

DIPÓLFOLYADÉKOK DIELEKTROMOS RELAXÁCIÓJÁRÓL

BUDÓ ÁGOSTON lev. tag

Előadta az 1951. nov. 26-án tartott osztályülésen

Poláris molekulákat tartalmazó folyadékok nagyfrekvenciájú elektromos terekben való viselkedésének — az anomális diszperzióknak és a dielektromos veszteségeknek — értelmezésére *Debye* elmélete bizonyult a legalkalmasabbnak¹. Az elmélet kiindulópontja az az elképzelés, hogy a dipólmolekuláknak az elektromos tér irányító hatására bekövetkező forgásánál és a Brown-féle forgó mozgásnál a hidrodinamikai Stokes-féle törvénynek megfelelő súrlódási ellenállás lép fel. Ebből az elképzelésből már az egyszerű szemlélet is arra enged következtetni, hogy elegendő nagy frekvenciájú terek esetében a dipólmolekulák a tér gyors változásait nem követhetik momentán, ami nyilván a polarizációnak a frekvencia növekedésével járó csökkenését eredményezi (anomális diszperzió), a térerősség és a polarizáció közt fennálló fáziskülönbség pedig az elektrodinamika és termodinamika tételei szerint a dielektrikum felmelegedését (dielektromos veszteségek) vonja maga után. Mindkét jelenség (a mechanizmusról nyert közös néven dielektromos relaxáció) kvantitatív leírásánál a tér irányába eső \bar{m} átlagos dipólmomentum a mérvadó, amely egy ω körfrekvenciával változó F elektromos térben a Debye-féle elmélet szerint:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau} F \quad (F = F_0 e^{i\omega t}); \quad (1)$$

itt μ a molekula permanens dipólmomentuma, k a Boltzmann-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet, τ pedig az ú. n. relaxációs idő: fogalmilag az az időtartam, amely alatt egy sztatikus tér hirtelen megszüntetése esetén a polarizáció a Brown-féle mozgás következtében kezdeti értékének e -edrésszére csökken. Ha a molekulát merev, a sugarú, az η viszkozitású közegben forgó gömbnek képzeljük, akkor

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} = \frac{\rho}{2kT} \quad (2)$$

($\rho = 8\pi\eta a^3$ a Stokes-féle súrlódási együttható). Az \bar{m} (1) alakjának és az

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\bar{m}}{F} \right) \quad (3)$$

Clausius—Mosotti-féle összefüggésnek felhasználásával (α a polarizálhatóság, N az 1 cm³-ben levő dipólmolekulák száma, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ a komplex dielektromos állandó) mind a két mérhető mennyiség: a valós ε' dielektromos állandó és a dielektromos veszteségekkel arányos ε'' az ω frekvencia függvényeként kifejezhető. Az így nyert összefüggések ε' és ε'' mérésével kísérletileg ellen-

őrizhetők, ill. a mérési adatokból μ és τ meghatározhatók; ezekből az értékekből azután részben az egyes molekula szerkezetére, részben pedig (főleg a τ -ra kapott értékekből) a folyadék szerkezetére vonatkozólag következtetéseket lehet levonni.

Ki kell emelnünk, hogy az eredeti Debye-féle elmélet két lényeges egyszerűsítő feltevést tartalmaz. 1. A molekula-modell merev gömb, merev dipólmomentummal; ez a modell tehát nem veszi tekintetbe az egyes molekula szerkezetét, nevezetesen a molekula alakját, és — bizonyos molekuláknál — a molekulán belüli, (szabad vagy akadályozott) forgásra képes dipólcsoportokat. 2. Az említett Clausius—Mosotti-féle összefüggés alkalmazása azt jelenti, hogy az egyes molekulára ható térerősségre, a belső térerősségre a Lorentz-féle $\mathfrak{E} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ közelítést vesszük fel, amelyben a szomszédos molekulák egymásra gyakorolt irányító hatása — a dipól-dipól kölcsönhatás, asszociáció — nincs számításba véve, tehát erősen poláris folyadékok viselkedésének leírása az elmélettől nem várható, az elmélet csak megfelelően híg poláris oldatokra alkalmazható.

Az első, vagyis az egyes molekulára vonatkozó egyszerűsítő feltevéssel kapcsolatban az eredeti Debye-féle elméletet több irányban általánosították: ellipszoid-alakú molekulákra^{2,3}, továbbá olyan molekulákra, amelyekben néhány dipólcsoport szabadon vagy a molekulán belüli erők által akadályozott módon foroghat⁴, majd sok belső szabadsági fokkal rendelkező molekulákra⁵. Ezen általánosított elméletek szerint az átlagos momentum kifejezésében több Debye-féle tag összege lép fel: $\sum \frac{C_n}{1 + i\omega\tau_n}$, vagyis az átlagos momentumot és ezzel a mérhető ϵ' , ϵ'' mennyiségeket most a τ_n relaxációs idők és C_n „súlyaik“ (a relaxációs idők „spektruma“) határozzák meg, híg poláris oldatoknál a mérésekkel általában kielégítő megegyezésben.

Az elméletnek tiszta dipólfolyadékokra (vagy koncentráltabb poláris oldatokra) való kiterjesztéséhez mindenképp előtte a fent említett második egyszerűsítő feltevést kell alkalmasabbal helyettesíteni, tehát a szomszédos molekulák egymásra gyakorolt irányító (vagyis a külső elektromos tér forgató hatását akadályozó) hatását kell tekintetbe venni. Ennél a feladatnál, amely a legszorosabban összefügg a belső térerősség régi problémájával, jelenleg két út látszik járhatónak. Az egyik kiindulópontja a Debye-féle elgondolás⁶, amely szerint a dipólmolekulára a környezete által kifejtett irányító, ill. a forgást akadályozó hatás leírható egy

$$-E \cos(\mu, E') \quad (4)$$

alakú potenciállal, ahol az E állandó az ú. n. akadályozó energia, (μ, E') pedig az a szög, amelyet a dipól a környezet által megszabott, térben és időben lassan változó E' iránnyal bezár. („Kvázi-kristályos folyadékmodell“.) A másik lehetőség az Onsager-féle⁷, ill. az általánosabb Kirkwood-féle eljárás⁸,

amely a molekulák közti erőknek az elektrosztatika és a statisztikus mechanika alapján való figyelembevételével a belső térerősség Lorentz-féle értékének gyökeres módosításához vezet. A két elmélet kritikai összehasonlítása (és a Debye-féle elgondolással szemben támasztott ellenvetések cáfolata) *Frank* egyik munkájában található meg⁹.

Míg a fenti feltevések a sztatikus dielektromos állandóra aránylag egyszerű és bevált kifejezéseket adnak, addig időben változó terek, tehát a dielektromos relaxáció esetében a problémák sokkal nehezebbek, és kvantitatív szempontból kielégítő megoldásuktól még távol vagyunk. A dielektromos relaxáció elméletét a Debye-féle feltevés alapján, gömbszerű molekulamodellre, *Debye* és *Ramm* dolgozták ki¹⁰, a sztatikus esetre levezetett Onsager-formulát pedig *Cole* egészítette ki egy relaxációs faktoriall¹¹. (A legexaktabbnak, de az alkalmazhatóságra nézve legkörülményesebbnek látszó Kirkwood-féle elméletet időben változó terekre még nem sikerült általánosítani¹².) Az újabb szisztematikus relaxáció-vizsgálatok — elsősorban *Fischer* munkái¹³ — a mérési eredmények diszkussziójánál mindkét elméletre támaszkodnak. A Debye—Ramm-féle elmélet alkalmazhatóságát azonban korlátozza a gömbalakú molekulamodell feltételezése, mert, mint említettük, a mérések tanúsága szerint a molekula alakja és a molekulán belüli, forgásra képes dipólcsoportok a relaxációjelenségeket híg poláris oldatoknál is észrevehetően befolyásolják. Ezért éppen abból a célból, hogy az egyes molekula szerkezetéből eredő befolyást a környezet befolyásától jobban el lehessen választani s ezáltal az utóbbit is pontosabban lehessen tanulmányozni, kívánatosnak látszik a Debye—Ramm-féle elméletet a gömbalaktól erősen eltérő alakú, továbbá forgásra képes dipólcsoportokkal rendelkező molekulákra is kiterjeszteni.

