på at sammenknytte dielektrisk relaxation og viscoelastisk relaxation, men i stedet for at indbygge en Newtonsk væskemodel i en model for den dielektriske relaxation, indbygges den såkaldte BEL-model. Dette giver anledning til følgende udtryk for den komplekse frekvensafhængige relative dielektricitetskonstant:

$$\epsilon_r^* = 1 + \frac{n p^2}{\epsilon_0 k_B T} \frac{(1 + s_r + 2K(s_r)^{\frac{1}{2}})}{(1 + (1+\alpha)s_r + 2K(s_r)^{\frac{1}{2}})}$$

hvor

$$\alpha = \frac{\tau_D}{\tau_m} = \frac{(kr^3) G_\infty}{k_B T}$$

og

$$s_r = -i\omega\tau_m = -i\omega\frac{\eta}{G_\infty}$$

Ved at anvende værdier for  $G_\infty$ , som er fundet ved viscoelastiske målinger, reduceres modellen i realiteten til en en-parametermodel, hvor den eneste parameter, der skal bestemmes er  $kr^3\eta$ . Fitteproceduren er således bundet af de viscoelastiske parametre, og så meget des mere overbevisende er det, at  $kr^3\eta$  viser samme temperaturafhængighed, som væskens viscositet.

Udfra disse resultater kan man med rimelighed konkludere at modellen er "tæt på". Faktisk giver den for korte tider (store frekvenser) et bedre fit end Davidson og Coles empiriske udtryk, som ikke har nogen som helst forklaringsværdi.

En anden ting som modellen umiddelbart giver, og som hos Harrison (harrison, 1976, s. 83) bruges som indicie på en sammenhæng mellem viscoelastisk relaxation og dielektrisk relaxation, er det nogenlunde faste forhold mellem  $\tau_D$  og  $\tau_m$ , dog, siges det, falder dette forhold med temperaturen. Denne temperaturafhængighed forklares direkte af modellen, idet

$$\alpha(T) = \frac{(kr^3)G_\infty(T)}{k_B T} = \frac{k_1}{T} + k_2$$

Ved opstillingen af modellen forudsættes, at hvert enkelt molekyle drejes af feltet og derved oplever et modkraftmoment fra væsken. Dette modkraftmoment er ifølge Stokes lov afhængig af molekylets radius. Som vi har set i sidste kapitel bestemtes denne radius for glycerol til 0.85 Å svarende til en diameter på 1.7 Å. Sammenlignes dette med glycerols molekylediameter beregnet fra vægtfylde og molvægt ( $d = 4.9$  Å), ses det at den bestemte diameter godt nok er af den rigtige størrelsesorden, men dog alligevel er noget for lille. Det eneste der betyder noget for modellens holdbarhed er imidlertid, at størrelsesordenen er korrekt, idet man på forhånd ikke kunne regne med, at Stokes lov var direkte anvendelig på det atomare niveau.

For glycerols vedkommende har det altså været muligt, at påvise en nær sammenhæng mellem væskens viscoelastiske og dielektriske egenskaber og for 1,2 propanediol, at den her foreslåede model giver et godt fit til eksperimentelle data.

Det synes umiddelbart overraskende, at der er så god overensstemmelse mellem modellen og målinger, da modellen ikke inddrager inducerede dipolmomenter, men derimod forklarer  $\epsilon_{r\infty}$  som værende begrundet i væskens elasticitet. En udbygning af modellen måtte derfor gå i to retninger, dels en inddragelse af de inducerede dipolmomenter, og dels en bearbejdning af den

tilgrundliggende viscoelastiske model med hensyn til en forståelse på det mikroskopiske niveau. Dette sidste må givetvis bygges på en vacansdiffusionsmodel, som i modsætning, til den af Phillips, Barlow og Lamb foreslåede en-dimensionale model, må være tre-dimensionel.

Ser man på udviklingen af modeller for dielektrisk relaxation falder det i øjnene, at der fra Debyes bevidste forsøg på at sammenknytte viscositet og dielektrisk relaxation er sket en udvikling i retning af, at finde det matematiske udtryk der giver det bedste fit for først derefter at søge efter fysiske tolkninger.

