Seminar Electro-Chemistry (Göhr) January 20, 1977

(Original German version attached pp 11-20)

Kramers-Kronig Relations

Scope of Application

It is supposed that a physical system is subject to an external impact, in the following referred to as "force" $\boldsymbol{F}$, where $\boldsymbol{F}$ may in a way depend on time. $\boldsymbol{F}$ induces a "response" $\boldsymbol{x}$, which in turn depends on time. At a specific point in time $\boldsymbol{t}$, the response value $\boldsymbol{x(t)}$ is observed. Considering that causality is given, $\boldsymbol{x(t)}$ only depends on the previous history of $\boldsymbol{F(t')}, \boldsymbol{t'<t}$ (Fig. 1), but of course not on future effects caused by the force.

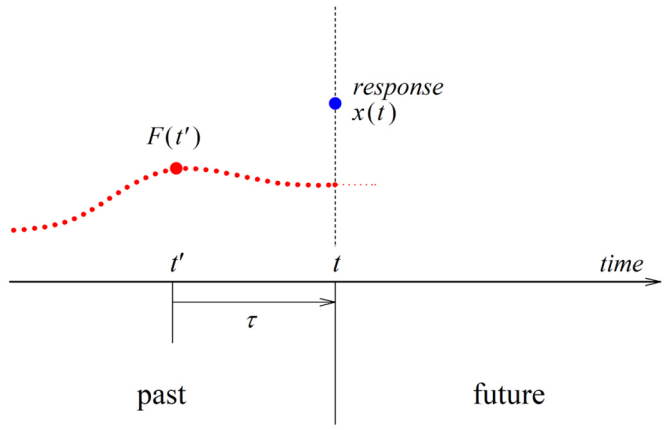


Figure 1: Response $\boldsymbol{x}$ at a specific point in time $\boldsymbol{t}$, caused by the influence of the recent force history $\boldsymbol{F(t'<t)}$.

For sufficiently small forces, we assume a linear relationship between the response $\boldsymbol{x(t)}$ and the previous history of $\boldsymbol{F(t')}, \boldsymbol{t'<t}$.

It is safe to assume that the coefficient of proportionality $\boldsymbol{\kappa}$ between response and force depends on the time $\boldsymbol{\tau}$ passed between the moment of impact $\boldsymbol{t'}$ and the present time $\boldsymbol{t}$,

$$\boldsymbol{\kappa = \kappa(\tau)}, \qquad \boldsymbol{\tau = t - t'} \tag{1}$$

So we can write $\boldsymbol{F(t')} = \boldsymbol{F(t - \tau)}$, while only time intervals $\boldsymbol{\tau} > 0$ are relevant for the response $\boldsymbol{x(t)}$. Consequently, the relation between response $\boldsymbol{x(t)}$ and history of the force $\boldsymbol{F(t - \tau)}$ reads as:

$$x(t) = \int_0^\infty x(t) \cdot F(t-\tau) \cdot d\tau \tag{2}$$

We limit the discussion to systems where a finite force $\boldsymbol{F}$, constant in time, causes a finite response $\boldsymbol{x}$, as well constant in time, resulting in:

$$\int_0^\infty \kappa(\tau) \cdot d\tau = x / F \tag{3}$$

If several different forces $\boldsymbol{F}_k$, $k = 1, \ldots, n$ impact the system, each force causes its individual response $\boldsymbol{x}_k$, related to the force according to eq. (2). For each force-response couple we assume causality as well as linearity, as defined before. Further, we have to generally expect that a certain interaction leads to a response $\boldsymbol{x}_{(i \neq k)}$, caused by the force $\boldsymbol{F}_k$. For the determination of the response $\boldsymbol{x}_i$, we obtain a system of linear equations:

$$x_i(t) = \sum_{k=1}^{n} \int_0^{\infty} \kappa_{i,k}(\tau) \cdot F_k(t-\tau) \cdot d\tau, \quad i = 1,2,...,n \tag{4}$$

More formally, we can express this according to eq. (2), interpreting $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{t})$ as a vector ($\boldsymbol{x}_1(\boldsymbol{t})$, ..., $\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{t})$), $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{t} - \boldsymbol{\tau})$ as a vector ($\boldsymbol{F}_1(\boldsymbol{t} - \boldsymbol{\tau})$, ..., $\boldsymbol{F}_k(\boldsymbol{t} - \boldsymbol{\tau})$), and $\boldsymbol{\kappa}(\boldsymbol{\tau})$ as a coefficient-matrix ($\boldsymbol{\kappa}_{l,k}(\boldsymbol{\tau})$).

