

# Thermodynamische Theorie der elastischen Relaxation

Von JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 9a, 654—663 [1954]; eingegangen am 11. Mai 1954)

Unter der Voraussetzung, daß sich die Relaxationserscheinungen in einem System durch Einführung innerer Variabler und Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse beschreiben lassen, werden allgemeine Eigenschaften relaxierender Systeme mit beliebig vielen äußeren Variablen untersucht. Insbesondere wird der Übergang zur Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen vollzogen, mehrere Eigenschaften der Nachwirkungsmatrix und ihrer Laplace-Transformierten werden angegeben und bewiesen, die thermodynamischen Potentiale werden durch die Nachwirkungsfunktionen ausgedrückt und zwei allgemeine Sätze über Relaxationsspektren werden bewiesen. Die Überlegungen werden am Beispiel der elastischen Relaxation durchgeführt unter Einschluß viskoelastischer Körper im allgemeinsten Sinn; die Übertragung auf die dielektrische Relaxation ist ohne weiteres möglich.

## 1. Allgemeine Bemerkungen zur Nachwirkungstheorie

Die Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen hat durch die Arbeiten von Gross<sup>1</sup> und Hiedemann und Spence<sup>2</sup> (in<sup>1</sup> und<sup>2</sup> ist die frühere Literatur zu diesem Problem wiedergegeben) für den wichtigsten Fall, nämlich der isothermen oder adiabatischen Nachwirkung zwischen zwei konjugierten thermodynamischen Variablen, einen gewissen Abschluß erhalten. Was jedoch die Mechanismen der der Nachwirkung zugrunde liegenden molekularen Vorgänge betrifft, so sind auch dort, wo die Mechanismen einigermaßen geklärt sind, quantitative Ergebnisse noch spärlich. Aber selbst wenn man von der Natur der Mechanismen absieht und die Nachwirkungstheorie nur in ihrer phänomenologischen Form betrachtet, sind noch viele Fragen offen. Einige neuere Arbeiten befassen sich zwar mit der tensoriellen Formulierung der Nachwirkungstheorie, so Sips<sup>3</sup> und insbesondere Takizawa<sup>4</sup> im Anschluß an Untersuchungen von Frenkel und Obrastzov<sup>5</sup> und Oshida<sup>6</sup>; sie beschränken sich aber auf isotrope Körper und nur Takizawa verläßt die Bedingung der Adiabasie oder der Isothermie, zieht auch die Temperaturnachwirkung mit in Betracht und macht damit einen ersten

Schritt in Richtung einer thermodynamischen Nachwirkungstheorie. Was aber noch fehlt, ist einmal die konsequente Formulierung einer solchen thermodynamischen Theorie, welche sowohl die Nachwirkung der Temperatur oder Entropie, der Spannungen oder Dehnungen umfaßt, die Untersuchung der Eigenschaften der Nachwirkungsmatrix, welche hier an die Stelle einer einzigen Nachwirkungsfunktion tritt, die Kennzeichnung der energetischen Verhältnisse im Rahmen der Nachwirkungstheorie — auch hierzu ist ein erster Schritt von Staverman und Schwarzl<sup>7</sup> getan —, die Ersetzung der Nachwirkungsauffassung durch die Einführung geeigneter innerer Variabler und die Deutung der Nachwirkung durch das Streben der inneren Variablen nach ihren Gleichgewichtswerten, und schließlich die Untersuchung der tensoriellen Eigenschaften dieser inneren Variablen, insbesondere in anisotropen Kristallen. Zum letzten Problem haben Finkelstejn und Fastov<sup>8</sup> für isotrope Körper durch die Einführung des Relaxationstensors einen wichtigen Beitrag gegeben.

Eine Reihe dieser Probleme soll in der vorliegenden Arbeit für einen Spezialfall der allgemeinen Nachwirkungstheorie, nämlich für den Fall, der sich mit der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

<sup>1</sup> B. Gross, *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Paris 1953.

<sup>2</sup> E. Hiedemann u. R. D. Spence, *Z. Physik* **133**, 109 [1952].

<sup>3</sup> R. Sips, *J. Polymer Sci.* **7**, 191 [1951].

<sup>4</sup> É. I. Takizawa, *Mem. Fac. Engng., Nagoya Univ.* **5**, 1 [1953].

<sup>5</sup> I. Frenkel u. J. Obrastzov, *J. Phys. Chem. USSR* **2**, 131 [1940].

<sup>6</sup> I. Oshida, *Mem. Fac. Engng., Nagoya Univ.* **2**, 29 [1950].

<sup>7</sup> A. J. Staverman u. F. Schwarzl, *Proc. Roy. Soc., Amsterdam B* **55**, 474, 486 [1952].

<sup>8</sup> B. N. Finkelstejn u. N. S. Fastov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, n. S. **71**, 875 [1950].



erfassen läßt, behandelt werden. Die ihm entsprechende Theorie ist die sogenannte thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen<sup>9,10</sup>. Sie geht von der Voraussetzung aus, daß sich der thermodynamische Zustand des betreffenden Materials etwa durch die innere Energie als Funktion der Entropie, der Dehnungskomponenten und gewisser innerer Variablen, die die möglichen inneren Umwandlungen (chemische Reaktionen im allgemeinsten Sinn) beschreiben, darstellen läßt, daß der übliche thermodynamische Formalismus konjugierte Variable, hier also die Temperatur, die Spannungskomponenten und die den inneren Variablen zugeordneten Affinitäten liefert und daß schließlich die zeitlichen Änderungen der inneren Variablen lineare homogene Funktionen der Affinitäten sind.

Die ganzen Überlegungen lassen sich unschwer auf die elektrische Nachwirkung übertragen; es ist dabei im wesentlichen nur eine andere Interpretation der Symbole und Formeln nötig.

## 2. Thermodynamik des anisotropen elastischen Körpers

Wir betrachten zunächst einen anisotropen Körper im thermodynamischen Gleichgewicht; dieses kann ungehemmt oder gehemmt oder auch im Sinne von Schottky<sup>11</sup> fiktiv gehemmt sein. Die Komponenten des Spannungstensors  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{zx}$ ,  $\sigma_{xy}$  nennen wir der Reihe nach  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $\sigma_4/\sqrt{2}$ ,  $\sigma_5/\sqrt{2}$ ,  $\sigma_6/\sqrt{2}$ , die Komponenten des Dehnungstensors entsprechend  $\varepsilon^1$ ,  $\varepsilon^2$ ,  $\varepsilon^3$ ,  $\varepsilon^4/\sqrt{2}$ ,  $\varepsilon^5/\sqrt{2}$ ,  $\varepsilon^6/\sqrt{2}$ . Dabei ist etwa  $\varepsilon^4/\sqrt{2} = \varepsilon_{yz} = 1/2 (\partial v/\partial z + \partial w/\partial y)$ , wenn  $v$ ,  $w$  die  $y$ - und  $z$ -Komponente der Verschiebung sind. Bei dieser Schreibweise sind die Größen

$$\sum_{i=1}^6 \sigma_i \sigma_i, \quad \sum_{i=1}^6 \varepsilon^i \sigma_i, \quad \sum_{i=1}^6 \varepsilon^i \varepsilon^i \quad (1)$$

bei jeder Drehung des Koordinatensystems  $x$ ,  $y$ ,  $z$  invariant.

Der Zustand des Körpers ist bestimmt, wenn wir etwa die  $\sigma_i$  und die Temperatur  $T$ , oder auch die  $\varepsilon^i$  und die Entropie  $s$  pro Volumeneinheit, oder auch die  $\varepsilon^i$  und  $T$  oder die  $\sigma_i$  und  $s$  vorgeben. Als Bezugszustand bezeichnen wir den spannungs- und dehnungsfreien Zustand der Temperatur  $T^+$ ; er kann auch durch die zugehörige Entropie  $s^+$  pro Volumeneinheit gekennzeichnet werden. Alle Abweichungen vom Bezugszustand, d. h. alle  $\varepsilon^i$ ,  $\sigma_i$ ,  $s - s^+$ ,  $T - T^+$  setzen wir stets als so klein voraus, daß zwischen

diesen Größen lineare Beziehungen bestehen. Eine kompakte Schreibweise ergibt sich, wenn wir  $s - s^+$  mit  $\varepsilon^0$  und  $T - T^+$  mit  $\sigma_0$  bezeichnen. Dann sind alle  $\sigma_i$  ( $i=0,1,\dots,6$ ) intensive Variable, alle  $\varepsilon^i$  ( $i=0,1,\dots,6$ ) spezifische (d. h. hier auf die Volumeneinheit bezogene) Werte von extensiven Variablen.