1. *Ellipszoid-alakú molekulák.* Mint említettük, a dielektromos relaxációra az alkalmazott $F = F_0 e^{i\omega t}$ külső elektromos tér irányába eső átlagos dipólmomentum a mérvadó, amely definíció szerint:

$$\bar{m} = \frac{\int \mu_r f d\Omega}{\int f d\Omega}; \quad (5)$$

itt μ_r a molekula μ permanens dipólmomentumának az F tér irányára való vetülete, f pedig az eloszlási függvény ($f d\Omega$ azon molekulák száma, amelyek dipólusainak irányai a t időpillanatban a $d\Omega$ térszög-tartományba esnek). Az f függvény gömbalakú molekulák esetében a következő, diffúzió típusú differenciálegyenletnek tesz eleget¹⁰:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{\rho} \Delta f + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} (f \operatorname{grad} u), \quad (6)$$

amely szemléletesen azt fejezi ki, hogy a $d\Omega$ -ba mutató dipólusok száma az időben egyrészt a Brown-féle forgó mozgás következtében, másrészt az u potenciállal bíró erők irányító hatása miatt változik. [ρ a (2)-nél említett sűrűlátsási együttható.] Ellipszoid-alakú molekulák esetében (5)-nél általánosabb

egyenletből kell kiindulnunk, mert most a $D = \frac{kT}{\rho}$ „diffúziós együttható“ szerepét egy \mathbf{D} tenzor veszi át, amelynek főértékei az ellipszoid egy-egy főtengelye körüli forgásoknak (súrlódási együtthatók: ρ_a, ρ_b, ρ_c) felelnek meg:

$$D_1 = \frac{kT}{\rho_a}, \quad D_2 = \frac{kT}{\rho_b}, \quad D_3 = \frac{kT}{\rho_c}. \quad (7)$$

A (6) helyébe lépő általánosabb egyenlet a

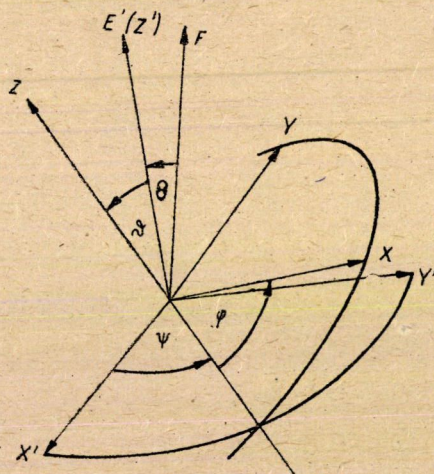
$$\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}(\mathbf{D} \operatorname{grad} f) + \frac{1}{kT} \operatorname{div}(\mathbf{D} f \operatorname{grad} u) \quad (8)$$

alakban írható⁵, vagy alkalmas x^1, x^2, \dots koordinátákban, a tenzorkalkulus szokásos jelöléseit alkalmazva (összegezés a kétszer előforduló indexekre):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left[\sqrt{g} D^{\sigma\tau} \left(\frac{\partial f}{\partial x^\tau} + \frac{f}{kT} \frac{\partial u}{\partial x^\tau} \right) \right]. \quad (9)$$

Itt u a Debye-féle feltevésnek megfelelően két részből áll: az egyik a környező molekulák hatásából eredő (4) energia, a másik pedig a dipólus potenciális energiája az F külső térben:

$$u = -E \cos(\mu, E') - \mu F \cos(\mu, F). \quad (10)$$



1. ábra

Az alkalmazott F külső térerősség mutasson a térben rögzített $X_0Y_0Z_0$ derékszögű koordinátarendszer Z_0 tengelyének irányába. A kiszemelt molekula környezete által megszabott E' irány legyen egy másik, egyelőre szintén a térben rögzítve gondolt $X'Y'Z'$ rendszer Z' tengelye; ennek helyzetét az $X_0Y_0Z_0$ rendszerhez képest jellemezzék a Θ és (az 1. ábrán fel nem tüntetett) Φ szögek, az ellipszoid-molekula X, Y, Z főtengelyeinek helyzetét pedig az

előbbi $X'Y'Z'$ rendszerhez viszonyítva a ϑ, ψ, φ Euler-féle szögek, végül a molekula μ dipólmomentumának iránykoszinuszai XYZ -ben legyenek α, β, γ :

$$\alpha = \frac{\mu_x}{\mu}, \quad \beta = \frac{\mu_y}{\mu}, \quad \gamma = \frac{\mu_z}{\mu}. \quad (11)$$

A bevezetett jelölések közül tehát α, β, γ a molekula felépítése által meghatározott adatok, Θ és Φ paraméterek (amelyekre később közepelni fogunk), ϑ, ψ és φ pedig a koordináták:

$$x^1 = \vartheta, \quad x^2 = \psi, \quad x^3 = \varphi. \quad (12)$$

A (9)-ben szereplő $D^{\sigma\tau}$ tenzorkomponensek (és \sqrt{g}) meghatározhatók (7)-ből és azokból a transzformációs összefüggésekből, amelyek az ellipszoid főtengelyei körüli $d\alpha_1, d\alpha_2, d\alpha_3$ forgások és $d\vartheta, d\psi, d\varphi$ közt fennállnak. [Ha ezeket a mechanikából ismert

$$d\vartheta = \cos \varphi \cdot d\alpha_1 - \sin \varphi \cdot d\alpha_2, \quad d\psi = \frac{1}{\sin \vartheta} (\sin \varphi \cdot d\alpha_1 + \cos \varphi \cdot d\alpha_2), \quad (13)$$

$$d\varphi = -\operatorname{ctg} \vartheta (\sin \varphi \cdot d\alpha_1 + \cos \varphi \cdot d\alpha_2) + d\alpha_3$$

összefüggéseket a $dx^\sigma = \sum_{i=1}^3 a_i^\sigma d\alpha_i$ alakban foglaljuk össze, akkor

$$D^{\sigma\tau} = \sum_{i=1}^3 a_i^\sigma a_i^\tau D_i, \quad (14)$$

1. (7)]. A tenzorkomponensek a következők:

$$D^{11} = kT \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_b} \right), \quad D^{12} = D^{21} = kT \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta},$$

$$D^{22} = kT \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right), \quad D^{23} = D^{32} = -kT \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right),$$

$$D^{33} = kT \left[\operatorname{ctg}^2 \vartheta \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right) + \frac{1}{\varrho_c} \right], \quad (15)$$

$$D^{31} = D^{13} = -kT \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \cos \varphi,$$

\sqrt{g} értéke pedig [a $\sum (d\alpha_i)^2 = g_{\sigma\tau} dx^\sigma dx^\tau$, $g = \det g_{\sigma\tau}$ értelmezésből]:

$$\sqrt{g} = \sin \vartheta. \quad (16)$$

Végül a (10)-zel definiált u -ra gömbháromszögtani tételek felhasználásával az alábbi kifejezés adódik:

$$u = u_0 + u_1 e^{i\omega t}, \quad u_0 = -E[\sin \vartheta (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) + \gamma \cos \vartheta],$$

$$u_1 = -\mu F_0 \{ \cos \Theta [\sin \vartheta (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) + \gamma \cos \vartheta] +$$

$$+ \sin \Theta [\cos \vartheta \sin \psi (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) - \cos \psi (\alpha \cos \varphi - \beta \sin \varphi) -$$

$$- \gamma \sin \vartheta \sin \psi] \}. \quad (17)$$

A (15)–(17) kifejezések (9)-be való helyettesítésével kapjuk a megoldandó differenciálegyenlet explicit alakját.

