

Das elektrische Potential einer Punktladung in einem inhomogenen Medium

K. HOCH *

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 23 a, 504–506 [1968]; eingegangen am 8. Januar 1968)

Es wird das elektrische Potential einer Punktladung berechnet, die sich in einem Medium mit einem Gradienten der Dielektrizitätskonstanten befindet. Das Potential läßt sich mit einer Integral- oder Reihendarstellung angeben.

Bei der theoretischen Beschreibung von Transportvorgängen (insbesondere Thermodiffusion) in verdünnten Elektrolytlösungen erscheint das Problem, das elektrische Feld einer Punktladung (Ionenladung) anzugeben, die sich in einem Medium mit einem Gradienten der Dielektrizitätskonstanten befindet¹.

Ist φ das elektrische Potential, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante und ϱ_e die elektrische Ladungsdichte, so gilt

$$\epsilon_0 \operatorname{div}(\epsilon \operatorname{grad} \varphi) = -\varrho_e \quad (1)$$

oder

$$\epsilon \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi + \operatorname{grad} \epsilon \operatorname{grad} \varphi = -\varrho_e / \epsilon_0. \quad (2)$$

Für die weitere mathematische Behandlung der Gl. (2) wählen wir räumliche Zylinderkoordinaten (ϱ, z, ψ) , wobei der Koordinatenursprung mit dem Ort der Ladung zusammenfällt und die z -Achse parallel zu $\operatorname{grad} \epsilon$ liegt. Dann ist φ unabhängig vom Azimut ψ , d. h. $\varphi(\varrho, z)$ ist rotationssymmetrisch in bezug auf die z -Achse.

Wir spezialisieren unsere Betrachtungen auf eine Flüssigkeit, in der der Gradient von ϵ durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird. Dann ist

$$\operatorname{grad} \epsilon = (d\epsilon/dT) \operatorname{grad} T. \quad (3)$$

Für Flüssigkeiten gilt mit guter Näherung, daß $(1/\epsilon)(d\epsilon/dT)$ unabhängig von der Temperatur ist. Setzen wir ferner ein lineares Temperaturgefälle voraus, so folgt aus Gl. (3):

$$(1/\epsilon) \operatorname{grad} \epsilon = 2\alpha \epsilon_z, \quad (4)$$

wobei $\alpha \geq 0$ eine Konstante und ϵ_z der Einheitsvektor in z -Richtung sind.

Bei der Lösung der Differentialgleichung (2) verfahren wir so, daß wir zunächst die Singularität der Punktladung ausschließen. Durch die Nebenbedingung, daß für $\operatorname{grad} \epsilon = 0$ das bekannte Coulomb-

Potential resultieren muß, wird die Ladung durch geeignete Wahl der Integrationskonstanten wieder eingeführt.

Mit Gl. (4) lautet die homogene Differentialgleichung (2) in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + 2\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Die Lösung der Gl. (5) gelingt mit dem Produktansatz

$$\varphi(\varrho, z) = R(\varrho) \zeta(z). \quad (6)$$

Aus den Gln. (5) und (6) folgt

$$\frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{dR}{d\varrho} + k^2 R = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} + 2\alpha \frac{d\zeta}{dz} - k^2 \zeta = 0, \quad (8)$$

wobei k^2 die Separationskonstante ist. Gl. (7) (Besselsche Dgl.) hat die Lösung

$$R = c_1 J_0(k\varrho) + c_2 N_0(k\varrho). \quad (9)$$

$J_0(k\varrho)$ bzw. $N_0(k\varrho)$ sind die Besselsche bzw. Neumannsche Funktion nullter Ordnung. Die Lösung der Gl. (8) lautet

$$\zeta = c_3 \exp\{-\alpha z - \sqrt{k^2 + \alpha^2} |z|\}. \quad (10)$$

Da außer der Forderung des Verschwindens des Potentials im Unendlichen keine Randwertbedingungen gegeben sind, kann k im Bereich $0 \leq k \leq \infty$ kontinuierlich alle beliebigen Werte annehmen. Dann folgt aus den Gln. (6), (9) und (10)

$$\varphi(\varrho, z) = e^{-\alpha z} \int_0^\infty c_3 \exp\{-\sqrt{k^2 + \alpha^2} |z|\} \cdot [c_1 J_0(k\varrho) + c_2 N_0(k\varrho)] dk. \quad (11)$$

Für $\alpha = 0$ muß Gl. (11) die Form des Coulomb-Potentials annehmen. Nun ist²

* Neue Anschrift: Battelle-Institut, Frankfurt/M.

¹ K. HOCH, Z. Phys. Chem. Frankfurt 56, 30 [1967].