Fourier Analysis

The time-dependent parameters $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{t})$, $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{t})$, $\boldsymbol{\kappa}(\boldsymbol{t})$ can be converted into spectra by means of a Fourier analysis. The spectra contain quantities of $\hat{x}, \hat{F}, \hat{\kappa}$, independent of time, but depending on the frequency $\boldsymbol{f} = \boldsymbol{\omega} / 2\pi$. The corresponding Fourier integral for a function $\boldsymbol{\varphi}$ (for $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{F}$, $\boldsymbol{\kappa}$) reads as:

$$\varphi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varphi}(\omega) \cdot e^{-j\omega t} \cdot d\omega \tag{5}$$

The Fourier transform of the spectrum $\hat{\varphi}(\omega)$ is given by:

$$\hat{\varphi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) \cdot e^{j\omega t} \cdot dt \tag{6}$$

From (5, 6), the corresponding equations with $\boldsymbol{x}(\boldsymbol{t})$ and $\hat{x}(\omega)$, resp. $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{t})$ and $\hat{F}(\omega)$, resp. $\hat{\kappa}(\omega)$, are obtained accordingly by substituting $\boldsymbol{\varphi}$ by $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{F}$, and $\boldsymbol{\kappa}$.

In the case of $\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\kappa}$, the lower integration limit in (6) can be changed from $-\infty$ to 0 due to causality: $\boldsymbol{\tau} < 0 \rightarrow \boldsymbol{\kappa}(\boldsymbol{\tau}) = 0$.

$$\hat{\kappa}(\omega) = \int_{0}^{\infty} \kappa(\tau) \cdot e^{j\omega\tau} \cdot d\tau \tag{7}$$

In the spectrum $\hat{\kappa}(\omega)$, we expect the absence of poles, resp. finite values for all frequencies. In an impedance spectrum, a pole may, for instance, exist in the case of an undamped resonance circuit. Such a circuit would never exist in reality as damping processes are always present.

We utilize equation (6) in the form $\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{x}$, $\hat{x}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \cdot e^{j\omega t} \cdot dt$ and substitute $\boldsymbol{x(t)}$ by the expression (2). Then it becomes obvious that the three spectra are connected by

$$\hat{x}(\omega) = \hat{\kappa}(\omega) \cdot \hat{F}(\omega) \tag{8}$$

Derivation of the Kramers-Kronig Relations [1, 2, 3, 5]

The function $\hat{\kappa}(\omega)$ is complex-valued, if a phase shift occurs between the force $\hat{F}(\omega)$ and the response $\hat{x}(\omega)$. The separation

$$\hat{x}(\omega) = \mathrm{Re}[\hat{x}(\omega)] + j \cdot \mathrm{Im}[\hat{x}(\omega)]$$

yields two real-valued functions. The Kramers-Kronig relation states that it is not necessary to know both functions to determine the course of $\hat{x}(\omega)$: In principle, it is possible to calculate the value of one of the components at an arbitrary frequency $\omega = \omega_0$, from the course of the other component between the frequency limits from $-\infty$ to $+\infty$ [1, 2, 3, 6].

The derivation of the Kramers-Kronig relation can be performed by the help of the function theory of complex variables. The domain of definition for the complex function $\hat{x}(\omega)$ must be temporarily expanded to cover a complex plane $w = \omega + jv$, where $\hat{x}(w)$ does not exhibit any pole, which is done by a temporary substitution of the argument ω by w. For real arguments (v = 0), $\hat{x}(\omega)$ retains its initial values. The integral (7) now reads as follows:

$$\hat{\kappa}(w) = \int_0^{\infty} \kappa(\tau) \cdot e^{jw\tau} \cdot d\tau = \int_0^{\infty} \kappa(\tau) \cdot e^{j\omega\tau} \cdot e^{-v\tau} \cdot d\tau \tag{9}$$

For positive values of v, i.e., in the upper half of the complex plane (Figure 2), the integral (9) for every frequency solves to finite values, because $\tau > 1 \rightarrow e^{-v\tau} < 1$. For values $v \rightarrow \infty$, the function $\hat{x}(\omega)$ converges towards zero. Therefore, $\hat{x}(\omega)$ shows no poles in the upper half of the complex plane, but certainly in the lower half. Thus, we restrict our consideration to the upper half (including v = 0).