Keressük a megoldást (17)-nek megfelelően az

$$f = f_0 + f_1 e^{i\omega t} \quad (18)$$

alakban; itt $f_0 = C e^{-\frac{u_0}{kT}}$ az u_0 potenciális energiának megfelelő, sztatikus esetre vonatkozó Boltzmann-féle eloszlási függvény, tehát kielégíti (9)-et ($\partial f_0 / \partial t = 0$ és $u = u_0$ -val). Ha ezt figyelembe vesszük, továbbá az $\left(\frac{F_0}{kT}\right)^2$ -tel arányos, vagyis az alkalmazásokban előforduló viszonylag kis térerőségeknél elenyésző $f_1 \frac{\partial u_1}{\partial x^r}$ típusú tagokat elhanyagoljuk, (9)-ből f_1 számára a következő egyenletet nyerjük:

$$i\omega f_1 = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left[\sqrt{g} D^{\sigma r} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x^r} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial x^r} + \frac{f_0}{kT} \frac{\partial u_1}{\partial x^r} \right) \right]. \quad (19)$$

Az egyenlet további tárgyalásánál később említendő okokból csak *forgási ellipszoid molekulamodellre* szorítkozunk, amelyet már sok molekula alakja eléggé megközelít. Ebben az esetben, ha a szimmetriatengely a Z tengely, az α, β iránykoszinuszok közül pl. β -t 0-nak vehetjük, továbbá

$$\varrho_\alpha = \varrho_\beta = \varrho, \text{ és legyen } \frac{\varrho}{\varrho_c} = r; \quad (20)$$

a Debye-féle E akadályozó energia és a kT termikus energia viszonyát jelöljük y -nal:

$$y = \frac{E}{kT}. \quad (21)$$

A fentiek figyelembevételével és az említett helyettesítések elvégzése után (19)-et így írhatjuk:

$$\frac{i\omega\varrho}{kT} f_1 = D[f_1] + yH[f_1] + G(\vartheta, \psi, \varphi; y), \quad (22)$$

ahol

$$D[f_1] = \frac{\partial^2 f_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} + \left(r + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial^2 f_1}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi^2} - 2 \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi \partial \varphi}, \quad (23)$$

$$H[f_1] = y \left(2 \cos \vartheta \cdot f_1 + \sin \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right) + \alpha \left\{ \left[(r+1) \sin \vartheta \cdot f_1 - \cos \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right] \sin \varphi - \right. \\ \left. - \left(r \sin \vartheta + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right) \cos \varphi \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \varphi \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \psi} \right\} \quad (24)$$

és

$$G(\vartheta, \psi, \varphi; y) = \frac{\mu F_0}{kT} e^{y(\gamma \cos \vartheta + \alpha \sin \vartheta \sin \varphi)} \left[\cos \Theta \{ 2\gamma \cos \vartheta + \alpha(r+1) \sin \vartheta \sin \varphi - \right. \\ \left. - y[\gamma^2 \sin^2 \vartheta + \alpha^2(\cos^2 \vartheta + r \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) - 2\alpha\gamma \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi] \right] - \\ - \sin \Theta \{ [\alpha(r+1) \cos \varphi + y(\alpha^2 r \sin \vartheta \sin \varphi \cos \varphi + \alpha\gamma \cos \vartheta \cos \varphi)] \cos \psi + \\ + [2\gamma \sin \vartheta - \alpha(r+1) \cos \vartheta \sin \varphi + y(\gamma^2 \sin \vartheta \cos \vartheta + \alpha^2(r \cos^2 \varphi - 1) - \\ - \alpha\gamma(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \sin \varphi)] \sin \psi \}. \quad (25)$$

A (22) egyenlet elvi megoldási módja a következő lehet. Meghatározzuk a

$$D[X] + yH[X] = -\lambda X \quad (26)$$

differenciálegyenlet λ_n sajátértékeit és X_n sajátfüggvényeit, a (22)-beli G -t kifejtjük az X_n -ek szerint:

$$G = \sum c_n X_n, \quad (27)$$

majd az

$$f_1 = \sum A_n X_n \quad (28)$$

alakúnak feltételezett f_1 -et (22)-be helyettesítjük. Ily módon kapjuk az A_n -ek számára:

$$\frac{i\omega\rho}{kT} A_n + \lambda_n A_n = c_n, \quad (29)$$

ahonnan

$$A_n = \frac{c_n}{\lambda_n + \frac{i\omega\rho}{kT}} = \frac{c_n}{\lambda_n} \frac{1}{1 + i\omega\tau_n}, \quad \tau_n = \frac{\rho}{\lambda_n kT}, \quad (30)$$

tehát a λ_n -ek és X_n -ek birtokában f_1 s így a teljes f eloszlási függvény is [l. (18)] meghatározható volna.

A (22), ill. (26) egyenletek bonyolult volta miatt gyakorlatilag csak közelítő megoldások adhatók meg, az y paraméter megfelelően kicsiny, ill. nagy értékei mellett.

a) *Kis y esetében* (26)-ban $yH[X]$ -et perturbációnak tekintjük, tehát a

$$D[U] + \lambda U = 0 \quad (31)$$

egyenletből indulunk ki. Ez (az r és λ állandók fizikai jelentésétől eltekintve) ugyanaz az egyenlet, mint amelyik a molekulák kvantummechanikájában a szimmetrikus pörgettyű hullámegyenleteként ismeretes¹⁴. Sajátértékei és (nem normált) sajátfüggvényei:

$$\lambda_{mnp} = j(j+1) + n^2(r-1), \quad (32)$$

$$U_{mnp} = x^{\frac{d}{2}} (1-x)^{\frac{s}{2}} F(-p, 1+d+s+p, 1+d, x) e^{i(n\varphi+m\psi)}; \quad (33)$$

itt $m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; $p = 0, 1, 2, \dots$, $d = |m-n|$, $s = |m+n|$, $j = p + a$ nagyobbik szám d és s közül; $x = \frac{1}{2}(1 - \cos \vartheta)$, $F(-p, \dots)$ pedig a Jacobi-féle polinomokat jelenti. [Itt említjük meg, hogy az általános ellipszoid esetében (31) helyébe az aszimmetrikus pörgettyű hullámegyenlete lépne és a (24)–(25)-nek megfelelő kifejezések is aránytalanul bonyolultabbak volnának.]

A (26) után említett módszernél [vagyis először a (26) perturbált, homogén probléma X_n sajátfüggvényeit meghatározni és ezekből felépíteni (22) megoldását] közvetlenebb, és egyes, az elfajulással kapcsolatos kényelmetlenségek kiküszöbölése céljából alkalmasabb mindjárt (22)-vel foglalkozni. Mint

(25)-ből látható, G a következő alakú:

$$G = \frac{\mu F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot A(\vartheta, \varphi) - \sin \Theta \cdot B(\vartheta, \varphi, \psi)], \quad (34)$$

ahol A és B (25)-ből közvetlenül leolvasható kifejezések. Ennek megfelelően legyen

$$f_1 = \frac{\mu F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot P(\vartheta, \varphi) - \sin \Theta \cdot Q(\vartheta, \varphi, \psi)]; \quad (35)$$

így (22) egyénértékű az alábbi két egyenlettel:

$$sP = D[P] + yH[P] + A \quad (36a), \quad sQ = D[Q] + yH[Q] + B, \quad (36b)$$

ahol

$$s = \frac{i\omega\theta}{kT}. \quad (37)$$

Az ismert A , B kifejezéseket kifejtethetjük y hatványai szerint, az együttthatókat pedig a (33) sajátfüggvények szerint. Így (ha a λ_i -hez tartozó, az A , ill. B kifejezésében szereplő sajátfüggvényeket U_i , ill. U'_i -vel jelöljük):

$$A = \sum [a_i^{(0)} + y a_i^{(1)} + \dots] U_i, \quad B = \sum [b_i^{(0)} + y b_i^{(1)} + \dots] U'_i. \quad (38)$$