Med Davidson-Cole udtrykket er dette at finde et matematisk udtryk, der fitter, lykkedes overordentlig godt, men det har desværre ført til nogle højst besynderlige tolkninger. Som vi har set, har man sammenlignet den relative dielektricitetskonstant med en hel række af forskellige viscoelastiske responsefunktioner, ofte kun begrundet i, at ved sammenligning af visse modeller får man matematisk set ens funktionsudtryk frem og aldrig begrundet i teoretiske modelforestillinger, som kunne sammenknytte den dielektriske relaxation med de viscoelastiske responsefunktioner.

I denne fremstilling er der blevet lagt stor vægt på Debye's to modeller, til trods for, at den første nærmest kun omtales i litteraturen af pædagogiske og historiske årsager og den anden ikke omtales. Denne store vægt skal ses i sammenhæng med at Debye netop gjorde sig modelforestillinger om, hvad det er for mekanismer, der indgår i den dielektriske relaxation. Faktisk kan man opfatte den her foreslåede model, som en sammenbygning af Debyes to modeller (med et ekstra tilskud salt fra BEL-modellen). Vi har allerede set, hvordan polarisationskondensatoren i modellen i det væsentlige svarer til Debye's 1. teori

for den statiske dielektricitetskonstant, og vi skal nu se lidt på den effektive kondensator for små tider. Ser vi kun på væsken har vi to lagre,  $C_1$  og  $C_2$ , i serie med en effektiv kapacitet på

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

som rækkeudvikles ( $C_2 \ll C_1$ )

$$\begin{aligned} C &= C_2 \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \\ &= \frac{n p^2}{8\pi r^3 G_\infty \epsilon_0} \left(1 - \frac{k_B T}{8\pi r^3 G_\infty \epsilon_0}\right) C_0 \end{aligned}$$

der pudsigt nok svarer til temperaturafhængigheden i Debye's 2.teori

$$C_{D2} = \frac{2 n p^2}{3 \epsilon_0 p F} \left(1 - \frac{k_B T}{2 p F}\right) C_0$$

hvor  $F$  er Debyes lokalfelt.

Disse overvejelser fører, hvis vi ser på krybefunktionen for ledningsevneforsøget i tidsbilledet,  $J(t)$ , (fig.4.1.), til, at Debyes 1.teori i det væsentlige beskriver opførselen for store tider, mens Debyes 2. teori faktisk giver "springet" for små tider.