Für die innere Energie  $u$ , die freie Energie  $f$ , die freie Enthalpie  $g$ , jeweils auf die Volumeneinheit bezogen, gelten dann die Differentialbeziehungen

$$du = T ds + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i = T^+ d\varepsilon^0 + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i, \quad (2)$$

$$df = -s dT + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i = -s^+ d\sigma_0 + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon^i - \varepsilon^0 d\sigma_0, \quad (3)$$

$$dg = -s dT - \sum_{i=1}^6 \varepsilon^i d\sigma_i = -s^+ d\sigma_0 - \sum_{i=1}^6 \varepsilon^i d\sigma_i. \quad (4)$$

Im folgenden soll nun, wo nicht anders bemerkt, folgende Summationskonvention eingehalten werden: Über einen in einem Produkt zweimal vorkommenden lateinischen Index ist von 1 bis 6 bzw. von 0 bis 6 zu summieren, je nachdem er den oberen Index ' hat oder nicht; bei den später vorkommenden griechischen Indizes ist entsprechend über alle inneren Umwandlungen zu summieren.

Im Gültigkeitsbereich des auf anisotrope Körper erweiterten Hookeschen Gesetzes und bei im übrigen kleinen Abweichungen vom Bezugszustand läßt sich die innere Energie in erster Näherung entwickeln zu

$$u - u^+ = T^+ \varepsilon^0 + \frac{1}{2} c_{ik} \varepsilon^i \varepsilon^k \quad (5)$$

mit

$$c_{ik} = c_{ki} \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6). \quad (6)$$

Hieraus folgen mit (2) die linearen Relationen

$$\sigma_i = c_{ik} \varepsilon^k \quad (i = 0, 1, \dots, 6) \quad (7)$$

mit der Umkehrung ( $c^{ik} = c^{ki}$  ist die reziproke Matrix zu  $c_{ik}$ )

$$\varepsilon^i = c^{ik} \sigma_k \quad (i = 0, 1, \dots, 6). \quad (8)$$

Wir nennen  $c_{ik}$  kurz thermoelastische Matrix.

Für die freie Energie und die freie Enthalpie ergibt sich dann

$$f - f^+ = -s^+ \sigma_0 + \frac{1}{2} \left( c_{ik} - \frac{c_{0i}' c_{0k}'}{c_{00}} \right) \varepsilon^i \varepsilon^k + \frac{c_{i'0}'}{c_{00}} \varepsilon^{i'} \sigma_0 - \frac{1}{2 c_{00}} \sigma_0 \sigma_0, \quad (9)$$

$$g - g^+ = -s^+ \sigma_0 - \frac{1}{2} c^{ik} \sigma_i \sigma_k. \quad (10)$$

<sup>9</sup> J. Meixner, Z. Naturforschg. **4a**, 594 [1949].

<sup>10</sup> J. Meixner, Kolloid-Z. **134**, 3 [1953].

<sup>11</sup> W. Schottky, Thermodynamik, Berlin 1929, S. 65.

Die Größen  $u^+$ ,  $f^+$ ,  $g^+$  sind hierin die innere Energie, freie Energie und freie Enthalpie des Bezugszustandes.

Mit (8) haben wir vorausgesetzt, daß die  $\varepsilon^i$  aus den  $\sigma_i$  und umgekehrt eindeutig bestimmt, d. h. daß die Determinanten der Matrizen  $c_{ik}$  und  $c^{ik}$  von Null verschieden sind. Dann folgt aber weiter, daß die quadratischen Formen

$$c_{ik} x_i x_k \text{ und } c^{ik} x_i x_k$$

mit reellen Variablen  $x_i$  positiv definit sind. Zum Beweis gehen wir davon aus, daß die innere Energie des adiabatisch bei  $\varepsilon^0 = 0$  bzw. die freie Energie des isotherm bei  $\sigma_0 = 0$  verspannten Körpers größer als die innere Energie bzw. die freie Energie des Bezugszustandes ist. Daher sind die quadratischen Formen

$$c_{i'k'} x_{i'} x_{k'} \text{ und } \left( c_{i'k'} - \frac{c_{0i'} c_{0k'}}{c_{00}} \right) x_{i'} x_{k'}$$

in sechs Variablen positiv definit und es folgt

$$c_{ik} x_i x_k = \left( c_{i'k'} - \frac{c_{0i'} c_{0k'}}{c_{00}} \right) x_{i'} x_{k'} + \frac{1}{c_{00}} (c_{0k} x_k)^2 > 0,$$

falls die  $x_i$  reell und nicht alle gleich Null sind; denn es ist  $c_{00}$  die reziproke Wärmekapazität der Volumeneinheit bei konstanten Dehnungen und diese ist auf Grund der inneren thermodynamischen Stabilität positiv. Eine weitere Aussage der inneren thermodynamischen Stabilitätsbedingungen, wonach  $c_{ik} x_i x_k > 0$  für

$$x_1 = x_2 = x_3, \quad x_4 = x_5 = x_6 = 0, \\ x_0, x_1 = \text{reell}, \quad |x_0| + |x_1| \neq 0,$$

braucht nicht besonders berücksichtigt zu werden, da sie nur einen Spezialfall des bereits bewiesenen positiv definiten Charakters der quadratischen Form  $c_{ik} x_i x_k$  darstellt. Mit  $c_{ik}$  gehört nach bekannten Sätzen auch  $c^{ik}$  zu einer positiv definiten quadratischen Form.

### 3. Berücksichtigung von inneren Umwandlungen

Wir erweitern nun unsere Betrachtungen auf einen elastischen Körper, in welchem innere Umwandlungen möglich sind, dessen Zustand also nicht allein durch die  $\varepsilon^i$  oder durch die  $\sigma_i$  oder eine gewisse Auswahl von sieben der Größen  $\varepsilon^i$ ,  $\sigma_i$  mit verschiedenen Indizes beschrieben wird, sondern dessen inneren Zustand wir noch durch sogenannte innere Variable zu kennzeichnen haben. Diese können die Reaktionslaufzahlen der inneren Umwandlungen oder auch Konzentrationen von unabhängigen

Komponenten oder irgendwelche linear unabhängige Kombinationen dieser Größen sein. Es vereinfacht die Schreibweise, wenn wir den jetzt auch hinsichtlich der inneren Variablen zu kennzeichnenden Bezugszustand spannungs- und dehnungsfrei und bezüglich der inneren Umwandlungen im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht annehmen; dieses braucht natürlich nur vollständig hinsichtlich solcher Umwandlungen zu sein, die innerhalb der Beobachtungsdauer wirklich ablaufen können; andere Umwandlungen können dabei als gehemmt angesehen, ihre Reaktionslaufzahlen in den thermodynamischen Potentialen und Relationen als zeitlich konstant angenommen werden. Wir beschränken uns auch hinsichtlich der inneren Variablen auf Gleichgewichtsnähe und bezeichnen die Abweichungen der inneren Variablen von den zur Bezugstemperatur  $T^+$  gehörenden Gleichgewichtswerten mit  $\xi^\alpha$ ; auch diese Differenzen  $\xi^\alpha$  nennen wir fortan kurz die inneren Variablen. Die Zahl der inneren Umwandlungen sei  $n$ , der Index  $\alpha$  läuft damit von 1 bis  $n$ . Der Fall  $n = \infty$  ist, Konvergenz der dann auftretenden unendlichen Reihen vorausgesetzt, nicht ausgeschlossen.