A keresett P , Q függvényeket hasonló alakúaknak tételezzük fel:

$$\begin{aligned} P &= \sum p_i U_i = \sum [p_i^{(0)} + y p_i^{(1)} + \dots] U_i, \\ Q &= \sum q_i U'_i = \sum [q_i^{(0)} + y q_i^{(1)} + \dots] U'_i. \end{aligned} \quad (39)$$

Ha ezeket (36)-ba helyettesítjük, akkor a

$$H[U_i] = \sum_k H_{ik} U_k, \quad H[U'_i] = \sum_k H'_{ik} U_k \quad (40)$$

egyenletekkel definiált H_{ik} , H'_{ik} matrixelemek és a

$$T_i = \lambda_i + s \quad (41)$$

jelölés bevezetésével a keresett $p_i^{(0)}$, $p_i^{(1)}$, ... számára kapjuk:

$$\begin{aligned} p_i^{(0)} &= \frac{a_i^{(0)}}{T_i}, \quad p_i^{(1)} = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(1)} + \sum_k p_k^{(0)} H_{ki} \right] = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(1)} + \sum_k \frac{a_k^{(0)} H_{ki}}{T_k} \right], \\ p_i^{(2)} &= \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(2)} + \sum_k p_k^{(1)} H_{ki} \right] = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(2)} + \sum_k \frac{a_k^{(1)} H_{ki}}{T_k} + \sum_{k,l} \frac{a_k^{(0)} H_{lk} H_{ki}}{T_k T_l} \right], \dots; \end{aligned} \quad (42)$$

analóg kifejezések érvényesek $q_i^{(0)}$, $q_i^{(1)}$, ...-re.

Azok az (egymásra ortogonális, nem normált) U_i , U'_i sajátfüggvények — a (33) függvények alkalmas lineáris kombinációi — amelyek az átlagos momentum kiszámításához a második közelítésig bezárólag szükségesek [l. alább (48)-at], a megfelelő λ_i sajátértékekkel együtt a következők:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= 2; & U_1 &= \cos \vartheta, & U'_1 &= \sin \vartheta \sin \psi, \\
 \lambda_2 &= r+1; & U_2 &= \sin \vartheta \sin \varphi, & U'_{2a} &= \cos \varphi \cos \psi - \cos \vartheta \sin \varphi \sin \psi, \\
 & & & & U'_{2b} &= \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi, \\
 \lambda_3 &= 6; & U_3 &= 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta, & U'_3 &= \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi, \\
 \lambda_4 &= r+5; & U_4 &= \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi, & U'_4 &= \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - \\
 & & & & & - (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \sin \varphi \sin \psi, \\
 \lambda_5 &= 4r+2; & U_5 &= \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi, & U'_5 &= \sin \vartheta (\sin 2\varphi \cos \psi + \\
 & & & & & + \cos \vartheta \cos 2\varphi \sin \psi).
 \end{aligned} \tag{43}$$

Ezeknek a sajátfüggvényeknek a felhasználásával hosszadalmasabb számítások után kapjuk y^2 -ig bezárólag a (38)-nak megfelelő [az $a_i^{(0)}, b_i^{(0)}, \dots$ -okat definiáló] kifejezéseket:

$$\begin{aligned}
 A &= 2\gamma U_1 + \alpha(r+1)U_2 + y \left[(2\gamma^2 - \alpha^2)U_3 + \alpha\gamma(r+5)U_4 - \right. \\
 &\quad \left. - \alpha^2 \left(r + \frac{1}{2} \right) U_5 \right] + y^2 \left[\frac{1}{5}\gamma U_1 + \frac{1}{10}\alpha(r+1)U_2 + \dots \right], \\
 B &= 2\gamma U'_1 + \alpha(r+1)U'_{2a} + y \left[\frac{1}{2}\alpha\gamma(r-1)U'_{2b} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3}{2}(2\gamma^2 - \alpha^2)U'_3 + \frac{1}{2}\alpha\gamma(r+5)U'_4 + \alpha^2 \left(r + \frac{1}{2} \right) U'_5 \right] + \\
 &\quad + y^2 \left[\frac{2}{5}\gamma U'_1 + \frac{1}{5}\alpha(r+1)U'_{2a} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{44}$$

(az y^2 szorzóiban pontozva jelölt tagoknak a második közelítésben nincs szerepük), továbbá a H_{ik}, H'_{ik} matrixelemeket. [Ezeket helykimélés okából nem írjuk ki; a belőlük alkotott, a második közelítésig szükséges szorzatok a későbbi (50)-ből (42) és (44) figyelembevételével leolvashatók. Mivel a (24)-beli H nem önmagához adjungált operátor, $H_{ik} \neq H_{ki}$.]

A fentiek alapján meghatározható p_i, q_i -kkel (18), (35), (39) szerint a teljes eloszlási függvény:

$$f = f_0 + \frac{\mu F_0 e^{i\omega t}}{kT} (\cos \Theta \cdot \sum p_i U_i - \sin \Theta \cdot \sum q_i U'_i), \tag{45}$$

az (5) átlagos momentumban szereplő $\mu_F = \mu \cos(\mu, F)$ pedig [l. (10), (17), $\vartheta = 0$ -val]:

$$\begin{aligned}
 \mu_F &= \mu \{ \cos \Theta [\gamma \cos \vartheta + \alpha \sin \vartheta \sin \varphi] - \\
 &\quad - \sin \Theta [\gamma \sin \vartheta \sin \psi + \alpha (\cos \varphi \cos \psi - \cos \vartheta \sin \varphi \sin \psi)] \} = \\
 &= \mu [\cos \Theta (\gamma U_1 + \alpha U_2) - \sin \Theta (\gamma U'_1 + \alpha U'_{2a})].
 \end{aligned} \tag{46}$$

Az (5)-ben

$$d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi \cdot \sin \Theta d\Theta d\Phi, \tag{47}$$

mivel a molekula különböző helyzetein kívül a molekula környezete által

megszabott E' tengely (Θ, Φ) irányaira is közepelnünk kell (amelyek a folyadékban egyenlő valószínűséggel fordulnak elő).

Az (5) közepelés az U_i, U'_i sajátfüggvények ortogonalitásának felhasználásával könnyen keresztülvihető; az eredmény:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{9kT \cdot C(y)} [\gamma(p_1 + 2q_1) + \alpha(p_2 + q_{2a})], \quad (48)$$

ahol

$$C(y) = \frac{\sin hy}{y} = 1 + \frac{1}{6} y^2 + \frac{1}{120} y^4 + \dots \quad (49)$$

Az \bar{m} -hez tehát a p_i, q_i -k közül csak p_1, p_2, q_1, q_{2a} -t kell (42) alapján meghatározni. Ily módon kapjuk a második közelítésig bezárólag:

$$\begin{aligned} \bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} & \left\{ \frac{2\gamma^2}{T_1} + \frac{\alpha^2(1+r)}{T_2} + \frac{y^2}{6} \left[\alpha^2 \gamma^2 \left(\frac{1-r}{T_1 T_2} - \frac{1-r}{T_2^2} + \right. \right. \right. \\ & + \frac{2r}{T_1^2 T_2} - \frac{1+3r}{T_1 T_2^2} + \left. \left. \frac{1+r}{T_2^3} \right) + \frac{2\gamma^2(\alpha^2 - 2\gamma^2)}{T_1 T_4} - \frac{\alpha^2(\alpha^2 - 2\gamma^2)(2-r)}{T_2 T_4} - \right. \\ & - \frac{\alpha^2 \gamma^2(5+r)}{T_1 T_5} - \frac{\alpha^2 \gamma^2(5+r)}{T_2 T_5} - \frac{\alpha^2 r(1+2r)}{T_2 T_6} - \frac{8\gamma^4}{T_1^2 T_4} - \\ & - \frac{\alpha^2(1+r)(2-r)}{T_2^2 T_4} - \frac{2\alpha^2 \gamma^2(2+r)}{T_1^2 T_5} - \frac{3\alpha^2 \gamma^2(1+r)}{T_2^2 T_6} - \\ & \left. \left. - \frac{\alpha^2 r(1+r)(1+2r)}{T_2^2 T_6} + \frac{2\alpha^2 \gamma^2(5-r)}{T_1 T_2 T_4} - \frac{\alpha^2 \gamma^2(7+5r)}{T_1 T_2 T_5} \right] \right\}. \quad (50) \end{aligned}$$