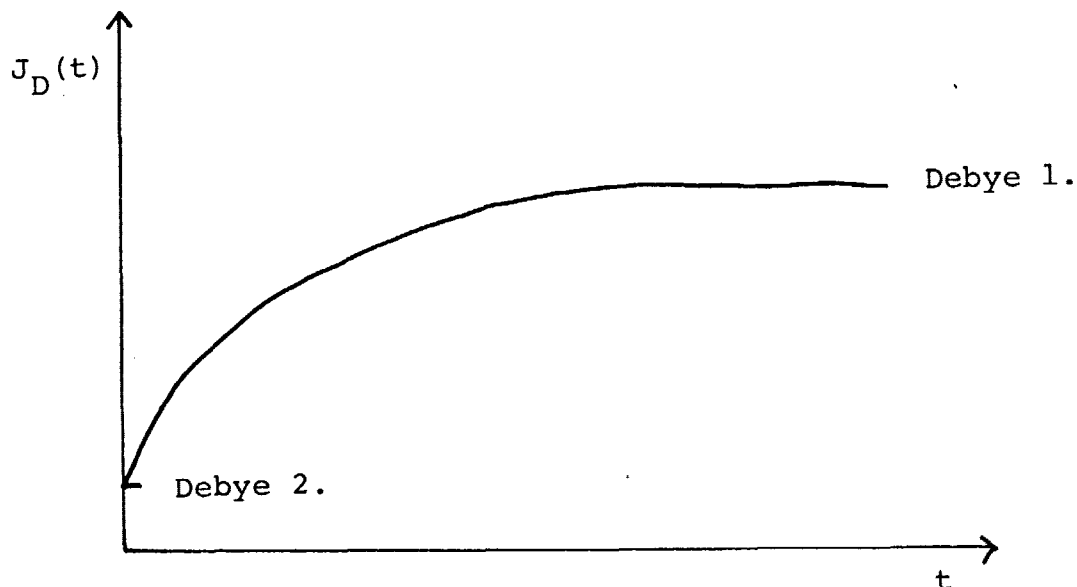


fig.1



Som vi har nævnt ovenfor, har udviklingen indenfor området dielektrisk relaxation fjernet sig fra Debyes teoretiske modeldannelser og gået over i en "jagten på det bedste fit". Dette er der sådan set ikke noget galt i, men når "det bedste fit" så bliver grundlaget for videre arbejde og for sammenligning med andre områder, bliver der nemt tale om et matematisk funderet korthus, uden et fysisk grundlag. For ethvert nyt "bedre fit", må de teoretiske modeller tages op til nyvurdering og modellernes byggestene må omorganiseres eller eventuelt udskiftes.

For at en sådan teoretisk udvikling af modeller skal kunne følge med det tunge matematiske apparat, må man betjene sig af teknikker, der er egnede til at kategorisere modeltyper, og hvorfra man kan bygge nye modeller med basale byggesten. En sådan teknik er energibåndsteknikken kombineret med responsefunktionsteorien. Med en sådan teknik i hånden ville man ikke forfalde til at sammenligne f.eks. den viscoelastiske modulusfunktion med den relative dielektricitet, idet denne sidste er en krybefunktion.

lørdag d.8. marts 1980

*Gert Kreinøe*  
Gert Kreinøe

## LITTERATURLISTE.

(G.K.Andreasen et al.,1975)

George Kjærgård Andreasen et al., projekt-rapport fra frie øvelser (fysik 2), vejledt af Niels Boye Olsen, Stencil, Københavns Universitet, 1975.

(Barlow et al.,1967a)

A.J.Barlow, J.Lamb, A.J.Matheson, P.R.K.L. Padmini & J.Richter: Viscoelastic Relaxation of Supercooled Liquids. I. I Proc. Roy. Soc., A298, s.467-480, 1967.

(Barlow et al.,1967b)

A.J.Barlow, A.Erginsaw & J.Lamb: Viscoelastic Relaxation of Supercooled Liquids.II. I Proc. Roy. Soc., a298,s.481-494,1967.

(P.V.Christiansen,1978)

Peder Voetmann Christiansen: Dynamik og Diagrammer. Tekst nr.8 i IMFUFAS tekstserie, RUC,1978

(P.V.Christiansen,1979)

Peder Voetmann Christiansen: Semiotik og Systemegenskaber (1), Tekst nr.22 i IMFUFAS tekstserie, RUC, 1979.

(P.V.Christiansen,1979b)

Peder Voetmann Christiansen: Middelfeltteorier for nematisk orden. Kopierede noter til kursus i væskedynamik, 1979.

(Cole&Cole,1949)

K.S.Cole & R.H.Cole. I Journal of Chemical Physics 9,341, 1949. Taget fra (Hill et al., 1969).

(Fiorito & Meister, 1972)

R.B.Fiorito & R.Meister : Pressure and Temperature Studies of NMR Translational Relaxation in Hydrogen Bonded Liquids. I Journal of Chemical Physics, vol 56, nr.9, maj 1972, s.4605-4619.

(Frenkel, 1955/46)

J.Frenkel: Kinetic Theory of Liquids, Dover Publications inc., New York, 1955.

(Harrison, 1976)

Gilroy Harrison: The Dynamic Properties of Supercooled Liquids, Academic Press, London, 1976.

(Hill et al., 1969)

Nora E. Hill, Worth E. Vaughan, A.H.Price & Mansel Davies: Dielectric properties and molecular behaviour. Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.

(Phillips et al., 1972)

M.C.Phillips, A.J.Barlow & J.Lamb: Relaxation in liquids: a defect-diffusion model of viscoelasticity. I Proc. Roy. Soc., London, a329, s.193-218, 1972.

(Slie & Madigosky, 1968)

W.M.Slie & W.M. Madigosky: Pressure dependence of the Elastic Moduli of Liquid Glycerol. I Journal of Chemical Physics, vol.48, nr.6, marts 1968, s.2810-2817.

### BILAG 1: Fitteprogram

Bilaget indeholder det program, der er anvendt ved behandlingen af resultaterne. Programmet er skrevet i BASIC.

