

Eine genaue Methode zum Studium der Verteilung von elektrischen Relaxationszeiten, angewandt auf das System Wasser*

Von HERMAN SCHWAN

Electromedical Group, University of Pennsylvania Medical Schools and School of Electrical Engineering und aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 9a, 35–37 [1954]; eingegangen am 12. Oktober 1953)

Seinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Rajewski, zum 60. Geburtstag in dankbarer Erinnerung gewidmet

Eine einfache Methode wird erklärt, die es gestattet, genaue Aussagen über das Verteilungsgesetz elektrischer Relaxationszeiten in frequenzabhängigen Dielektrika zu machen. Die Methode setzt die Gültigkeit einer verallgemeinerten Form des von Cole und Cole formulierten Verteilungsgesetzes elektrischer Relaxationszeiten voraus. Sie basiert auf der Tatsache, daß dielektrische Verluste, die bei wesentlich kleineren Frequenzen als der mittleren charakteristischen Frequenz bestimmt werden, außerordentlich empfindlich sind gegen geringe Änderungen im Verteilungsgesetz. Die Methode wird am Beispiel dielektrischer Messungen an Wasser demonstriert. Die Auswertung eigener Messungen ergibt, daß sich im Rahmen der erzielbaren hohen Genauigkeit das dielektrische Verhalten von Wasser durch eine einzige Relaxationszeit charakterisieren läßt.

Die Anwendung der von Debye formulierten Gesetzmäßigkeiten polarer Dielektrika¹ auf experimentell beobachtete Ergebnisse führte zu der Erkenntnis, daß eine einzige elektrische Relaxationszeit sehr oft nicht ausreicht, das experimentelle Material zu deuten. Unter den verschiedenen Versuchen, die bestehenden Diskrepanzen analytisch zu formulieren, ist insbesondere der von Cole und Cole² zu erwähnen. Cole und Cole nehmen eine Verteilung von Relaxationszeiten gemäß dem Gesetz

$$F(T/T_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha\pi}{\cosh \left[(1-\alpha) \ln \frac{T}{T_0} \right] - \cos \alpha\pi} \quad (1)$$

an**. Die Annahme eines solchen Verteilungsgesetzes steht in Übereinstimmung mit einem Großteil des experimentellen Materials. Diese Tatsache ist verantwortlich für den zunehmenden Gebrauch der Coleschen Beziehung und die Charakterisierung der Relaxationszeitverteilung durch den im Verteilungsgesetz enthaltenen Parameter α . Erst kürzlich ist darauf hingewiesen worden, daß das von Fuoss und Kirkwood³ vorgeschlagene Verteilungsgesetz

in ausgezeichneten Näherung mit dem Cole-Cole-Gesetz übereinstimmt⁴. Im folgenden wird eine Methodik beschrieben, die Präzisionsbestimmungen von α ermöglicht. Sie beruht auf der Tatsache, daß geringe Änderungen von α besonders starke Änderungen der komplexen Dielektrizitätskonstante zur Folge haben, wenn die Frequenzen, bei denen Messungen durchgeführt werden, sehr verschieden sind von der kritischen Frequenz. Ihr Anwendungsgebiet liegt vor, wenn Beobachtungsmaterial diskutiert werden soll, daß bei Frequenzwerten wesentlich unterhalb der kritischen Frequenz gewonnen wurde.

Die Cole-Cole Verteilungsfunktion erlaubt, die komplexe Dielektrizitätskonstante in die folgende Form zu bringen:

$$\epsilon^+ = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega T_0)^{1-\alpha}} \quad (2)$$

ϵ_0 und ϵ_∞ sind die Werte der Dielektrizitätskonstanten, wie sie bei Frequenzwerten gefunden werden, die sehr klein bzw. sehr groß im Vergleich zur kritischen Frequenz $f_0 = 1/2\pi T_0$ sind. Die Ohmsche Leitfähigkeit κ errechnet sich aus ϵ'' gemäß

* Diese Arbeit wurde unterstützt durch das Office of Naval Research, Washington DC, Contract 551 (05).

** α charakterisiert die Breite der Verteilungskurve, T Relaxationszeit, T_0 ist eine mittlere Relaxationszeit, für die F einen maximalen Wert annimmt.

¹ P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

² K. S. Cole u. R. H. Cole, J. chem. Physics 9, 341 [1941].

³ R. M. Fuoss u. J. G. Kirkwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 385 [1941].