A (41)-ből következő

$$\frac{1}{T_i T_k} = \frac{1}{\lambda_i - \lambda_k} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (51)$$

és néhány más átalakítás alkalmazásával az átlagos momentumot a szokásos alakban írhatjuk:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \sum_n \frac{C_n}{1 + i\omega\tau_n}, \quad (52)$$

ahol a τ_n relaxációs idők és C_n „súlyaik” — az y^2 -es tagokig bezárólag — a következők:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\rho}{2kT} \left\{ 1 - \frac{y^2}{12} \left[\gamma^2 - \frac{2\alpha^2(r+1)}{(r-1)(r+3)} \right] \right\}, \\ C_1 &= \gamma^2 \left[1 - \frac{y^2}{6} \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{4} + \frac{\alpha^2}{2} \left[\frac{r+5}{(r+3)^2} + \frac{5r+1}{(r-1)^2} \right] \right\} \right]; \\ \tau_2^\pm &= \frac{\rho}{(r+1)kT} \left\{ 1 \pm \frac{y\gamma}{\sqrt{6}(r+1)} - \frac{y^2}{3} \left[\frac{r^2-4r-1}{(r-5)(3r+1)} - \frac{\gamma^2(r+7)}{8(r^2-1)} \right] \right\}, \\ C_2^\pm &= \frac{\alpha^2}{2} \left[1 \pm \frac{y\gamma}{\sqrt{6}(r+1)} - \frac{y^2}{6} \right] \alpha^2 \left[1 + \frac{r^2}{(3r+1)^2} + \frac{2r-7}{(r-5)^2} - \right. \\ & \left. - \gamma^3 \left[\frac{5r+1}{2(r-1)^2} - \frac{r-21}{16(r-5)} \right] \right] \left\{ \right\}, \quad (53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_3 &= \frac{\rho}{6kT}, & C_3 &= \frac{y^2}{72} \left(\gamma^2 - \alpha^2 \frac{2r-4}{r-5} \right)^2; \\ \tau_4 &= \frac{\rho}{(r+5)kT}, & C_4 &= \frac{y^2}{96} \alpha^2 \gamma^2 \frac{(r+7)^2}{(r+3)^2}; \\ \tau_5 &= \frac{\rho}{(4r+2)kT}, & C_5 &= \frac{y^2}{6} \alpha^4 \frac{r^2}{(3r+1)^2}. \end{aligned}$$

A kapott eredményekben (11) szerint

$$\alpha = \sin \vartheta_0, \quad \gamma = \cos \vartheta_0, \quad (54)$$

ahol ϑ_0 a μ dipólnak az ellipszoid forgástengelyével bezárt szöge.

Gömbalakú molekuláknál ($r=1$) a fenti 6 relaxációs idő helyett csak 2 szerepel:

$$\tau_1 = \frac{\rho}{2kT} \left(1 - \frac{y^2}{12} \right), \quad C_1 = 1 - \frac{y^2}{8}; \quad \tau_{II} = \frac{\rho}{6kT}, \quad C_{II} = \frac{y^2}{72}. \quad (55)$$

[Ez (53)-ból $r=1$ -re $\alpha=0$ -nál azonnal látható, de bármilyen α -nál ($\alpha^2 + \gamma^2 = 1$) is fennáll. Az $r=1$, $\alpha \neq 0$ esetben ugyan az (53) első négy kifejezése elfajulási okokból értelmét veszti, de az (52) összeg — mint az (50)-ből kimutatható — az (55)-nek megfelelő összegbe megy át.]

Abban az esetben, ha a méréseknél alkalmazott frekvenciák viszonylag kicsinyek, úgyhogy az $\frac{1}{1+i\omega\tau_n} \approx 1-i\omega\tau_n$ közelítés megengedett, (52)–(53) alapján az átlagos momentumra y^2 -ig bezárólag a következő egyszerűbb kifejezés adódik:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \left\{ \left(1 - \frac{y^2}{9} \right) - i\omega \frac{\rho}{2kT} \left[1 - \frac{r-1}{r+1} \sin^2 \vartheta_0 - \frac{11}{54} y^2 \cdot S(r, \vartheta_0) \right] \right\}, \quad (56)$$

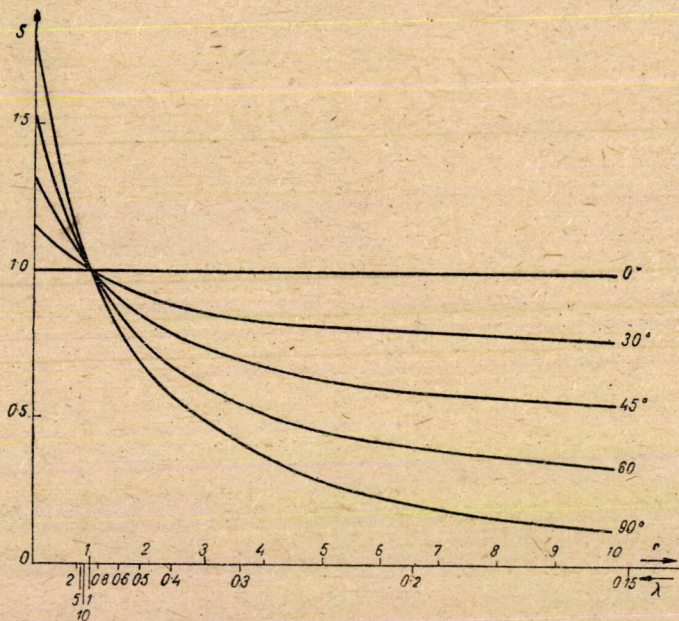
ahol

$$S(r, \vartheta_0) = 1 - \frac{12}{11} \frac{r-1}{r+1} \sin^2 \vartheta_0 \left[1 - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{4(2r+1)} + \frac{\cos^2 \vartheta_0 (r^2 + 2r - 11)}{4(r+1)^2 (r+5)} \right].$$

Az $S(r, \vartheta_0)$ tényező, amely gömbalakú molekuláknál 1, tartalmazza a molekula alakjának és a dipólmomentum helyzetének a befolyását a dielektromos relaxációnak az akadályozó energiából származó részére; S értékeit különböző ϑ_0 szögek mellett, r függvényeképpen, a 2. ábra tünteti fel. Eddigi eredményeink nyilván minden olyan alakú modellre alkalmazhatók, amelynek forgásait két súrlódási együtthatóval lehet jellemezni. Speciálisan a forgási ellipszoid esetében (az erre vonatkozó Stokes-féle törvény alapján) a két súrlódási együttható r hányadosa az ellipszoid tengelyviszonyának függvényeképpen meghatározható^{2,3}. A $\lambda = \frac{a}{c}$ tengelyviszonynak a különböző r -ekhez tartozó értékeit a 2. ábra r tengelye mentén szintén feltüntetjük, a molekula alakjától származó befolyás könnyebb áttekintése céljából.