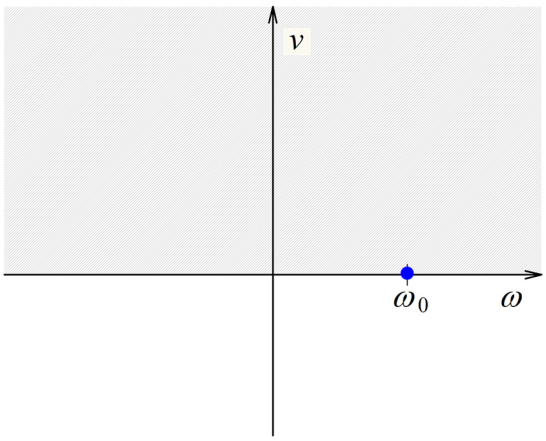


Figure 2: The complex plane. In the upper half (shaded), $\hat{x}(\omega)$ has no pole and has finite values everywhere.

Now we take a look at an arbitrary point of the angular frequency ω_0 and consider the function:

$$f(w)=\frac{\kappa(w)}{w-\omega_0} \qquad (10)$$

$f(w)$ shows a pole at $w = \omega_0$.

According to the theoretical work of Cauchy, the integral of a function along a closed path in the complex plane amounts to zero, as long as no pole is present within the enclosed area including its margin [4]:

$$\oint f(w)\cdot dw=0 \qquad (11)$$

We select the real axis as integration path because here, $\hat{x}(\omega)$ is physically meaningful (Figure 3). We start at $\omega = -\infty$ and continue to $\omega = \omega_0 - \Delta\omega$, circumvent the pole at ω_0 by means of a semicircle around ω_0 with the radius $\Delta\omega$ and continue between $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ until $\omega = +\infty$.

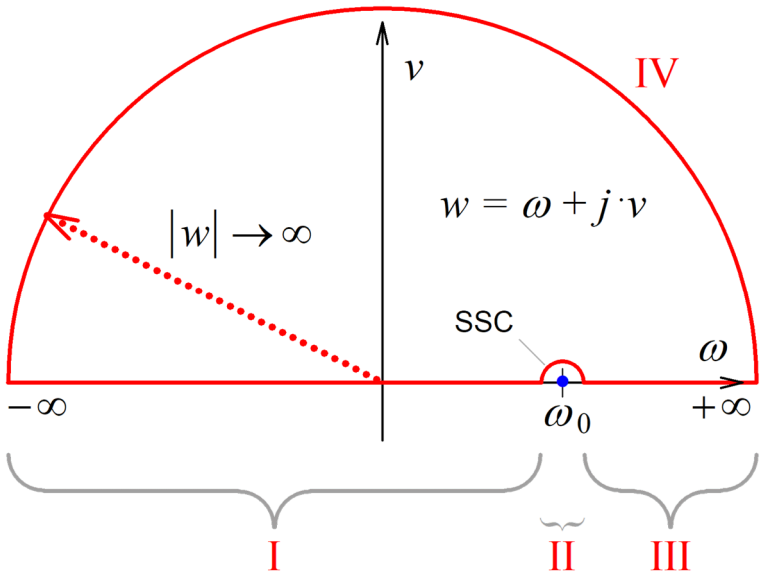


Figure 3: Integration path in (12), the small semicircle is marked as "SSC".

We close the path by means of an outer semicircle with radius ∞, resulting in zero (red curve in Figure 3, c.f., the section after eq. (9), $\lim_{w\to\infty}\hat{\kappa}(w)=0$).