⁴ C. J. F. Boettcher, Electric Polarisation, Elsevier Publ. Co., London-New York 1952.



der bekannten Beziehung $z = \omega \varepsilon'' / 4\pi$. Wird die imaginäre Komponente von ε^+ gegen die reelle Komponente aufgetragen, so ergibt sich bekanntlich ein Kreis in der komplexen Halbebene, dessen Lage sich in einfacher Form, wie in Abb. 1 angegeben, festlegen läßt. Für $\omega T_0 = 1$ ist offenbar

$$\varepsilon^+ = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} - j \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{tg} (1 - \alpha) \frac{\pi}{4}, \quad (3)$$

d. h. die kritische Frequenz ist im Gipfel des Kreises gegeben.

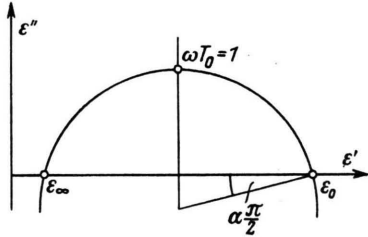


Abb. 1. Kreisloкус der komplexen Dielektrizitätskonstanten.

Die Funktion (2) stellt nicht die allgemeinste Formulierung des Kreises in der komplexen dielektrischen Ebene dar. Eine solch allgemeine Formulierung ist gegeben durch die Funktion

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j^{1-\alpha} f(\omega)}, \quad (4)$$

wobei $f(\omega)$ den Fortschritt des Frequenzparameters längs des Kreises bestimmt. Unter der Annahme, daß $f(\omega)$ eine Potenzfunktion darstellt, wird eine Form der Gl. (4) erhalten, die nicht ganz so allgemein ist wie letztere, jedoch den Vorteil hat, experimentelles Material zu erfassen, das sich der Charakterisierung durch die speziellere Gl. (2) entzieht, wie z. B. die Deutung der von Franklin, Heston, Hennelly und Smyth⁵ durchgeführten Messungen an organischen Lösungen zeigt.

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + j^{1-\alpha} (\omega T_0)^n}. \quad (5)$$

Die folgenden Ausführungen nehmen Bezug auf diese Gl. (5), umfassen also den Fall der Beziehung (2), für den $1 - \alpha = n$ gilt.

Wird an Stelle der imaginären Dielektrizitätskonstanten ε'' die Ohmsche Leitfähigkeit $z = \omega \varepsilon'' / 4\pi$ eingeführt und trennt man die Gl. (5) auf, so folgt

⁵ A. D. Franklin, W. M. Heston, E. J. Hennelly u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3447 [1950].

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega T_0)^n \sin \frac{\pi}{2} \alpha \right]}{1 + 2 (\omega T_0)^n \sin \frac{\pi}{2} \alpha + (\omega T_0)^{2n}}, \quad (6)$$

$$z = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) (\omega T_0)^{1+n} \cos \frac{\pi}{2} \alpha}{4\pi T_0 \left[1 + 2 (\omega T_0)^n \sin \frac{\pi}{2} \alpha + (\omega T_0)^{2n} \right]}. \quad (7)$$

Für den praktisch interessanten Fall, daß $\omega T_0 \ll 1$, d. h. $f \ll f_0$, gilt

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) (\omega T_0)^n \sin \frac{\pi}{2} \alpha, \quad (8)$$

$$z = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi T_0} (\omega T_0)^{1+n} \cos \frac{\pi}{2} \alpha. \quad (9)$$

Man erkennt, daß die Dielektrizitätskonstante in diesem Falle nur wenig frequenzabhängig ist, während die Leitfähigkeit sich über den gesamten Bereich hinreichend niedriger Frequenzen in doppelt-logarithmischer Darstellung linear mit der Frequenz ändert, wobei die Steigung um n von eins abweicht.