b) Nagy y esetében ($y \gg 1$, vagyis ha az E akadályozó energia nagy a kT termikus energiához képest) a differenciálegyenlet felhasználása nélkül is célhoz juthatunk. A nagy akadályozó energia ugyanis a kiszemelt dipólmolekulát egy bizonyos, a környezet által meghatározott (az idővel lassan változó) egyensúlyi helyzethez köti, amelynek környezetében a molekula csak kis amplitudójú rezgéseket végezhet. Ezek mellett a Brown-féle mozgás szerepe elhanyagolható, úgyhogy lényegében egy sűrűdő közegben a periódikusan változó elektromos tér hatására forgó, ellipszoid-alakú oszcillátorral van dolgunk. Az egyensúlyi helyzetet (az alkalmazott F térerősségeknél fennálló $E \gg \mu F$ miatt) az határozza meg, hogy a dipól potenciális energiájának E -től származó része minimum legyen, vagyis μ iránya E' -vel egybeesik. Az egyensúlynak megfelelő ϑ_e, φ_e szögekre nézve tehát (17) szerint fennáll (az általános ellipszoidnál):

$$\sin \vartheta_e \sin \varphi_e = \alpha, \quad \sin \vartheta_e \cos \varphi_e = \beta, \quad \cos \vartheta_e = \gamma, \quad (57)$$



2. ábra

míg ψ_e bármilyen értékű lehet. Az ellipszoid forgó mozgását (a tehetetlenségi effektus megengedhető elhagyásával) az ismert

$$w_x = \frac{M_x}{Q_x} = \frac{\mu_y(F_z + E_z') - \mu_z(F_y + E_y')}{Q_x}, \dots \quad (58)$$

egyenletek határozzák meg, ahol F_x, \dots a külső térerősségnek, E_x, \dots pedig az E akadályozó energiának megfelelő, $E' = E/\mu$ nagyságú térerősségnek komponensei. (58)-ból a (13)-nak megfelelő $\dot{\vartheta} = w_x \cos \varphi - w_y \sin \varphi, \dots$ egyen-

leteknek, továbbá gömbháromszög-tani összefüggéseknek a felhasználásával következnek:

$$\begin{aligned} \dot{\vartheta} &= (E + \mu F \cos \Theta) \left[\cos \vartheta \left(\frac{\alpha}{\rho_b} \sin \varphi + \frac{\beta}{\rho_a} \cos \varphi \right) - \gamma \sin \vartheta \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_b} \right) \right] - \\ &\quad - \mu F \sin \Theta \left[\sin \vartheta \sin \psi \left(\frac{\alpha}{\rho_b} \sin \varphi + \frac{\beta}{\rho_a} \cos \varphi \right) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \cos \vartheta \sin \psi \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_b} \right) + \gamma \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} \right) \cos \psi \sin \varphi \cos \varphi \right], \\ \dot{\varphi} &= (E + \mu F \cos \Theta) \left[\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \left(\frac{\alpha}{\rho_b} \cos \varphi - \frac{\beta}{\rho_a} \sin \varphi \right) + \frac{\sin \vartheta}{\rho_c} (\alpha \cos \varphi - \beta \sin \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} \right) \cos \psi \sin \varphi \cos \varphi \right] + \\ &\quad + \mu F \sin \Theta \left[\frac{1}{\rho_c} \cos \vartheta \sin \psi (\alpha \cos \varphi - \beta \sin \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\rho_c} \cos \psi (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) - \cos \vartheta \sin \psi \left(\frac{\alpha}{\rho_b} \cos \varphi - \frac{\beta}{\rho_a} \sin \varphi \right) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} \right) \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \sin \psi \sin \varphi \cos \varphi + \gamma \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \psi \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\rho_b} \right) \right]; \end{aligned} \quad (59)$$

$\dot{\psi}$ -ra nem lesz szükségünk. A fenti általános kifejezések jelentékenyen egyszerűsödnek az egyensúlyi helyzet környezetében, ahol a

$$\vartheta \rightarrow \vartheta_e + \vartheta, \quad \varphi \rightarrow \varphi_e + \varphi \quad (60)$$

átírás után ϑ és φ kicsiny volta miatt a $\cos(\vartheta_e + \vartheta) \approx \cos \vartheta_e - \sin \vartheta_e \cdot \vartheta$ és a hasonló közelítéseket alkalmazhatjuk, sőt az E -hez képest igen kicsiny μF együtthatójú tagokban közvetlenül az egyensúlyi szögértékeket vehetjük. Ily módon (57) figyelembevételével adódik:

$$\begin{aligned} \dot{\vartheta} &= -E(c_1 \vartheta + c_2 \varphi) - \mu F \sin \Theta \left(c_1 \sin \psi_e - \frac{c_2}{x} \cos \psi_e \right) \\ \dot{\varphi} &= -E(c_3 \vartheta + c_4 \varphi) - \mu F \sin \Theta \left(c_3 \sin \psi_e - \frac{c_4}{x} \cos \psi_e \right), \end{aligned} \quad (61)$$

ahol

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}, \quad c_1 = \frac{1}{x^2} \left(\frac{\alpha^2}{\rho_b} + \frac{\beta^2}{\rho_a} \right), \quad c_2 = x^2 c_3 = \frac{\alpha \beta \gamma}{x} \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_a} \right), \\ c_4 &= \frac{\gamma^2}{x^2} \left(\frac{\alpha^2}{\rho_a} + \frac{\beta^2}{\rho_b} \right) + \frac{x^2}{\rho_c}. \end{aligned}$$

Hasonlóan, a (60) helyettesítések után a μ momentum F -re való vetületére $[\mu_F = -u_1/F_0, \text{ l. (17)}]$ kapjuk:

$$\mu_F = \mu [\cos \Theta - \sin \Theta (\vartheta \sin \psi_e - x \varphi \cos \psi_e)]. \quad (62)$$

A (61) megoldása a következő alakú ($F = F_0 e^{i\omega t}$ -vel):

$$\mathcal{J} = \mu F \sin \Theta (a_1 \sin \psi_e + b_1 \cos \psi_e), \quad \varphi = \mu F \sin \Theta (a_2 \sin \psi_e + b_2 \cos \psi_e), \quad (63)$$

ahol a_1, a_2, b_1, b_2 könnyen meghatározható állandók. (63)-mal kapjuk (62) átlagértékére ($\overline{\sin^2 \Theta \sin^2 \psi_e} = \overline{\sin^2 \Theta \cos^2 \psi_e} = \frac{1}{3}$ felhasználásával): $\frac{1}{3} \mu^2 F (-a_1 + b_2)$. Innen a_1, b_2 értékeivel egyszerű számítások után a keresett átlagos dipólmomentum:

$$\bar{m} = \frac{2}{3} \mu^2 F \frac{EB + i\omega A}{E^2 B + 2i\omega EA - \omega^2}, \quad (64)$$

ahol

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\rho_a} + \frac{\gamma^2 + \alpha^2}{\rho_b} + \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\rho_c} \right), \quad B = \frac{\alpha^2}{\rho_b \rho_c} + \frac{\beta^2}{\rho_c \rho_a} + \frac{\gamma^2}{\rho_a \rho_b}. \quad (65)$$

(64) átalakítása mutatja, hogy az általános ellipszoid esetében az átlagos momentum két relaxációs idővel fejezhető ki:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3E} \left(\frac{1}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{1}{1 + i\omega \tau_2} \right), \quad \tau_{1,2} = \frac{1}{E} \frac{A \pm \sqrt{A^2 - B}}{B} \text{ [l. (65)].} \quad (66)$$

Forgási ellipszoidnál ($\rho_a = \rho_b = \rho, \gamma = \cos \mathcal{J}_0, \alpha = \sin \mathcal{J}_0$) a két relaxációs idő:

$$\tau_1 = \frac{\rho}{E}, \quad \tau_2 = \frac{1}{E \left(\frac{\alpha^2}{\rho_c} + \frac{\gamma^2}{\rho} \right)}, \quad (67)$$

gömbnél pedig ($\rho_c = \rho$) a Debye és Ramm által megadott közös $\tau = \rho/E$ értéket kapjuk.