Due to $\lim_{w\to\infty}\hat{\kappa}(w)=0$, we now obtain for the integral of eq. (10) along the closed integration path after Figure 3, using eq. (11):

$$\underset{\text{I}}{\int_{-\infty}^{\omega_0-\Delta\omega}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega}\quad+\underset{\text{II}}{\int_{SSC}\frac{\hat{\kappa}(w)}{w-\omega_0}\cdot dw}+\underset{\text{III}}{\int_{\omega_0+\Delta\omega}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega}+\underset{\text{IV}}{0}=0 \tag{12}$$

The limiting value for the integral of the semicircle around ω_0 – i.e., the middle term in eq. (12) – results in:

$$\lim_{\Delta\omega\to 0}\int_{SSC}\frac{\hat{\kappa}(w)}{w-\omega_0}\cdot dw=-j\pi\hat{\kappa}(\omega_0) \tag{13}$$

The two boundary integrals in eq. (12) yield for $\Delta\omega\to 0$ the so called "principal value" PV between $-\infty$ and $+\infty$:

$$\lim_{\Delta\omega\to 0}\int_{-\infty}^{\omega_0-\Delta\omega}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega\quad+\int_{\omega_0+\Delta\omega}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega\quad=PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega \tag{13a}$$

We use eq. (13a) and the limiting value of eq. (13) to rearrange eq. (12):

$$-\int_{SSC}\frac{\hat{\kappa}(w)}{w-\omega_0}\cdot dw=PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega$$

$$j\pi\hat{\kappa}(\omega_0)=PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega,\qquad\hat{\kappa}(\omega_0)=-\frac{j}{\pi}PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega$$

We now observe only real-valued numbers of the argument ω. If we separate for $\hat{\kappa}(\omega)=\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]+j\cdot\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]$:

$$\hat{\kappa}(\omega_0)=-\frac{j}{\pi}PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega+\frac{1}{\pi}PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega \tag{14}$$

Now we separate eq. (14) and obtain:

$$\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega_0)]=\frac{1}{\pi}PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega$$

$$\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega_0)]=-\frac{1}{\pi}PV\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\cdot d\omega \tag{15}$$

The equations (15) are called "Kramers-Kronig" relations. Due to their applications in the complex refraction index resp. the complex dielectric constant they are also known as "dispersion relations" [4].

As can be concluded from the derivation, section 1, their field of usage is much broader and more flexible [5]. Here, we are interested in the application in the complex electrical, resp. electrochemical impedance [6]. The derivation of (15), which is described here, is based on the deduction by Kramers and de Kronig from 1927 [1], but was basically reproduced also by later authors [2, 3, 5].

An alternative approach [3] avoids negative angular frequencies and uses only physically meaningful positive frequencies as integration arguments. For a better understanding, we compare, according to eq. (7), $\hat{\kappa}(\omega)$ with $\hat{\kappa}(-\omega)$:

$$\hat{\kappa}(\omega) = \int_0^\infty \kappa(\tau) \cdot e^{j\omega\tau} \cdot d\tau$$

$$\hat{\kappa}(-\omega) = \int_0^\infty \kappa(\tau) \cdot e^{-j\omega\tau} \cdot d\tau$$

Due to the relation of Moivre

$$e^{j\omega\tau} = \cos(\omega\tau) + j \cdot \sin(\omega\tau)$$

$$e^{-j\omega\tau} = \cos(\omega\tau) - j \cdot \sin(\omega\tau)$$

we can see, that:

$$\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)] = \mathrm{Re}[\hat{\kappa}(-\omega)] = \int_0^\infty \hat{\kappa}(\tau) \cdot \cos(\omega\tau) \cdot d\tau$$

$$\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)] = -\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(-\omega)] = \int_0^\infty \hat{\kappa}(\tau) \cdot \sin(\omega\tau) \cdot d\tau \qquad (16)$$

And consequently:

$$\hat{\kappa}(\omega) = \hat{\kappa}(-\omega)^* \qquad (*\text{complex conjugated})$$