Für die innere Energie gilt dann, in Verallgemeinerung von (5) bei Beschränkung auf Glieder, die höchstens von zweiter Ordnung klein sind, mit  $c_{ik} = c_{ki}$  und  $r_{\alpha\beta} = r_{\beta\alpha}$

$$u - u^+ = T^+ \varepsilon^0 + \frac{1}{2} c_{ik} \varepsilon^i \varepsilon^k + q_{i\alpha} \varepsilon^i \xi^\alpha + \frac{1}{2} r_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta. \quad (11)$$

Die Koeffizienten  $c_{ik}$ ,  $q_{i\alpha}$ ,  $r_{\alpha\beta}$  hängen nur vom Bezugszustand, d. h. von  $T^+$  bzw. von  $s^+$  ab. Statt der Differentialbeziehung (2) gilt jetzt allgemeiner

$$du = T^+ d\varepsilon^0 + \sigma_i d\varepsilon^i - A_\alpha d\xi^\alpha \quad (12)$$

mit der Bezeichnung Affinitäten für die Koeffizienten  $A_\alpha$ . Aus (11) und (12) folgen dann die linearen Beziehungen

$$\sigma_i = c_{ik} \varepsilon^k + q_{i\alpha} \xi^\alpha \quad (i = 0, 1, \dots, 6), \\ A_\alpha = -q_{k\alpha} \varepsilon^k - r_{\alpha\beta} \xi^\beta \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (13)$$

Zu vorgegebenen Werten  $\varepsilon^k$  findet man die Gleichgewichtswerte der  $\xi^\alpha$  aus dem Minimum der inneren Energie oder gleichbedeutend aus dem Verschwinden der Affinitäten  $A_\alpha$ . Da der Gleichgewichtswert der inneren Energie, d. h. ihr Minimum bei Variation der  $\xi^\alpha$  nach dem Ergebnis des letzten Abschnittes für  $\varepsilon^0 = 0$  größer als  $u^+$  ist, außer wenn alle  $\varepsilon^i$  verschwinden, so ist die quadratische Form in den  $7 + n$  Variablen  $\varepsilon^i, \xi^\alpha$

$$\frac{1}{2} c_{ik} \varepsilon^i \varepsilon^k + q_{i\alpha} \varepsilon^i \xi^\alpha + \frac{1}{2} r_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta \quad (14)$$

zunächst für  $\varepsilon^0=0$  positiv definit; aus analogen Eigenschaften der freien Energie schließt man dann wie im vorhergehenden Abschnitt, daß die quadratische Form (14) in allen Variablen  $\varepsilon^i$  und  $\xi^\alpha$  positiv definit ist.

$c_{ik}$  bedeutet nun die thermoelastische Matrix mit 49 Komponenten für gehemmte innere Umwandlungen, d. h. für konstant gehaltene  $\xi^\alpha$ . Im thermodynamischen Gleichgewicht mit  $A_\alpha=0$  folgt aus (11) durch Elimination der  $\xi^\alpha$  mit Hilfe von (13)

$$u - u^+ = T^+ \varepsilon^0 + \frac{1}{2} (c_{ik} - q_{i\alpha} r^{\alpha\beta} q_{k\beta}) \varepsilon^i \varepsilon^k, \quad (15)$$

wenn  $r^{\alpha\beta}$  die reziproke Matrix zu  $r_{\alpha\beta}$  ist. Die thermoelastische Matrix für ungehemmtes Gleichgewicht lautet also  $c_{ik} - q_{i\alpha} r^{\alpha\beta} q_{k\beta}$ ; auch sie gehört zu einer positiv definiten quadratischen Form, bei viskoelastischen Körpern (siehe unten) zu einer positiv semidefiniten quadratischen Form.

Es ist nun noch auf einige besondere Fälle einzugehen. Ist  $\det |r_{\alpha\beta}| = 0$ , so kann man neue innere Variablen als lineare homogene Funktionen der ursprünglichen Variablen  $\xi^\alpha$  einführen, derart, daß  $r_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta$  in eine quadratische Form mit weniger als  $n$  Variablen übergeht; auch in  $q_{i\alpha} \varepsilon^i \xi^\alpha$  kommen dann höchstens dieselben neuen inneren Variablen vor wie in  $r_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta$ . Die quadratische Form (14) ist dann nur semidefinit, aber nach Umschreiben auf die reduzierte Zahl von neuen inneren Variablen wieder positiv definit. Es ist also keine

Beschränkung der Allgemeinheit, wenn wir (14) als positiv definit annehmen. Dies bedeutet, daß sich die inneren Variablen bei geeigneter Wahl stets in solche aufspalten lassen, die in  $u - u^+$  mit einer positiv definiten quadratischen Form  $\frac{1}{2} r_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta$  eingehen und solche, die in  $u - u^+$  überhaupt nicht vorkommen.

Ein Grenzfall liegt vor, wenn wir zulassen, daß der betrachtete Körper die Eigenschaft der Viskoelastizität zeigt. Dann kann im ungehemmten thermodynamischen Gleichgewicht die innere Energie bei verschiedenen Verformungen dieselbe sein; so hängt die innere Energie des isotropen viskoelastischen Körpers im Gleichgewicht nicht von der Schubverformung, sondern nur vom Volumen, d. h. von  $\varepsilon^1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^3$  ab. Die quadratische Form der Matrix  $c_{ik} - q_{i\alpha} r^{\alpha\beta} q_{k\beta}$  ist dann semidefinit und ihre Determinante verschwindet; ja selbst für die Matrix  $c_{ik}$  könnte dieser Fall vorliegen. Wir wollen aber im folgenden ausschließlich solche Körper betrachten, die im gehemmten Gleichgewicht, d. h. bei konstanten  $\xi^\alpha$  oder, anders ausgedrückt, bei schnellen Beanspruchungen, kein viskoses Verhalten, sondern ausgesprochen elastische Eigenschaften besitzen. Dann können wir stets  $\det |c_{ik}| \neq 0$  und die Existenz der zu  $c_{ik}$  reziproken Matrix  $c^{ik}$  mit  $\det |c^{ik}| \neq 0$  voraussetzen.

Neben der inneren Energie (11) geben wir noch die freie Energie und die freie Enthalpie an, wie sie sich aus ihren Definitionen mit Hilfe von (13) berechnen. Es ist, in den passenden Variablen,

$$f - f^+ = -s^+ \sigma_0 - \frac{1}{2 c_{00}} \sigma_0 \sigma_0 + \frac{c_{i'0}}{c_{00}} \sigma_0 \varepsilon^{i'} + \frac{1}{2} \left( c_{i'k'} - \frac{c_{0i'} c_{0k'}}{c_{00}} \right) \varepsilon^{i'} \varepsilon^{k'} + \frac{q_{0\alpha}}{c_{00}} \sigma_0 \xi^\alpha + \left( q_{i\alpha} - \frac{c_{0i'}}{c_{00}} q_{0\alpha} \right) \varepsilon^{i'} \xi^\alpha + \frac{1}{2} \left( r_{\alpha\beta} - \frac{q_{0\alpha} q_{0\beta}}{c_{00}} \right) \xi^\alpha \xi^\beta, \quad (16)$$

$$g - g^+ = -s^+ \sigma_0 - \frac{1}{2} c^{ik} \sigma_i \sigma_k + q_\alpha^i \sigma_i \xi^\alpha + \frac{1}{2} \tilde{r}_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi^\beta \quad (17)$$

mit

$$q_\alpha^i = c^{ik} q_{k\alpha}, \quad \tilde{r}_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta} - q_{i\alpha} c^{ik} q_{k\beta}. \quad (18)$$

Schließlich berechnet sich aus (11)  $\varepsilon^0$  als Funktion von  $u - u^+$ ,  $\varepsilon^{k'}$ ,  $\xi^\alpha$  in gleicher Näherung, d. h. einschließlich der quadratischen Glieder zu

$$\varepsilon^0 = \frac{1}{T^+} (u - u^+) - \frac{c_{00}}{2 T^{+3}} (u - u^+)^2 - \frac{c_{0k'}}{T^{+2}} (u - u^+) \varepsilon^{k'} - \frac{c_{i'k'}}{T^+} \varepsilon^{i'} \varepsilon^{k'} - \frac{q_{0\alpha}}{T^{+2}} (u - u^+) \xi^\alpha - \frac{q_{i'\alpha}}{T^+} \varepsilon^{i'} \xi^\alpha - \frac{r_{\alpha\beta}}{2 T^+} \xi^\alpha \xi^\beta. \quad (19)$$

Mit Hilfe der Differentialbeziehungen (2), (3) und (4) gewinnt man dann die linearen Beziehungen (13) zwischen den beiden Sätzen von konjugierten Variablen in verschiedener äußerer Gestalt wieder. So folgt aus (17)

$$\varepsilon^i = c^{ik} \sigma_k - q_\alpha^i \xi^\alpha \quad (i = 0, 1, \dots, 6), \quad (20)$$

$$A_\alpha = q_\alpha^k \sigma_k - \tilde{r}_{\alpha\beta} \xi^\beta \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n),$$

während (19) genau auf die Gleichungen mit  $\frac{u - u^+}{T^+}$  an Stelle von  $\varepsilon^0$  führt.