(66)-ból következik, hogy a viszonylag alacsony frekvenciáknál ($\omega \tau_n \ll 1$) fennálló

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{\frac{3}{2} E} (1 - i\omega \tau_{\text{eff}}) \quad (68)$$

összefüggéssel definiált „hosszúhullámú“ vagy „effektív“ relaxációs idő az általános ellipszoid esetében:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{2E} \frac{(\beta^2 + \gamma^2)\rho_b \rho_c + (\gamma^2 + \alpha^2)\rho_c \rho_a + (\alpha^2 + \beta^2)\rho_a \rho_b}{\alpha^2 \rho_a + \beta^2 \rho_b + \gamma^2 \rho_c}; \quad (69)$$

forgási ellipszoidnál:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\rho}{2E} \left(1 + \frac{\rho_c}{\alpha^2 \rho + \gamma^2 \rho_c} \right), \quad (70)$$

gömbnél pedig ρ/E .

II. Forgásra képes dipólcsoportokkal rendelkező molekulák. Azt az egyszerű és sokszor megvalósuló esetet vizsgáljuk, amikor a molekula két egyforma dipólcsoportot tartalmaz és ezek forgástengelye közös (Z, 3. ábra). Mindegyik

csoport dipólmomentumának a forgástengelyre merőleges komponense legyen μ_1 , a párhuzamos komponensek eredője pedig zérus. A molekulának mint egésznek az X és Y tengelyek körüli forgásainál fellépő súrlódási együttható legyen ρ , egy-egy csoportnak a Z tengely körüli forgásaira vonatkozó súrlódási együttható pedig ρ_1 . A csoportok forgását a molekulán belül szabadnak tekintjük, vagyis feltételezzük, hogy a molekulán belüli erők a forgást nem akadályozzák.

A probléma az ellipszoid-modellnél alkalmazott eljáráshoz analóg módon tárgyalható. Az általános (9) egyenletben most az x^σ koordináták a molekulatengely irányát megszábó ϑ , ψ szögek és a két csoport saját forgásait leíró φ_1 , φ_2 szögek lehetnek, de az utóbbiak helyett előnyösebb a

$$\chi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}, \quad \eta = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} \quad (71)$$

koordinátákat bevezetni ($x^1 = \vartheta$, $x^2 = \psi$, $x^3 = \chi$, $x^4 = \eta$). A diffúziós tenzor főértékei most nyilván [l. (7)]: kT/ρ , kT/ρ , kT/ρ_1 , kT/ρ_1 . Ezekből, valamint a könnyen általánosítható (13)-ból következőnek [(71) és (14) felhasználásával] a tenzorkomponensek:

$$D^{11} = D^{22} \sin^2 \vartheta = \frac{kT}{\rho}, \quad D^{33} = \frac{kT}{\rho} \operatorname{ctg}^2 \vartheta + \frac{1}{2} \frac{kT}{\rho_1}, \quad (72)$$

$$D^{44} = \frac{1}{2} \frac{kT}{\rho_1}, \quad D^{23} = D^{32} = -\frac{kT}{\rho} \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta},$$

a többi zérus; $\sqrt{g} = 2 \sin \vartheta$. Az u potenciális energia [amelyet úgy kaphatunk meg, hogy a φ_1 és φ_2 -vel felírt (17) összegét vesszük $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$, $\mu = \mu_1$ -gyel, majd (71)-et alkalmazzuk]:

$$u = u_0 + u_1 e^{i\omega t}, \quad u_0 = -2E \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta, \quad (73)$$

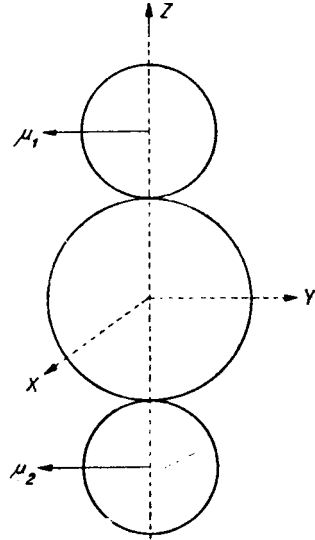
$$u_1 = -2\mu_1 F_0 [\cos \Theta \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta + \sin \Theta (\cos \vartheta \sin \psi \sin \chi - \cos \psi \cos \chi) \cos \eta].$$

Így a (18) feltevéssel adódó (19) egyenletet az

$$y = \frac{E}{kT}, \quad r = \frac{\rho}{\rho_1} \quad (74)$$

jelölésekkel explicite a (22)-nek megfelelő alakban írhatjuk:

$$\frac{i\omega\rho}{kT} f_1 = D[f_1] + yH[f_1] + G(\vartheta, \psi, \chi, \eta; y), \quad (75)$$



3. ábra

de most

$$D[f_1] = \frac{\partial^2 f_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi^2} +$$

$$+ \left(\frac{r}{2} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial^2 f_1}{\partial \chi^2} + \frac{r}{2} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta^2} - 2 \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi \partial \chi}, \quad (76)$$

$$H[f_1] = 2 \left\{ \left[(r+1) \sin \vartheta f_1 - \cos \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right] \sin \chi + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \psi} - \left(\frac{r}{2} \sin \vartheta + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right) \frac{\partial f_1}{\partial \chi} \right] \cos \chi \right\} \cos \eta + r \sin \vartheta \sin \chi \sin \eta \frac{\partial f_1}{\partial \eta}, \quad (77)$$

$$G = \frac{2\mu_1 F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot A(\vartheta, \chi, \eta) + \sin \Theta \cdot B(\vartheta, \psi, \chi, \eta)],$$

$$A = e^{2\psi \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta} \{ (r+1) \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta -$$

$$- y [2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \eta + r \sin^2 \vartheta (\cos^2 \chi \cos^2 \eta + \sin^2 \chi \sin^2 \eta)] \},$$

$$B = e^{2\psi \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta} \{ (r+1) (\cos \vartheta \sin \psi \sin \chi - \cos \psi \cos \chi) \cos \eta +$$

$$+ y [2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi \cos^2 \eta - r \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi (\cos^2 \chi \cos^2 \eta + \sin^2 \chi \sin^2 \eta) -$$

$$- r \sin \vartheta \cos \psi \sin \chi \cos \chi (\cos^2 \eta - \sin^2 \eta)] \}. \quad (78)$$

a) Kis y esetében a (31) után leírt módszernek megfelelően a $D[U] + \lambda U = 0$ egyenletből indulunk ki. Ennek sajátértékei, mint az (76) és (23) összehasonlításából megállapítható, az r helyett $\frac{r}{2}$ -vel képezett (33) sajátfüggvényeknek $e^{i\psi}$ -vel való szorzatai, a megfelelő sajátértékek pedig [l. (32)]: $j(j+1) + n^2 \left(\frac{r}{2} - 1 \right) + l^2 \frac{r}{2}$. Az átlagos momentumnak a második közelítésben való kiszámításánál a következő sajátértékek és sajátfüggvények szerepelnek:

$$\lambda_1 = 1 + r; \quad U_1 = \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta,$$

$$U'_1 = (\cos \psi \cos \chi - \cos \vartheta \sin \psi \sin \chi) \cos \eta,$$

$$\lambda_2 = 6; \quad U_2 = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta,$$

$$U'_2 = \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi,$$

$$\lambda_3 = 2r; \quad U_3 = \cos 2\eta,$$

$$\lambda_4 = 6 + 2r; \quad U_4 = \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \right) \cos 2\eta,$$

$$U'_4 = \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\eta, \quad (79)$$

$$\lambda_5 = 2 + 4r; \quad U_5 = \sin^2 \vartheta \cos 2\chi \cos 2\eta,$$

$$U'_5 = \sin \vartheta (\cos \psi \sin 2\chi + \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\chi) \cos 2\eta,$$

$$\lambda_6 = 2 + 2r; \quad U_6 = \sin^2 \vartheta \cos 2\chi,$$

$$U'_6 = \sin \vartheta (\cos \psi \sin 2\chi + \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\chi).$$