It follows:

$$PV\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega - \omega_0} \cdot d\omega = PV\int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega - \omega_0} \cdot d\omega - PV\int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}[\hat{\kappa}(-\omega)]}{-\omega - \omega_0} \cdot d(-\omega) =$$

$$= PV\int_0^\infty \mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)] \cdot \left(\frac{1}{\omega - \omega_0} - \frac{1}{\omega + \omega_0} \right) d\omega = 2 \cdot PV\int_0^\infty \frac{\omega_0 \cdot \mathrm{Re}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega$$

$$PV\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega - \omega_0} \cdot d\omega = PV\int_0^\infty \frac{\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega - \omega_0} \cdot d\omega + PV\int_0^\infty \frac{\mathrm{Im}[\hat{\kappa}(-\omega)]}{-\omega - \omega_0} \cdot d(-\omega) =$$

$$= PV\int_0^\infty \mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)] \cdot \left(\frac{1}{\omega - \omega_0} + \frac{1}{\omega + \omega_0} \right) d\omega = 2 \cdot PV\int_0^\infty \frac{\omega \cdot \mathrm{Im}[\hat{\kappa}(\omega)]}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega$$

We go the same way like above from eq. (13) to eq. (14) and obtain instead of eq. (15) the generally more convenient form of the Kramers-Kronig relations eq. (17):

$$\mathrm{Re}\left[\hat{\kappa}(\omega_0)\right] = \frac{2}{\pi} \cdot PV \int_0^\infty \frac{\omega \cdot \mathrm{Im}\left[\hat{\kappa}(\omega)\right]}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega$$

$$\mathrm{Im}\left[\hat{\kappa}(\omega_0)\right] = -\frac{2 \cdot \omega_0}{\pi} \cdot PV \int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}\left[\hat{\kappa}(\omega)\right]}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega \tag{17}$$

Application Examples of the Relations on Impedance Spectra

We split the complex impedance Z into real- and imaginary part:

$$Z(\omega) = R(\omega) + j \cdot X(\omega)$$

Example 1: Let the imaginary part X of Z be

$$X(\omega) = X \cdot \omega^\alpha, \quad (-1 \le \alpha \le +1). \tag{18}$$

Using eq. (17), the real part is given by:

$$R(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \cdot PV \int_0^\infty \frac{\omega \cdot X(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega = \frac{2 \cdot X}{\pi} \cdot PV \int_0^\infty \frac{\omega^{\alpha+1}}{\omega^2 - \omega_0^2} \cdot d\omega$$

We substitute $y = \omega/\omega_0$, having the effect that the PV value of the integral can now be kept independent from ω_0. Due to $\omega^\alpha = y^\alpha \cdot \omega_0^\alpha, \omega^2 = y^2 \cdot \omega_0^2, d\omega = \omega_0 \cdot dy$ we obtain:

$$R(\omega_0) = \frac{2 \cdot X}{\pi} \cdot \omega_0^\alpha \cdot PV \int_0^\infty \frac{y^{\alpha+1}}{y^2 - 1} \cdot dy \quad = \frac{2}{\pi} \cdot X \cdot C \cdot \omega_0^\alpha$$

The relation between the real part $R(\omega)$ and the angular frequency ω is shaped similarly to the one of the imaginary part $X(\omega)$. The constant C is the principal value integral which needs to be evaluated.

From literature [8] it can be found:

$$PV \int_0^\infty \frac{x^{r-1}}{x^s - 1} \cdot dx = -\frac{\pi}{s} \cdot \cot\left(\pi \cdot \frac{r}{s}\right), \quad r \le s - 1, \quad r, s \in \mathrm{Z}. \tag{19}$$

Eq. (19) can be used to solve for the constant C. First, the exponent α must be approximated by a rational number m/n. The approximation can be done with arbitrarily high accuracy. The numbers m and n must be chosen mutually prime.

$$\frac{m}{n} = \alpha \tag{20}$$

Second, we introduce a new variable:

$$y = x^n \tag{21}$$

Then we find that $dy = n \cdot x^{n-1} \cdot dx$, $y^2 = x^{2n}$, $y^{\alpha+1} = x^{m+n}$, and consequently:

$$PV\int_0^{\infty}\frac{y^{\alpha+1}}{y^2-1}\cdot dy \quad = PV\int_0^{\infty}\frac{x^{m+n}\cdot n\cdot x^{n-1}}{x^{2n}-1}\cdot dx \quad = n\cdot PV\int_0^{\infty}\frac{x^{m+2n-1}}{x^{2n}-1}\cdot dx\,.$$