² G. N. WATSON, A Treatise on the Theory of Bessel Functions, 2. Auflage, Cambridge 1944.



$$\int_0^{\infty} e^{-kz} J_0(k \varrho) dk = 1/\sqrt{\varrho^2 + z^2}. \quad (12)$$

Wir folgern hieraus, daß $c_2 = 0$ ist und c_1 sowie c_3 unabhängig von k sind.

Damit ergibt sich aus Gl. (11) der gesuchte Ausdruck für das Potential:

$$\varphi(\varrho, z) = A e^{-\alpha z} \int_0^{\infty} e^{-\sqrt{k^2 + \alpha^2} |z|} J_0(k \varrho) dk. \quad (13)$$

Bei Benutzung des rationalen Begriffssystems der Elektrodynamik hat A den Wert

$$A = q/(4\pi\epsilon_0\bar{\epsilon}), \quad (14)$$

wobei q die Ladung und $\bar{\epsilon}$ den Wert von ϵ am Ort der Ladung bedeuten.

Für eine numerische Berechnung von $\varphi(\varrho, z)$ ist es zweckmäßig, das Integral in Gl. (13) durch eine Reihenentwicklung zu ersetzen (siehe Anhang). Man erhält für $z \neq 0$:

$$\varphi(\varrho, z) = A e^{-\alpha z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})}{2^n (n!)^2 \Gamma(\frac{1}{2})} \cdot \alpha^{n+1} \varrho^{2n} |z|^{-n} K_{n+1}(\alpha |z|). \quad (15)$$

Hierin sind die Funktionen

$$K_n(\alpha |z|) = (1/2) \pi i \exp\{(1/2) n \pi i\} H_n^{(1)}(i \alpha |z|)$$

die modifizierten Hankelschen Funktionen erster Art².

Aus Gl. (13) folgt:

$$\varphi(\varrho, 0) = A/\varrho, \quad (16)$$

und aus Gl. (15)

$$\varphi(0, z) = A e^{-\alpha z} \alpha K_1(\alpha |z|). \quad (17)$$

Für große Werte von z ergibt sich aus Gl. (17) folgendes asymptotisches Verhalten³:

$$\varphi(0, z) = A \sqrt{\frac{\alpha \pi}{2z}} e^{-2\alpha z},$$

$$\varphi(0, z) = A \sqrt{\frac{\alpha \pi}{2|z|}}.$$

In Abb. 1 sind die Funktionen $\varphi(\varrho, 0)/A$ und $\varphi(0, z)/A$ für $\alpha = 1$ dargestellt.

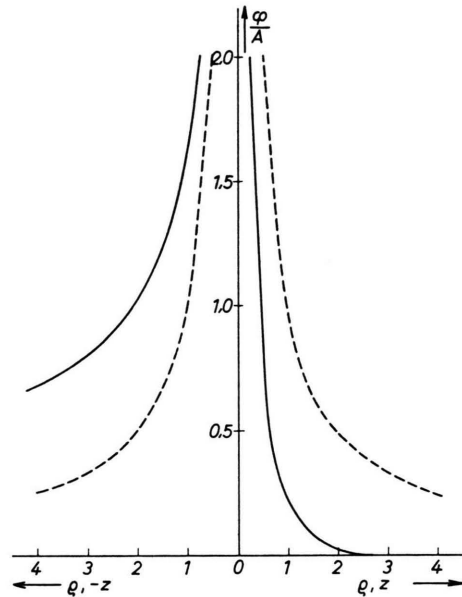


Abb. 1. Verlauf von $\varphi(\varrho, 0)/A$ (---) [Gl. (16)] und $\varphi(0, z)/A$ (—) [Gl. (17)] für $\alpha = 1$.

Anhang

Für die Reihenentwicklung des Integrals in Gl. (13) sollen hier zwei Lösungsmöglichkeiten angegeben werden.

a) Ersetzt man $J_0(k \varrho)$ durch die Reihendarstellung

$$J_0(k \varrho) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\frac{1}{2} \varrho k)^{2n}}{(n!)^2}, \quad (A 1)$$

so erhält man nach partiellen Integrationen⁴:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \exp\{-\sqrt{k^2 + \alpha^2} |z|\} k^{2n} dk \\ &= \alpha^{2n+1} \int_1^{\infty} \exp\{-\alpha |z| t\} t(t^2 - 1)^{n-1/2} dt \\ &= \alpha^{2n+1} \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2})} \left(\frac{\alpha |z|}{2}\right)^{-n} K_{n+1}(\alpha |z|). \end{aligned} \quad (A 2)$$

b) Wählt man die Integraldarstellung der Besselschen Funktion

$$J_0(k \varrho) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(k \varrho \sin \vartheta) d\vartheta, \quad (A 3)$$