A továbbiakban az I. a.-ban részletezett eljárást alkalmazva, hosszabb számítások után a következő eredményt kapjuk. Az átlagos momentum:

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3kT} \sum \frac{C_k}{1 + i\omega\tau_k} \quad (80)$$

($\sqrt{2}\mu_1 = \mu$ a molekula eredő dipólmomentuma), amelyben az y^2 -es tagokig bezárólag 5 relaxációs idő fordul elő:

$$\tau_1 = \frac{\rho}{(r+1)kT} \left\{ 1 - \frac{y^2}{3(r+1)} \left[\frac{r(2r+1)}{2(3r+1)} + \frac{r-2}{r-5} - \frac{r+1}{(r-1)(r+5)} \right] \right\},$$

$$C_1 = 1 - \frac{y^2}{6(r+1)} \left[\frac{r(2r+1)(5r+1)}{(3r+1)^2} + \frac{6(r-2)(r-3)}{(r-5)^2} + \frac{2(r+1)}{3(r-1)^2} + \frac{4(r+1)}{3(r+5)^2} - 1 \right];$$

$$\tau_2 = \frac{\rho}{6kT}, \quad C_2 = \frac{y^2(r-2)^2}{9(r-5)^2}; \quad \tau_3 = \frac{\rho}{2rkT}, \quad C_3 = \frac{y^2}{9(r-1)^2};$$

$$\tau_4 = \frac{\rho}{2(r+3)kT}, \quad C_4 = \frac{2y^2}{9(r+5)^2}; \quad \tau_5 = \frac{\rho}{2(2r+1)kT}, \quad C_5 = \frac{y^2 r^2}{6(3r+1)^2}.$$

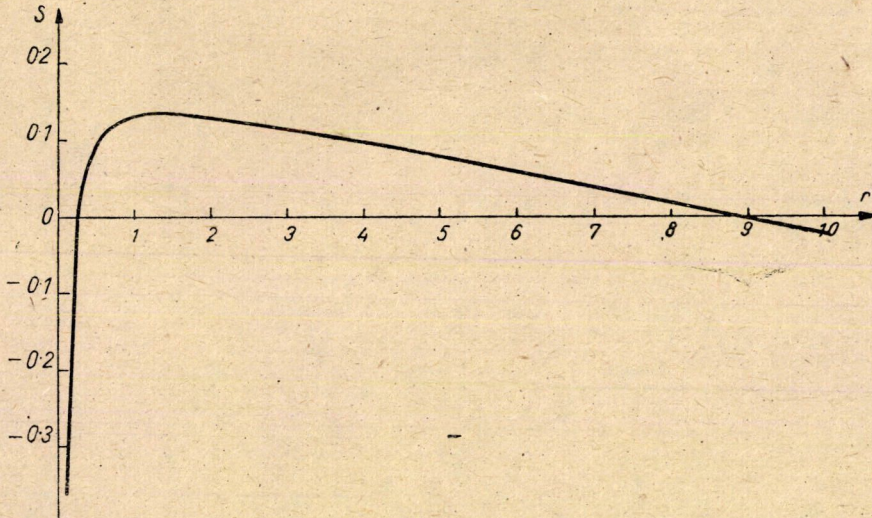
Alacsony frekvenciáknál ($\omega\tau_n \ll 1$):

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3kT} \left\{ \left(1 - \frac{y^2}{18} \right) - i\omega \frac{\rho}{(r+1)kT} [1 - y^2 S(r)] \right\}, \quad (82)$$

ahol

$$S(r) = \frac{1}{6} \left[\frac{11-r}{9} - \frac{1}{r(r+3)} - \frac{r^2}{2(r+1)(2r+1)} \right].$$

Az $S(r)$ függvényt, amely az alkalmazott modellnél a dielektromos veszteségeknek az akadályozó energiától származó részére mérvadó, a 4. ábra tünteti fel.



4. ábra

b) Nagy y esetében ($E \gg kT$) az I. b.-ben* részletezettekhez hasonló számítások szerint az átlagos momentum:

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3E} \left(\frac{1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{1}{1+i\omega\tau_2} \right), \quad \tau_1 = \frac{\rho}{E}, \quad \tau_2 = \frac{\rho_1}{E}. \quad (83)$$

Hosszú hullámoknál [l. (68)]:

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{\frac{3}{2}E} (1-i\omega\tau_{\text{eff}}), \quad \tau_{\text{eff}} = \frac{\rho + \rho_1}{2E}. \quad (84)$$

Az átlagos momentumra nyert eredményeinkből a (3)-nál említett módon kaphatjuk a mérésekkel tanulmányozható $\epsilon'(\omega)$ és $\epsilon''(\omega)$ diszperzió-, ill. abszorpciógörbéket. Az a tény, hogy számításaink szerint mind ellipszoid-alakú, mind pedig forgó dipólcsoportokkal rendelkező molekuláknál több relaxációs idő lép fel, mint gömbalakú molekuláknál, általában az anomális diszperzió tartományának nagyobb frekvenciák felé való eltolódását, az abszorpció-görbén pedig a maximum környékének eltolódását és kiszélesedését eredményezi. (Több maximum csak akkor várható, ha a relaxációs idők igen nagy mértékben különböznek.) A mérésekkel való részletes összehasonlításnál a híg poláris oldatokban végzett (ill. végtelen hígításra — $E=0$ — extrapolált) méréseknél bevált μ, ρ, r értékekből kell kiindulnunk, hogy a koncentráció emelésével növekvő E akadályozó energiára helyesen következtethessünk és a (nagyobb sűrűdési együtthatókban megnyilvánuló) asszociációt tanulmányozhassuk. A jelen dolgozat célja azonban az elmélet alapján várható összefüggéseknek a megállapítása volt, méréseket és a mérési eredményeknek a fenti szempontokból való feldolgozását egy későbbi munka keretében vettük tervbe.

Szegedi Tudományegyetem
Kísérleti Fizikai Intézete.

IRODALOM

- ¹ Debye P.: Polare Molekeln, Leipzig 1929.
- ² Perrin F.: Journ. Phys. (7), 5, (1934), 497.
- ³ Budó Á., Fischer E., Miyamoto S.: Phys. Zs. 40, (1939), 337.
- ⁴ Budó Á.: Phys. Zs. 39, (1938), 706. — Journ. Chem. Phys. 17, (1949), 686.
- ⁵ Kirkwood J. G. and Fuoss R. M.: Journ. Chem. Phys. 9, (1941), 329.
- ⁶ Debye P.: Phys. Zs. 36, (1935), 100, 193.
- ⁷ Onsager L.: Amer. Chem. Soc. 58, (1936), 1486.
- ⁸ Kirkwood J. G.: Journ. Chem. Phys. 7, (1939), 592.
- ⁹ Frank F. C.: Trans. Farad. Soc. 42 A, (1946), 19.
- ¹⁰ Debye P. und Ramm W.: Ann. d. Phys. (5), 28, (1937), 28.
- ¹¹ Cole R. H.: Journ. Chem. Phys. 6, (1938), 385.
- ¹² Kirkwood J. G.: Trans. Farad. Soc. 42 A, (1946), 7.
- ¹³ Fischer E.: Phys. Zs. 40, (1939), 645.; Zs. f. Naturforschg. 4 a (1949), 707.; Ann. d. Phys. 6, (1949), 117.; Zs. f. Phys. 127, (1949), 49.
- ¹⁴ Reiche F. und Rademacher H.: Zs. f. Phys. 39, (1927), 444.; Kronig R. and Rabi I.: Phys. Rev. 29, (1927), 262.