I linie 530 og 540 beregnes den komplekse impedans, 530 giver realdelen (svarende til imaginærdelen af dielektricitetskonstanten) og 540 giver imaginærdelen.

```
! PROGRAMMET HEDDER "Diel1"
! Dette program tegner et log(Ny)-log(MOD(Y)) plot for DIEL modellen
! Først indlæses de kendte værdier af tempepratur, kondensatorens
! kapacitet ,Co, og dernæst de maalte værdier for h1 og h2 , de
50 ! to effektive kondensatorliniers skæring med 200kHz, (for henholds-
60 ! vis smaa og store frekvenser. Desuden indlæses fitteparametrene K og
70 ! Etakr. Ro er sat til 200HM og V til 9volt.
80 INPUT "Hvad er temperaturen(i grad Kelvin)",T
90 Co=3.7E-11
100 Ny3=Ny2=2.00E5
110 INPUT "Angiv skæringen mellem Cs-kondensatoren og 200kHz",M
120 INPUT "Og tilsvarende for Cg-kondensatoren",L
130 ! *****
140 ! Alfa, C1 og C2 beregnes
150 ! *****
160 Ro=20
170 V=9
180 Kb=1.38054E-23
190 Bb=M-LGT(V*Ro/3)-LGT(Ny2)-3
200 Cs=10^Bb
210 C1=Cs-Co
220 F=Kb*T*(Cs/Co-1)
230 Cc=L-LGT(V*Ro/3)-3-LGT(Ny3)
240 Cg=10^Cc
250 C2=C1*(Cg-Co)/(Cs-Cg)
260 Alfa=F/((Cg/Co-1)*Kb*T)
270 Guenkr=Alfa*Kb*T
280 PRINTER IS 16
290 PRINT "Guenkr",Guenkr
300 ! *****
310 ! Dernæst indlæses de Ønskede fitteparametre, Etakr OG K
320 ! *****
330 INPUT "BEL-parameteren K indlæses",K
340 INPUT "Etakr indlæses",Etakr
350 Taum=Etakr/Guenkr !***** Taum beregnes.
360 Taud=Alfa*Taum !***** Taud beregnes.
370 Nymin=20 !***** Frekvensområde
```

```
*****
440 DIM Y1(200),Y2(200),Ymod(200),Ny(200)
450 I=0
460 Ny=Nymin
470 Loop: !
480 Nyr=Ny*Taum
490 Ny(I)=Ny
500 O1=2^.5*K*Nyr^.5
510 O2=(1+Alfa)*Nyr
520 N=(1+O1)^2+(O2+O1)^2
530 Y1(I)=V*Ro*Nyr*Co/F*(1+O1)*Alfa*Nyr/(Taum*N*Kb*T)
540 Y2(I)=- (Nyr*V*Ro*Co/Taum*(1+F/(Kb*T*N))*((1+O1)^2+(Nyr+O1)*(O2+O1)))
550 Ymod(I)=SQR(Y1(I)^2+Y2(I)^2)
560 Ny=Ny*1.05
570 IF Ny>=Nymax THEN Ud

-----
630 FOR I=0 TO Imax
640 X(I)=LGT(Ny(I))
650 Y(I)=LGT(Ymod(I))-LGT(3E-3)
660 NEXT I
670 Ymax=2
680 Ymin=-1
690 Xmax=LGT(2.00E5)
700 Xmin=LGT(20)
710 GOSUB Plot
720 ! *****
730 ! Udskrivning af resultater.
740 ! *****
750 PRINTER IS 0
760 PRINT "Temperatur",T
770 PRINT "Taum",Taum
780 PRINT "Taud",Taud
790 PRINT "Alfa",Alfa
800 PRINT "Guenkr",Guenkr
810 PRINT "Etakr",Etakr
820 PRINT "K",K
830 PRINT "Ny2 Og M",Ny2,M
840 PRINT "Ny3 Og L",Ny3,L
850 PRINT "Cs",Cs
860 PRINT "C1",C1
870 PRINT "Cg",Cg
880 PRINT "C2",C2
890 PRINT "Spaendingsamplitude",V
900 PRINT "Maalemodstand",Ro
910 INPUT "Ønskes kønsler med andre Etakr",S#
920 IF S#="J" THEN 340
```