Die thermodynamischen Relationen sind nun noch durch die Beziehungen zu ergänzen, welche die zeitliche Änderung der inneren Variablen  $\xi^\alpha$  beschreiben. Da die  $d\xi^\alpha/dt$  für  $A_\alpha = 0$ , d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden, so liegt es nahe, die  $d\xi^\alpha/dt$  wenigstens in der hier stets vorausgesetzten Gleichgewichtsnähe als lineare Funktionen der  $A_\alpha$  anzusetzen

$$\frac{d\xi^\alpha}{dt} = E^{\alpha\beta} A_\beta \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (21)$$

Diesen Ansatz liefert gerade die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>9,12</sup>, und sie sagt darüber hinaus, daß die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen

$$E^{\alpha\beta} = E^{\beta\alpha} \quad (22)$$

gelten.

Auch die Matrix  $E^{\alpha\beta}$  gehört zu einer positiv definiten quadratischen Form, falls sich das thermodynamische Gleichgewicht bei festen  $\varepsilon^i$  oder  $\sigma_i$  überhaupt einstellt; negative Werte kann die quadratische Form  $A_\alpha d\xi^\alpha/dt = E^{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta$  nicht annehmen, denn sie bedeutet die lokale Entropieerzeugung; wäre sie aber semidefinit, so verschwände ihre Determinante und es gäbe eine lineare Kombination der  $\xi^\alpha$ , welche zeitlich konstant bleibt und von Null verschieden sein kann. Wir können daher (21) durch Einführung der zu  $E^{\alpha\beta}$  reziproken Matrix  $E_{\alpha\beta}$  mit  $E_{\alpha\beta} = E_{\beta\alpha}$  auch so schreiben

$$E_{\alpha\beta} \frac{d\xi^\beta}{dt} = A_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (23)$$

#### 4. Übergang zur Nachwirkungsauffassung

Die zeitliche Änderung des Zustandes des betrachteten Materials hängt in der eben auseinandergesetzten thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen nur vom augenblicklichen Zustand ab, d. h. von der Gesamtheit der den Zustand beschreibenden unabhängigen Veränderlichen. Das sind also hier etwa die  $\varepsilon^i$  und die  $\xi^\alpha$ . Die zeitliche Änderung der konjugierten Größen  $\sigma_i$  ist zweifellos nicht mehr bestimmt, wenn man auf die Kenntnis des  $\xi^\alpha$  verzichtet, es sei denn, daß man außer den  $\varepsilon^i$  im betreffenden Zeitpunkt noch weitere Größen des Systems kennt; als solche bieten sich die  $\varepsilon^i$  zu früheren Zeitpunkten an. Gerade eine solche Darstellung der  $\sigma_i$  ergibt sich, wenn wir in den Beziehungen des letzten Abschnitts die  $\xi^\alpha$  eli-

minieren. Dazu gehen wir von der zweiten Gleichung in (13) aus und eliminieren nun die  $A^\alpha$  mit Hilfe von (23). Wir erhalten mit der Abkürzung  $d/dt \doteq D$ ,

$$(r_{\alpha\beta} + E_{\alpha\beta} D) \xi^\beta = -q_{k\alpha} \varepsilon^k. \quad (24)$$

Die zu  $r_{\alpha\beta} + E_{\alpha\beta} D$  reziproke Operatormatrix bezeichnen wir mit  $\Phi^{\alpha\beta}(D)$ ; durch Einsetzen der  $\xi^\beta$  aus (24) in die erste Gl. (13) entsteht dann

$$\sigma_i = [c_{ik} - q_{i\alpha} \Phi^{\alpha\beta}(D) q_{k\beta}] \varepsilon^k. \quad (25)$$

Die Struktur dieser Gleichung wird erheblich übersichtlicher, wenn wir von der Tatsache Gebrauch machen, daß sich die beiden symmetrischen Matrizen  $r_{\alpha\beta}$  und  $E_{\alpha\beta}$  mit positiv definiter quadratischer Form durch eine reelle Matrix  $T_{\alpha}^{\beta}$  auf Hauptachsen transformieren lassen. Sei also

$$T_{\alpha}^{\beta} (r_{\beta\gamma} + E_{\beta\gamma} D) T_{\varepsilon}^{\gamma} = (1 + \tau_\alpha D) \cdot \delta_{\alpha\varepsilon} \\ = \begin{cases} 1 + \tau_\alpha D & \text{für } \alpha = \varepsilon \\ 0 & \text{für } \alpha \neq \varepsilon \end{cases} \quad (26)$$

identisch in  $D$  mit positiven  $\tau_\alpha$ , den sogenannten Relaxationszeiten bei konstanten  $\varepsilon_i$ . Dann folgt

$$\Phi^{\alpha\beta}(D) = \frac{T_{\gamma}^{\alpha} T_{\gamma}^{\beta}}{1 + \tau_\gamma D} \quad (27)$$

und mit der Abkürzung

$$q_{i\alpha} T_{\gamma}^{\alpha} = Q_{i\gamma} \quad (28)$$

wird aus (25)

$$\sigma_i = \left[ c_{ik} - \frac{Q_{i\gamma} Q_{k\gamma}}{1 + \tau_\gamma D} \right] \varepsilon^k. \quad (29)$$

Diese Hauptachsentransformation leistet also die Partialbruchzerlegung des Operators  $\Phi^{\alpha\beta}(D)$ . Die Beziehung (29) wird nach Multiplikation mit den Nennern  $1 + \tau_\gamma D$  zu einer dynamischen thermoelastischen Beziehung zwischen den  $\sigma_i$  und den  $\varepsilon^i$  mitsamt ihren Ableitungen bis zur  $n$ -ten Ordnung. Sie ist eine Erweiterung der bekannten dynamischen Zustandsgleichung der Akustik<sup>13</sup>.

Von (29) aus kommen wir nun sofort auf den Zusammenhang zwischen den  $\sigma_i$  und  $\varepsilon^i$  im Sinne der Nachwirkungstheorie. Es ist nämlich für eine Funktion  $x(t)$

$$x(t) = (1 + \tau D) \int_0^\infty \frac{e^{-v/\tau}}{\tau} x(t-v) dv \quad (30)$$

und daher können wir (29) umformen in

$$\sigma_i(t) = c_{ik} \varepsilon^k(t) - \int_0^\infty C_{ik}(v) \varepsilon^k(t-v) dv \quad (31)$$

<sup>12</sup> J. Meixner, Z. phys. Chem. B **53**, 253 [1943]; Ann. Phys. (5) **43**, 244 [1943].