Für die graphische Auswertung ist es zweckmäßig, an Stelle z die Funktion z/ω^2 gegen ω in der doppelt-logarithmischen Darstellung aufzutragen. Auf diese Weise wird erreicht, daß Abweichungen des Wertes n von 1 sich leichter feststellen lassen. Ein im wesentlichen gleiches Verfahren besteht darin, daß man in Gl. (9) eine im allgemeinen falsche Relaxationsgröße T_0' einführt. Letztere erhält man aus Gl. (9) unter der Annahme nur einer Relaxationszeit ($n = 1 - \alpha = 1$), wobei Gl. (9) übergeht in die bekannte Wiensche Beziehung:

$$z = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi T_0'} (\omega T_0')^2 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{60 \lambda^2} \lambda_0'. \quad (10)$$

Man erhält auf diese Weise

$$\frac{T_0'}{T_0} = (\omega T_0)^{n-1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha \quad (11)$$

oder

$$\log \lambda_0' = (1 - n) \log \lambda + K, \quad (12)$$

wenn man an Stelle der Kreisfrequenz ω die Wellenlänge λ einführt und die charakteristischen Zeitkonstanten T_0 und T_0' durch die ihnen entsprechenden Sprungwellenlängen λ_0 und λ_0' ersetzt. Die Konstante K ist hierbei gegeben durch

$$K = n \log \lambda_0 + \log \cos \frac{\pi}{2} \alpha. \quad (13)$$

In der doppelt-logarithmischen Darstellung der Gl. (12) ergeben sich also Geraden, deren Steigung $(1 - n)$ und Lage (K) n und α bestimmen lassen.

Im Falle $n = 1 - \alpha$ folgt, daß für $\lambda = \lambda_0 \lambda_0'$ um den Wert $\Delta \lambda_0 = 1,25 (1 - n)^2 \lambda_0$ von λ_0 abweicht solange $(1 - n)$ klein ist. Dies bedeutet, daß die Geraden verschiedenen Parameters $n = \alpha$ sich nahe $\lambda = \lambda_0$ schneiden, wenigstens solange n nicht zu sehr von 1 abweicht.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Ohmschen Leitfähigkeit von destilliertem Wasser wurden im Wellenlängenbereich von 30 bis 200 cm mit Hilfe einer Lecher-Leitung durchgeführt (Schwan⁶). Die bei 9 verschiedenen Wellenlängen erhaltenen Leitfähigkeitswerte wurden mit der bei Dezimeterwellen-Messungen üblichen Genauigkeit von etwa 10% bestimmt. Ehe jedoch die so erhaltenen Werte in die Gln. (10) und (12) eingeführt werden konnten, mußten sie um die Ionenleitfähigkeit des Wassers korrigiert werden. Letztere wurde bei Niederfrequenz ermittelt und abgezogen. Sie stellt eine erhebliche Korrektur dar und erhöht die Ungenauigkeit in der die dielektrischen Verluste bestimmen, uns hier interessierenden Komponente der Leitfähigkeit bei den niedrigen Frequenzen nahezu aufs Doppelte. Abb. 2 zeigt die Darstellung von Gl. (12). In Übereinstimmung mit der Messung wurde die Dielektrizitätskonstante mit 78 angenommen und für $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ der Wert 75 eingesetzt. Ferner wurden Kurven gerechnet für n -Werte von 0,025, 0,05 und 0,1, wobei $1 - n = \alpha$ angenommen wurde. Weiter-

hin wurde ein Meßpunkt eingetragen, der bei gleicher Temperatur und wesentlich höherem Frequenzwert von Conner und Smyth mitgeteilt wurde⁷. Die Darstellung läßt klar erkennen, daß n sicher um weniger als 2% von eins abweicht trotz der recht erheblichen Ungenauigkeit in den Leitfähigkeitsangaben, was anschaulich den Wert der angewandten Methodik beweist. Das Ergebnis bedeutet,

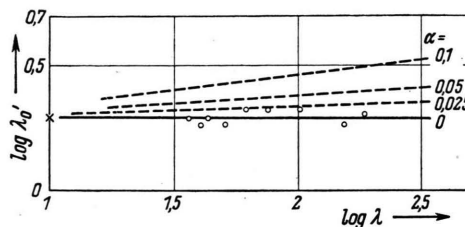


Abb. 2. Abhängigkeit der Funktion $\log \lambda_0'$ von $\log \lambda$ ($\alpha = 1 - n$) für Wasser bei 27° C.

daß der Mittelpunkt des komplexen Kreislokus, der das dielektrische Verhalten von Wasser darstellt, um weniger als ein Prozent des Kreisdurchmessers von der reellen Achse entfernt liegt. Das dielektrische Verhalten von Wasser kann daher in ausgezeichneter Näherung durch eine einzige Relaxationszeit beschrieben werden. Dieser Befund stellt eine Korrektur an der zuvor formulierten Ansicht dar².

⁶ H. Schwan, Z. Naturforschg. 8 b, 3 [1953].

⁷ W. P. Conner u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 65, 382 [1943].