IF S#="N" THEN Hop: ! \*\*\*\*\*

```
1040 H=(Xmax-Xmin)/15
1050 B=(Ymax-Ymin)/15
1060 BEEP
1070 INPUT "Akser??",S#           ! ***** Akser?
1080 IF S#="N" THEN Hop
1090 AXES A,B,Xmin,Ymin,5,5,5
1100 ! X-AKSEN
1110 LDIR -PI/2
1120 LORG 2
1130 FOR Xp=Xmin TO Xmax STEP 5*A
1140 MOVE Xp,Ymin
1150 LABEL USING "XD.D";Xp
1160 NEXT Xp
1170 BEEP
1180 ! Y-AKSEN
1190 LDIR 2*PI
1200 LORG 8
1210 FOR Yp=Ymin TO Ymax STEP 5*B
1220 MOVE Xmin,Yp
1230 LABEL USING "MDX";Yp
1240 NEXT Yp
1250 Hop: !
1260 BEEP
1270 MOVE X(0),Y(0)

1330 BEEP
1330 PAUSE
1340 RETURN
1350 END
```

- 16/79 "STATISTIK I KRÆFTFORSKNINGEN". Projektrapport af Michael Olsen og Jørn Jensen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 17/79 "AT SPØRGE OG AT SVARE i fysikundervisningen"  
Albert Christian Paulsen.
- 18/79 "MATHEMATICS AND THE REAL WORLD", Proceedings of an International Workshop, Roskilde  
university centre (Denmark), 1978. Preprint.  
Bernhelm Booss & Mogens Niss (eds.).
- 19/79 "GEOMETRI, SKOLE OG VIRKELIGHED".  
Projektrapport af Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen og Per H.H. Larsen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 20/79 "STATISTISKE MODELLER TIL BESTEMMELSE AF SIKRE DOSER FOR CARCINOGENE STOFFER".  
Projektrapport af Michael Olsen og Jørn Jensen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 21/79 "KONTROL I GYMNASIET - FORMÅL OG KONSEKVENSER".  
Projektrapport af Crilles Bacher, Per S. Jensen, Preben Jensen og Torben Nysteen.
- 22/79 "SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (1)". 1-port lineært response og støj i fysikken.  
Peder Voetmann Christiansen.
- 23/79 "ON THE HISTORY OF EARLY WAVE MECHANICS - with special emphasis on the role of  
relativity".  
Helge Kragh.
- 24a/80 "MATEMATIKOPFATTELSER HOS 2.G'ERE" 1. En analyse.  
24b/80 "MATEMATIKOPFATTELSE HOS 2.G'ERE" 2. Interviewmateriale.  
Projektrapport af Jan Christensen og Knud Lindhardt Rasmussen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 25/80 "EKSAMENSOPGAVER" Dybdemodulet/fysik 1974-79.
- 26/80 "OM MATEMATISKE MODELLER". En projektrapport og to artikler.  
Jens Højgaard Jensen m.fj.
- 27/80 "METHODOLOGY AND PHILOSOPHY OF SCIENCE IN PAUL DIRAC'S PHYSICS"  
Helge Kragh.
- 28/80 "DIELEKTRISK RELAXATION - et forslag til en ny model bygget på væskernes visco-  
elastiske egenskaber".  
Projektrapport, speciale i fysik, af Gert Kreinøe.  
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 29/80 "ODIN - undervisningsmateriale til et kursus i differentiailligningsmodeller"  
Projektrapport af Tommy R. Andersen, Per H.H.Larsen og Peter H. Lassen.  
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 30/80 "FUSIONSENERGIEN - - - ATOMSAMFUNDETS ENDESTATION".  
Oluf Danielsen.
- 31/80 "VIDENSKABSTEORETISKE PROBLEMER VED UNDERVISNINGSSYSTEMER BASERET PÅ MÆNGDELÆRE"  
Projektrapport af Troels Lange og Jørgen Karrebæk.  
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 32/80 "POLYMERE STOFFERS VISCOELASTISKE EGENSKABER - BELYST VED HJÆLP AF MEKANISKE IMPEDANS-  
MÅLINGER OG MØSSBAUEREFFEKTMÅLINGER".  
Projektrapport, speciale i fysik, af Crilles Bacher og Preben Jensen.  
Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.

ISSN 0106 - 6242