<sup>13</sup> L. I. Mandelstam u. M. A. Leontovitsch, J. Exp. Theor. Phys. USSR **7**, 438 [1937].

mit

$$C_{ik}(v) = \sum_{\gamma} Q_{i\gamma} Q_{k\gamma} \cdot \frac{e^{-v/\tau_{\gamma}}}{\tau_{\gamma}}. \quad (32)$$

Zunächst sei bemerkt, daß (29) ein System von inhomogenen Differentialgleichungen für die  $\sigma_i(t)$  ist, wie man durch Wegmultiplizieren der Nenner  $1 + \tau_{\gamma} D$  erkennt. (31) ist nur ein partikuläres Integral dieses inhomogenen Gleichungssystems; es stellt aber das uns interessierende Verhalten des Systems dar, weil man die exponentiell mit der Zeit abfallenden Lösungen des homogenen Gleichungssystems stets als abgeklungen ansehen darf, wenn man vor dem Beginn eines Experiments das System lange genug sich selbst überlassen hat.

Indem wir statt von den Gln. (13) von den Gln. (20) ausgehen und wiederum die  $\xi^i$  eliminieren, erhalten wir analog

$$\varepsilon^i(t) = c^{ik} \sigma_k(t) + \int_0^{\infty} C^{ik}(v) \sigma_k(t-v) dv, \quad (33)$$

wobei

$$C^{ik}(v) = \sum_{\gamma} Q^{i\gamma} Q^{k\gamma} \frac{e^{-v/\tau_{\gamma}}}{\tau_{\gamma}}. \quad (34)$$

mit reellen Größen  $Q^{i\gamma}$  und positiven Relaxationszeiten  $\tau_{\gamma}$  bei konstanten  $\sigma_i$ . Wir haben also hier als Gegenstück zur Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung [wiedergegeben durch das Minuszeichen in (32)] eine retardierte Dehnung bei konstanter Spannung. Aus diesem Grunde bezeichnet man die  $\tau_{\gamma}$  häufig als Retardierungszeiten.

### 5. Die Eigenschaften der Nachwirkungsmatrix

Wir betrachten neben den Nachwirkungsmatrizen  $C_{ik}(v)$  und  $C^{ik}(v)$  noch ihre Laplace-Transformierten

$$\begin{aligned} \Gamma_{ik}(p) &= \Gamma_{ki}(p) \\ &= \int_0^{\infty} e^{-pv} C_{ik}(v) dv = \frac{Q_{i\gamma} Q_{k\gamma}}{1 + \tau_{\gamma} p}, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\Gamma^{ik}(p) = \Gamma^{ki}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pv} C^{ik}(v) dv = \frac{Q^{i\gamma} Q^{k\gamma}}{1 + \tau_{\gamma} p}. \quad (36)$$

Indem man einen Einschaltvorgang mit  $\sigma_i = 0$ ,  $\varepsilon^i = 0$  für  $t < 0$  zugrunde legt und die Laplace-Transformierten der Gln. (31) und (33) bildet, erkennt man, daß die beiden Matrizen  $c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)$  und  $c^{ik} + \Gamma^{ik}(p)$  zueinander reziprok sind. Es ist daher

$$[c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)] [c^{kl} + \Gamma^{kl}(p)] = \delta_{il}. \quad (37)$$

Dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der Parameterwert  $p = 0$ , dem gehemmten Gleichgewicht — realisiert während sehr schneller Ände-

rungen der  $\varepsilon^i$  (bzw. der  $\sigma_i$ ), insbesondere bei periodischer Beanspruchung sehr hoher Frequenz — der Parameterwert  $p = \infty$ . Die thermoelastische Matrix für thermodynamisches Gleichgewicht ist also  $c_{ik} - \Gamma_{ik}(0)$ ; zu ihr gehört eine nichtnegative quadratische Form. Sie ist insbesondere positiv definit, wenn im Gleichgewicht nicht nur die  $\sigma_i$  durch die  $\varepsilon^i$  eindeutig bestimmt sind, sondern auch das Umgekehrte gilt. Sie ist jedoch positiv semidefinit, wenn die  $\varepsilon^i$  nicht mehr eindeutig durch die  $\sigma_i$  gegeben sind; dann ist  $\det |c_{ik} - \Gamma_{ik}(0)| = 0$ . Diese Beziehung charakterisiert daher allgemein das viskoelastische Verhalten und zwar nicht nur für isotrope Materialien, sondern auch für Einkristalle. Bei isotropen Materialien folgt jedoch speziell aus dem Verschwinden dieser Determinante, daß auch alle dreireihigen Unterdeterminanten verschwinden und damit, daß ein isotropes Material mit dieser Eigenschaft für beliebige Schubverformungen viskoelastisch ist.

Die Funktionen  $\Gamma_{ik}(p)$  und  $\Gamma^{ik}(p)$  sind regulär analytische Funktionen mit Ausnahme von  $p = -1/\tau_{\gamma}$  bzw.  $p = -1/\tau_{\gamma}$ . Für die Matrizen  $\Gamma_{ik}(p)$  und  $\Gamma^{ik}(p)$  erhält man aus (35) und (36) leicht die folgenden Aussagen:

Für reelle  $x_i$  und  $\Re p \geq 0$  sind die quadratischen Formen  $\Re \Gamma_{ik}(p) x_i x_k$  und  $\Re \Gamma^{ik}(p) x_i x_k$  nichtnegativ definit. Unter denselben Bedingungen sind die quadratischen Formen  $\Re [c^{ik} + \Gamma^{ik}(p)] x_i x_k$ ,  $\Re [c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)] x_i x_k$  positiv definit, bei der letzten Form jedoch mit der Einschränkung  $p \neq 0$ , wenn der Körper viskoelastisch ist. Schließlich gilt für reelle  $x_i$ , die nicht alle verschwinden und  $\Re p > 0$

$$\begin{aligned} \Re \frac{1}{p} [c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)] x_i x_k &> \Re \frac{1}{p} [c_{ik} - \Gamma_{ik}(0)] x_i x_k > 0; \\ \Re p [c^{ik} + \Gamma^{ik}(p)] &> 0. \end{aligned} \quad (38)$$

Auf die Bedeutung gerade der letzten beiden Aussagen, die auch für Materialien gültig sind, deren Nachwirkungseigenschaften nicht mehr unter die thermodynamische Theorie der Relaxation fallen, kommen wir noch in anderem Zusammenhang zurück.

Der Zusammenhang zwischen den  $\varepsilon^i$  und den  $\sigma_i$  steht in enger Analogie zum Zusammenhang zwischen den in einem elektrischen  $2m$ -Pol ( $m=7$ ) hineinfließenden Strömen und den angelegten Spannungen. Ordnen wir die  $\sigma_i$  den Spannungen, die  $d\varepsilon^i/dt$  den Stromstärken des  $2m$ -Pols zu, so entspricht der Matrix  $Z_{ik}(p) = 1/p [c_{ik} - \Gamma_{ik}(p)]$  genau die Impedanzmatrix des elektrischen Netz-

werkes. Wenn es also möglich ist, die Matrix  $Z_{ik}(p)$  durch ein geeignetes Netzwerk zu realisieren, so erhalten wir damit ein elektrisches Modell für das gesamte elastische und thermische Verhalten unseres Körpers. Für den Fall  $m=1$  mit zwei konjugierten Variablen hat man schon lange elektrische Modelle mit 2-Polen, insbesondere RC-Modelle mit Widerständen und Kapazitäten als Mittel zur Veranschaulichung von Relaxationsvorgängen eingeführt.