⁴ Hierbei wird folgende Definition von $K_n(\alpha z)$ benutzt²:

$$K_n(\alpha z) = \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(n+\frac{1}{2})} \left(\frac{\alpha z}{2}\right)^n \int_1^{\infty} \exp\{-\alpha z t\} (t^2 - 1)^{n-1/2} dt.$$

³ $K_1(x) = \sqrt{\pi/2x} \cdot e^{-x}$, für $x \rightarrow \infty$.

so ergibt sich mit Hilfe einer Fourier-Cosinus-Transformation⁵:

$$\int_0^\infty \exp\{-\sqrt{k^2 + \alpha^2}|z|\} J_0(k\rho) dk = \frac{1}{\pi} \alpha |z| \int_0^\pi \frac{K_1(\alpha \sqrt{z^2 + \rho^2 \sin^2 \vartheta})}{\sqrt{z^2 + \rho^2 \sin^2 \vartheta}} d\vartheta. \quad (\text{A } 4)$$

Der Integrand auf der rechten Seite dieser Gleichung läßt sich auf Grund der Additionstheoreme für die

Zylinderfunktionen in folgende Reihe entwickeln⁶:

$$\frac{K_1(\alpha \sqrt{z^2 + \rho^2 \sin^2 \vartheta})}{\sqrt{z^2 + \rho^2 \sin^2 \vartheta}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\frac{1}{2} \alpha \rho^2 \sin^2 \vartheta)^n}{n! |z|^{n+1}} K_{n+1}(\alpha |z|). \quad (\text{A } 5)$$

Damit ist das Integral in Gl. (A 4) auf das Integral

$$\int_0^\pi \sin^{2n} \vartheta d\vartheta = \pi \frac{\Gamma(n + \frac{1}{2})}{n! \Gamma(\frac{1}{2})} \quad (\text{A } 6)$$

zurückgeführt.

⁵ F. OBERHETTINGER, Tabellen zur Fourier-Transformation, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

⁶ V. MANGULIS, Handbook of Series for Scientists and Engineers, Academic Press, New York und London 1965.

Dynamic Nuclear Polarization Experiments on ¹⁹F in Solutions and their Interpretation by the "Pulse Model" of Molecular Collisions

W. MÜLLER-WARMUTH, R. VAN STEENWINKEL

EURATOM CCR ISPRA (ITALY)

and F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart (Germany)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 506—513 [1968] ; received 12 January 1968)

The dynamic fluorine polarization by the Overhauser effect has been studied at four different magnetic field values and at various temperatures in several fluorocarbon solutions. The importance of intermolecular contact couplings is very sensitively dependent on the chemical environment of the fluorine nuclei. The experimental data are interpreted in terms of the stochastic "pulse model" of molecular collisions derived in a preceding paper. The parameters of the model, such as the relative contribution of scalar couplings, the shape and the time scale of collision pulses and the correlation times of the molecular motion are given explicitly for six fluorocarbon solutions of free radicals.

Fluorine-electron double resonance experiments in liquids have shown that, in contrast to hydrogen, intermolecular scalar contact couplings, as well as dipole-dipole interactions between ¹⁹F and electron spins are important¹⁻⁵. The dynamic polarization of fluorine spins by the Overhauser effect has proved to be either positive or negative depending on the magnetic field (i.e. on the resonance frequencies), on the temperature and on the particular system of interacting molecules. Whilst the existence of scalar

intermolecular interaction itself is now well established by experiments in both weak^{1, 5-7} and strong magnetic fields^{2, 5, 8}, the time-dependence of the interaction has so far been explained only qualitatively^{1, 5}. Neither the model used by us¹, nor that of HUBBARD⁹, which was even less good, provided a completely satisfactory quantitative interpretation of the experimental data available^{5, 8}.

In a preceding paper¹⁰ statistical models used until then for the description of relaxation and

¹ W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21 a**, 153 [1966].

² R. A. DWEK, J.-G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS, and D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. London A **291**, 487 [1966].

³ E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART, and D. D. THOMPSON, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 201 [1966].

⁴ G. BERTHET and J. P. IMBAUD, Proc. XIVth Colloque Ampère, Ljubljana 1966; J. P. IMBAUD, Thesis, Université de Clermont 1966.

⁵ G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH, and R. VAN STEENWINKEL, Proc. XIVth Colloque Ampère, Ljubljana 1966, North-Holland Publish. Comp., Amsterdam, p. 99.

⁶ E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART, and P. J. CAPLAN, J. Chem. Phys., in press.

⁷ J. R. STEWART, E. H. POINDEXTER, and J. A. POTENZA, in press.

⁸ R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, J. A. LADD, and R. E. RICHARDS, Mol. Phys. **11**, 287 [1966].

⁹ P. S. HUBBARD, Proc. Roy. Soc. London A **291**, 537 [1966].

¹⁰ F. NOACK, G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH, and R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 2102 [1967].