Wir bemerken noch weiter, daß auch die Nachwirkungsfunktionen  $C_{ik}(v)$  und  $C^{ik}(v)$  für reelle  $v \geq 0$  zu nicht negativ definitiven quadratischen Formen gehören; das folgt sofort aus (32) und (34). Es gilt sogar noch schärfer, daß diese quadratischen Formen

$$C_{ik}(v) x_i x_k \text{ und } C^{ik}(v) x_i x_k, \quad (39)$$

für solche reelle  $x_i$ , für die sie nicht identisch in  $v$  verschwinden, total-monoton in  $0 < v < \infty$  abnehmen, d. h. daß ihr  $n$ -ter Differentialquotient von 0 verschieden ist und das Vorzeichen  $(-1)^n$  hat. Diese Eigenschaft ist für die Struktur der Nachwirkungsfunktionen charakteristisch. Aus ihr folgt nämlich nach einem Satz über total-monotone

Funktionen, daß sich die quadratische Form  $C_{ik}(v) x_i x_k$  als Stieltjes-Integral

$$C_{ik}(v) x_i x_k = \int_0^\infty e^{-\lambda v} d[\varphi_{ik}(\lambda) x_i x_k] \quad (40)$$

mit in  $\lambda$  monoton nicht abnehmender Funktion  $\varphi_{ik}(\lambda) x_i x_k$  darstellen läßt. Analoges gilt für  $C^{ik}(v)$ . Beschränken wir uns — was nicht sehr wesentlich ist und dem Fall eines diskreten Relaxationsspektrums entspricht — auf Funktionen  $\varphi_{ik}(\lambda)$ , die abgesehen von Sprungstellen  $\lambda_\gamma = 1/\tau_\gamma > 0$  konstant sind, so ist für jede Sprungstelle

$$[\varphi_{ik}(\lambda_\gamma + 0) - \varphi_{ik}(\lambda_\gamma - 0)] x_i x_k$$

nicht-negativ definit, also

$$C_{ik}(v) = \sum_{\gamma} e^{-v/\tau_\gamma} R_{ik,\gamma} \quad (41)$$

mit nicht-negativ definiter quadratischer Form  $R_{ik,\gamma} x_i x_k$  zu jedem  $\gamma$ . Dann läßt sich aber  $R_{ik,\gamma}$  als Summe von höchstens  $s+1$  ( $\leq 7$ ) Produkten

$$R_{ik,\gamma} = R_{i\gamma}^0 R_{k\gamma}^0 + R_{i\gamma}^1 R_{k\gamma}^1 + \dots + R_{i\gamma}^s R_{k\gamma}^s \quad (i, k = 0, 1, \dots, 6) \quad (42)$$

mit reellen Faktoren darstellen, und wenn man die Relaxationszeit  $\tau_\gamma$  als  $s+1$ -fach zählt, so kommt man gerade auf (32) zurück.

## 6. Die thermodynamischen Potentiale in der Nachwirkungsauffassung

Wir eliminieren zunächst in (11) die  $\xi^\alpha$  und erhalten

$$u - u^+ = T^+ \varepsilon^0 + \frac{1}{2} c_{ik} \varepsilon^i \varepsilon^k - \varepsilon^i \frac{Q_{i\gamma} Q_{k\gamma}}{1 + \tau_\gamma D} \varepsilon^k + \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{i\gamma}}{1 + \tau_\gamma D} \varepsilon^i \right) \cdot \left( \frac{Q_{k\gamma}}{1 + \tau_\gamma D} \varepsilon^k \right), \quad (43)$$

woraus weiter mit (37) und (32) folgt

$$u(t) - u^+ = T^+ \varepsilon^0(t) + \frac{1}{2} C_{ik} \varepsilon^i(t) \varepsilon^k(t) - \varepsilon^i(t) \int_0^\infty C_{ik}(v) \varepsilon^k(t-v) dv - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty C'_{ik}(v+w) \varepsilon^i(t-v) \varepsilon^k(t-w) dv dw; \quad (44)$$

hierin bedeutet  $C'_{ik}(v+w)$  die Ableitung nach dem Argument. Entsprechend erhalten wir aus (17)

$$g(t) - g^+ = -s^+ \sigma_0(t) - \frac{1}{2} C^{ik} \sigma_i(t) \sigma_k(t) + \sigma_i(t) \int_0^\infty C^{ik}(v) \sigma_k(t-v) dv - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty C^{ik'}(v+w) \sigma_i(t-v) \sigma_k(t-w) dv dw. \quad (45)$$

Ferner ist

$$T^+[s(t) - s^+] = u(t) - u^+ - \frac{1}{2} C_{ik} \tilde{\varepsilon}^i(t) \tilde{\varepsilon}^k(t) + \tilde{\varepsilon}^i(t) \int_0^\infty C_{ik}(v) \tilde{\varepsilon}^k(t-v) dv + \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty C'_{ik}(v+w) \tilde{\varepsilon}^i(t-v) \tilde{\varepsilon}^k(t-w) dv dw, \quad (46)$$

wenn wir

$$\tilde{\varepsilon}^0 = \frac{u - u^+}{T^+}, \quad \tilde{\varepsilon}^i = \varepsilon^i \quad (i = 1, 2, \dots, 6) \quad (47)$$

setzen. Eine analoge Darstellung läßt sich für die freie Energie gewinnen.

Aus diesen Ergebnissen geht also hervor, daß auch die thermodynamischen Potentiale zur Zeit  $t$  sich durch die Werte ihrer unabhängigen Veränderlichen zur Zeit  $t$  und zu früheren Zeiten darstellen lassen und daß in sie ebenfalls nur die Nachwirkungsmatrizen eingehen. Dieselbe Aussage gilt für die lokale Entropieerzeugung

$$A_{\alpha} \frac{d\xi^{\alpha}}{dt} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C_{ik}(v+w) \frac{d\varepsilon^i(t-v)}{dt} \frac{d\varepsilon^k(t-w)}{dt} dv dw = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C^{ik}(v+w) \frac{d\sigma_i(t-v)}{dt} \frac{d\sigma_k(t-w)}{dt} dv dw. \quad (48)$$

### 7. Sätze über Relaxationsspektren

Halten wir nach irgendeiner Dehnungs- und Entropievorgeschichte von  $t=0$  ab alle  $\varepsilon^i$  zeitlich konstant, so stellen sich von  $t=0$  ab die  $\xi^{\alpha}$  gemäß (24) auf Gleichgewichtswerte ein. Jedes  $\xi^{\alpha}$  läßt sich dann für  $t > 0$ , abgesehen von einem konstanten, die  $\varepsilon^i$  enthaltenden Term, als Summe von Exponentialfunktionen mit Exponenten  $-t/\tau_{\alpha}$  schreiben. Wir nennen die  $\tau_{\alpha}$  die Relaxationszeiten für konstante  $\varepsilon^i$ , ihre Gesamtheit das Relaxationsspektrum  $\text{Sp}(\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^6)$  für konstante  $\varepsilon^i$ ; jede Relaxationszeit zählen wir dabei so oft als ihre Vielfachheit beträgt. In der dynamischen Zustandsgleichung (29) brauchen nicht alle  $\tau_{\gamma}$  vorzukommen; denn es können für gewisse  $\gamma$  alle  $Q_{i\gamma}$  ( $i=0, 1, \dots, 6$ ) verschwinden. Wir wollen die in (29) wirklich vorkommenden und voneinander verschiedenen  $\tau_{\gamma}$  als das effektive, d. h. für die thermoelastischen Beziehungen (29) wirk-same Relaxationsspektrum  $\text{Sp}_{\text{eff}}(\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^6)$  bei konstanten  $\varepsilon^i$  bezeichnen. Fragen wir noch weiter, wie ein bestimmtes der  $\sigma_i$ , etwa  $\sigma_q$ , bei konstanten  $\varepsilon^i$  sich auf den Gleichgewichtswert einstellt, so ist dafür unter Umständen wieder nur eine Untermenge der effektiven Relaxationszeiten von Bedeutung; wir nennen sie kurz die  $q$ -effektiven Relaxationszeiten, ihre Gesamtheit das  $q$ -effektive Relaxationsspektrum bei konstanten  $\varepsilon^k$  und schreiben dafür kurz  $\text{Sp}_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^6)$ .

Man kann nun Relaxationsspektren für andere Bedingungen definieren, indem man statt aller  $\varepsilon^i$  nur einen Teil derselben und zusätzlich die  $\sigma_k$  zu den übrigen Indizes festhält. Eine solche Auswahl nennen wir einen Satz von Variablen. Wir untersuchen also beispielsweise das Spektrum für konstante  $\varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6$  und nennen es das Spektrum für diesen Satz von Variablen. Dazu lösen wir die Gln. (13) nach  $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_q, \varepsilon^{q+1}, \dots, \varepsilon^6$  auf und erhalten

$$\sigma_i = \sum_{k=0}^q l_{ik} \varepsilon^k + \sum_{k=q+1}^6 m_{ik} \sigma_k + \varphi_{i\alpha} \xi^{\alpha} \quad (i = 0, 1, \dots, q),$$

$$\varepsilon^i = - \sum_{k=0}^q m_{ki} \varepsilon^k + \sum_{k=q+1}^6 n_{ik} \sigma_k + \psi_{i\alpha} \xi^{\alpha} \quad (i = q+1, \dots, 6),$$

$$A_{\alpha} = - \sum_{k=0}^q \varphi_{k\alpha} \varepsilon^k + \sum_{k=q+1}^6 \psi_{k\alpha} \sigma_k - \varrho_{\alpha\beta} \xi^{\beta} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (49)$$

Die Summationskonvention gilt jetzt nur bezüglich  $\alpha$ . Die Beziehungen  $l_{ik} = l_{ki}$ ,  $n_{ik} = n_{ki}$  und  $\varrho_{\alpha\beta} = \varrho_{\beta\alpha}$  sowie die gewählten Vorzeichen folgen unmittelbar daraus, daß die linearen Beziehungen (49) aus einem Potential  $\psi$  mit dem Differential

$$d\psi = \sum_{k=0}^q \sigma_k d\varepsilon^k - \sum_{k=q+1}^6 \varepsilon^k d\sigma_k - A_{\alpha} d\xi^{\alpha}$$

hergeleitet werden können. Ferner folgt durch Berechnung von  $u = u^+ + \frac{1}{2} \sigma_i \varepsilon^i - \frac{1}{2} A_{\alpha} \xi^{\alpha}$  sofort, daß  $l_{ik}$ ,  $n_{ik}$  und  $\varrho_{\alpha\beta}$  zu positiv definiten quadratischen Formen gehören. Ergänzend haben wir noch die Beziehungen

$$E_{\alpha\beta} \frac{d\xi^{\beta}}{dt} = A_{\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n). \quad (50)$$

Wir bringen nun durch eine geeignete lineare Transformation der  $\xi^{\alpha}$  wieder  $\varrho_{\alpha\beta}$  auf die Gestalt  $\delta_{\alpha\beta}$ ,  $E_{\alpha\beta}$  auf die Gestalt  $\tau_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$ . Die  $\tilde{\tau}_{\alpha}$  sind dann ersichtlich die Relaxationszeiten bei konstanten  $\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6$ . Nehmen wir andererseits  $\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^{q-1}, \sigma_q, \dots, \sigma_6$  konstant an, so wird nach (49) und (50) — wir setzen dabei ohne Beschränkung der Allgemeinheit  $\varepsilon^0 = \dots = \varepsilon^{q-1} = \sigma_q = \dots = \sigma_6 = 0$ , was gleichbedeutend damit ist, daß wir die  $\xi^{\alpha}$  in die Differenzen der  $\xi^{\alpha}$  und ihrer Gleichgewichtswerte bei konstanten  $\varepsilon^0, \dots, \sigma_6$  umdeuten —

$$(1 + \tilde{\tau}_{\alpha} D) \xi^{\alpha} = \frac{\varphi_{q\alpha} \varphi_{q\beta}}{l_{qq}} \xi^{\beta}.$$

Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind wieder Summen von Exponentialfunktionen mit Exponenten  $-t/\tilde{\tau}_{\alpha}$  und man zeigt, ebenso wie in <sup>9</sup> unter Berücksichtigung von  $l_{qq} > 0$ , daß bei Anordnung der  $\tilde{\tau}_{\alpha}$  und  $\tilde{\tau}_{\alpha}$  der Größe nach

$$\tilde{\tau}_1 \leq \tilde{\tau}_1 \leq \tilde{\tau}_2 \leq \tilde{\tau}_2 \leq \dots \leq \tilde{\tau}_n \leq \tau_n \quad (51)$$

gilt. Wir schreiben dafür kurz

$$\text{Sp}(\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^{q-1}, \varepsilon^q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6) \leq \text{Sp}(\varepsilon^0, \dots, \varepsilon^{q-1}, \sigma_q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6)$$



und schreiben hierin insbesondere  $<$  statt  $\leq$ , wenn in (51) nirgends das Gleichheitszeichen gilt. In Worten sagen wir, das erste Spektrum ist „nicht größer“ als das zweite, oder im anderen Fall das erste Spektrum ist „kleiner“ als das zweite. Es sei bemerkt, daß die so definierte  $\leq$ - bzw.  $<$ -Beziehung nicht transitiv ist; wenn nämlich  $Sp_1 < Sp_2$  und  $Sp_2 < Sp_3$  gilt, so sind wohl die Relaxationszeiten des ersten Spektrums kleiner als die des dritten Spektrums, aber sie brauchen nicht in Trennlage zu sein. Da die spezielle Auswahl der konstant zu haltenden Veränderlichen offenbar für dieses Ergebnis unwesentlich ist, können wir allgemein den folgenden Satz aussprechen:

Ersetzt man in einem Satz von Variablen  $\varepsilon^i, \sigma_k$  (die Gesamtheit der Indizes der  $\varepsilon^i$  und  $\sigma_k$  enthält also jede der Zahlen von 0 bis 6 genau einmal) eine spezifische extensive Variable  $\varepsilon^q$  durch die zugeordnete intensive Variable  $\sigma_q$ , so wird das Relaxationsspektrum für das System nicht verkleinert.

Wir betrachten nun weiter die beiden Spektren

$$\begin{aligned} & Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6) \\ \text{und} \quad & Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^{q-1}, \sigma_q, \dots, \sigma_6). \end{aligned}$$

Durch Elimination der  $\xi^\alpha$  aus (49) und (50) ergibt sich mit  $\varepsilon^0 = \dots = \varepsilon^{q-1} = \sigma_{q+1} = \dots = \sigma_6 = 0$ :

$$\sigma_q = \left( l_{qq} - \frac{\varphi_{q\alpha} \varphi_{q\alpha}}{1 + \tilde{\tau}_\alpha D} \right) \varepsilon^q. \quad (52)$$

Die rechte Seite läßt sich als rationale Funktion in  $D$  mit  $n_{\text{eff}}$  als Grad von Nenner und Zähler schreiben, wenn  $n_{\text{eff}}$  die Zahl der wirklich in (52) auftretenden und voneinander verschiedenen  $\tilde{\tau}_\alpha$  ist. Während die  $\tilde{\tau}_\alpha$  das Spektrum

$$Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^q; \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6)$$

bilden, erhält man das Spektrum

$$Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \varepsilon^1, \dots, \varepsilon^{q-1}, \sigma_q, \dots, \sigma_6),$$

indem man die Nullstellen des Zählers der genannten rationalen Funktion sucht und sie gleich den negativen reziproken Relaxationszeiten des letzteren Spektrums setzt. Aus dem Verhalten der rationalen Funktion für  $D \approx -1/\tilde{\tau}_\alpha$  und wegen  $l_{qq} - \varphi_{q\alpha} \varphi_{q\alpha} \geq 0$  folgt dann

$$\begin{aligned} & Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \dots, \varepsilon^q, \sigma_{q+1}, \dots, \sigma_6) \\ & < Sp_{\text{eff}}(q; \varepsilon^0, \dots, \varepsilon^{q-1}, \sigma_q, \dots, \sigma_6). \end{aligned}$$

Die effektiven Relaxationszeiten dieser beiden Spektren sind also voneinander verschieden, derart, daß zwischen je zwei Zeiten des einen Spektrums

eine des anderen liegt und die kleinste Relaxationszeit des ersten Spektrums kleiner als die kleinste des anderen ist. Auch dieses Ergebnis können wir so verallgemeinern:

Ersetzt man in einem Satz von Variablen  $\varepsilon^i, \sigma_k$  eine spezifische extensive Variable  $\varepsilon^q$  durch eine zugeordnete intensive Variable  $\sigma_q$ , so wird das  $q$ -effektive Relaxationsspektrum vergrößert.

Gilt speziell  $l_{qq} - \varphi_{q\alpha} \varphi_{q\alpha} = 0$ , so ist eine Relaxationszeit des zweiten Spektrums unendlich groß und es liegt Viskoelastizität vor.

Die beiden gewonnenen Sätze sind unabhängig davon gültig, auf welches räumliche Koordinatensystem sich die  $\sigma_i, \varepsilon^i$  beziehen. Wir haben aber beim Beweis noch nicht einmal davon Gebrauch gemacht, daß die  $\sigma_i, \varepsilon^i$  für  $i \neq 0$  Komponenten des Spannungs- und Dehnungstensors sind, sondern nur davon, daß die linearen Beziehungen (13) sich aus einer positiv definiten quadratischen Form (14) über die Differentialbeziehungen (12) herleiten lassen. Die beiden Sätze über Relaxationsspektren gelten also auch, wenn wir statt der  $\sigma_i, \varepsilon^i$  irgendwelche lineare Kombinationen  $\tilde{\sigma}_i = u_i^k \sigma_k$  und als konjugierte Größen die aus  $\varepsilon^i = u_k^i \tilde{\varepsilon}^k$  bestimmten  $\tilde{\varepsilon}^k$  zugrunde legen, wobei  $\det |u_k^i| \neq 0$  vorauszusetzen ist. Dieser Sachverhalt ist z. B. wichtig, wenn man die Relaxation zwischen Druck und Volumen betrachtet. Dann kommt es auf den Zusammenhang zwischen  $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$  und  $\varepsilon^1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^3$  etwa bei konstanten Schubverformungen oder konstanten Schubspannungen mit zusätzlich konstanter Temperatur oder Entropie an. Er ergibt sich, indem man

$$\tilde{\varepsilon}^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varepsilon^1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^3), \quad \tilde{\varepsilon}^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varepsilon^1 + \varepsilon^2 - 2\varepsilon^3),$$

$$\tilde{\varepsilon}^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon^1 - \varepsilon^2)$$

und

$$\tilde{\sigma}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad \tilde{\sigma}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3),$$

$$\tilde{\sigma}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_2)$$

setzt und die übrigen  $\sigma_i, \varepsilon^i$  mit den Indizes  $i = 0, 4, 5, 6$  beibehält. Als Variablensätze sind dann für adiabatische Bedingungen  $\varepsilon^0, \tilde{\varepsilon}^1, \tilde{\varepsilon}^2, \dots, \varepsilon^6$  und  $\varepsilon^0, \tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2, \dots, \tilde{\sigma}_6$  zu wählen. Bei isothermen Bedingungen ist in beiden Sätzen  $\varepsilon^0$  durch  $\sigma_0$  zu ersetzen.

Diese Aussagen über die Relaxationsspektren gelten entsprechend bei diskreten Relaxationsspektren mit unendlich vielen Relaxationszeiten, aber auch bei kontinuierlichen Relaxationsspektren. Aus

der Beziehung (51) folgt speziell, wenn das Spektrum der  $\tilde{\tau}_\alpha$  einen endlichen kontinuierlichen Bereich  $a \leq \tilde{\tau}_\alpha \leq b$  erfüllt, daß das Spektrum der  $\tilde{\tau}_\alpha$  denselben kontinuierlichen Bereich erfüllt; es gibt aber wenigstens dann, wenn es sich um ein  $q$ -effektives Spektrum handelt, wie man an speziellen Beispielen sieht (vgl.<sup>10</sup>), noch eine isolierte Relaxationszeit  $\tilde{\tau}_1 < a$  außerhalb dieses Bereiches. Eine entsprechende Aussage gilt, wenn die  $\tilde{\tau}_\alpha$  einen kontinuierlichen Bereich  $a \leq \tilde{\tau}_\alpha \leq b$  erfüllen; dann gibt es eine isolierte Relaxationszeit  $\tilde{\tau} > b$ .

Die Aussagen dieses Abschnitts hängen eng mit dem Prinzip von Le Chatelier-Braun zusammen.

### 8. Periodische Zustandsänderungen

Sind die  $\varepsilon^i$  periodische Funktionen der Zeit mit der Zeitabhängigkeit  $e^{i\omega t}$ , so folgt aus (29)

$$\sigma_i = \left[ c_{ik} - \frac{Q_{iy} Q_{ky}}{1 + i\omega\tau_y} \right] \varepsilon^k, \quad (53)$$

d. h. der Zusammenhang zwischen den  $\sigma_i$  und  $\varepsilon^i$  ist formal derselbe wie im Gleichgewicht ( $\omega = 0$ ), aber mit einer frequenzabhängigen komplexen thermoelastischen Matrix.

Bei langsamen Zustandsänderungen, für welche

$$\omega\tau_s \ll 1 \text{ für } s = m + 1, m + 2, \dots,$$

kann man näherungsweise schreiben

$$\sigma_i = \left\{ \left[ c_{ik} - \sum_{\gamma=m+1}^n Q_{iy} Q_{k\gamma} \right] - \sum_{\gamma=1}^m \frac{Q_{iy} Q_{k\gamma}}{1 + i\omega\tau_\gamma} + i\omega \sum_{\gamma=m+1}^{\infty} Q_{iy} Q_{k\gamma} \tau_\gamma \right\} \varepsilon^k.$$

Unter diesen Voraussetzungen sind die schnellen Relaxationsvorgänge als praktisch ausgestorben anzusehen; sie äußern sich nur noch summarisch in einer formalen Abänderung der thermoelastischen

Matrix  $c_{ik} \rightarrow c_{ik} - \sum_{\gamma=m+1}^n Q_{iy} Q_{k\gamma}$  — sie entspricht einem

thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem die schnellen Relaxationsprozesse abgeklungen, die langsamen gehemmt sind — und in einem zu ihr proportionalen Zusatzglied viskosen Charakters. Es handelt sich jedoch hier nicht um eine echte Viskosität, wie man sieht, wenn man (53) nach den  $\varepsilon^k$  auflöst und dann wieder entsprechend wie oben für die schnellen Relaxationsprozesse approximiert; dann tritt nämlich kein Summand mit dem Faktor  $(i\omega)^{-1}$  auf. Vielmehr liegt echt viskoses Verhalten (Viskoelastizität), wie schon oben bemerkt, nur dann vor, wenn

$$\det |c_{ik} - Q_{iy} Q_{k\gamma}| = 0.$$

## Druckverbreiterung der gelben Natriumlinien in der Acetylenflamme

Von L. HULDT und E. KNALL

Aus dem Institut für Physik der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. 9a, 663—667 [1954]; eingegangen am 23. Juni 1954)

Das von einer Luft-Acetylenflamme emittierte gelbe Na-Dublett wurde in einem Echelle-Gitterspektrograph photoelektrisch registriert. Durch Änderung der Na-Konzentration der Flamme konnte die Linienkontur vom Zentrum bis zu mehreren Å verfolgt werden. Es ergab sich, daß sich im Linienkern der gefundene Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der üblichen Weise mit überlagerten Doppler- und Lorentz-Konturen approximieren konnte, während sich in den Linienflügeln auffällige Abweichungen von der Lorentzschen Form zeigten. Der dort gefundene Verlauf stimmt mit den theoretischen Resultaten von Lindholm gut überein.

Die schon oft erörterte Frage der Form der Spektrallinien von Flammen und ähnlichen Lichtquellen ist experimentell überwiegend mit Hilfe der sogenannten Wachstumskurven studiert worden<sup>1</sup>. Es wird hierbei postuliert, daß die einzigen beiden verbreiternden Agenzien die Dopplersche und die Lorentzsche sind. Für die erstere er-

gibt sich für den Absorptionskoeffizienten  $k(\sigma)$  die Formel

$$k(\sigma) = k(\sigma_0) \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{b_D} \right)^2 \right\}. \quad (1)$$

Die Lorentzsche Stoß- oder Druckverbreiterung, welche auch die „natürliche“ Linienbreite einschließt, hat die Form

<sup>1</sup> Siehe z. B. M. Born, Optik, Berlin 1933; A. Mitchell u. M. Zemansky, Resonance Radiation and

excited Atoms, Cambridge, 1934; A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Berlin 1938.