Comparison with (19) shows that $r = m + 2n$ and $s = 2n$. Using (19) and (20) we obtain:

$$PV\int_0^{\infty}\frac{y^{\alpha+1}}{y^2-1}\cdot dy \quad = -\frac{\pi}{2}\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\frac{m}{n}+\pi\right) \quad = -\frac{\pi}{2}\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right). \tag{21}$$

The real part is then

$$R(\omega) = -X(\omega)\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right). \tag{22}$$

The phase angle φ is accessible using

$$\tan(-\varphi) = \tan(\varphi) = \frac{X(\omega)}{R(\omega)},$$

in the present case:

$$\tan(\varphi) \quad = 1/\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) \quad = \tan\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right), \qquad \varphi = \frac{\pi}{2}\cdot\alpha\,. \tag{23}$$

Some special cases: General Constant Phase Elements

a) $\alpha = 1$	$X(\omega) = L\cdot\omega$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = 0$ $R(\omega) = 0$	Inductance L $\varphi = \pi/2 = 90°$
b) $\alpha = -1$	$X(\omega) = -1/(C\cdot\omega)$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot\left(-\frac{\pi}{2}\right) = 0$ $R(\omega) = 0$	Capacitance C $\varphi = -\pi/2 = -90°$
c) $\alpha = -0.5$	$X(\omega) = -X/\sqrt{\omega}$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot\left(-\frac{\pi}{4}\right) = -1$ $R(\omega) = 0$	Special Warburg Impedance W $\varphi = -\pi/4 = -45°$
d) $\alpha = 0$	$X(\omega) = 0$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot(0) = \infty$ $R(\omega) = \text{const} = R$	Resistance R $\varphi = 0$
e) $\alpha = 0.5$	$X(\omega) = X\cdot\sqrt{\omega}$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot\left(\frac{\pi}{4}\right) = 1$ $R(\omega) = 0$	R-L Chain Ladder $\varphi = \pi/4 = 45°$
f) $\alpha = -1 + \varepsilon$	$X(\omega) = -\frac{1}{V\cdot\omega^{1-\varepsilon}}$ $\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \cot\left(\frac{\varepsilon\cdot\pi}{2} - \frac{\pi}{2}\right) =$ $= \tan\left(\frac{\pi}{2}\cdot\varepsilon\right)$ $R(\omega) = -X(\omega)\cdot\tan\left(\frac{\pi}{2}\cdot\varepsilon\right)$	Non-Ideal Capacity V $\varphi = -(1-\varepsilon)\cdot\pi/2 = -90°\cdot(1-\varepsilon)$

Example 2:

Assume that the imaginary part of an impedance is given by the sum of two (or more) terms $X(\omega) = X_1(\omega) + X_2(\omega) + \ldots$. Using (15) or (17), we can conclude that the real part is accordingly composed by such a sum $R(\omega) = R_1(\omega) + R_2(\omega) + \ldots$, too, and vice versa. We can also evaluate the individual components R_i from X_i, and vice versa. The impedance $Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) + \ldots$ can then be understood as a series circuit network of the individual impedances Z_i.

The described arguments can also be applied to the reciprocal of the impedance. In this case we can understand the corresponding sum $1/Z(\omega) = 1/Z_1(\omega) + 1/Z_2(\omega) + \ldots$ as a parallel circuit network of the individual reciprocals $1/Z_i$.

References

1. R.L. de Kronig, J. opt. Soc. Am. 12, 547 (1926)
   H.A. Kramers, Physiol. Zool., 30, 522 (1929)
2. S.R. de Groot, P. Mazur, „Non-equilibrium Thermodynamics", Amsterdam 1961
3. S.R. de Groot, P. Mazur (übersetzt von H. and W. Staude), "Grundlage der Thermodynamik Irreversibler Prozesse", Mannheim 1969 (BI-Taschenbuch 162/162a), S. 140- 145
4. L. Bieberbach, "Einführung in die Funktionentheorie", Bielefeld 1952, S. 73- 83
5. H. Franke, Lexikon der Physik, Band 1, Stuttgart 1969, S. 285 – 287
6. L.D. Landau, E.M. Lifschitz (übersetzt von G. Weber), Lehrbuch der theoretischen Physik Band VIII, Elektrodynamik der Kontinua, Berlin 1967, §62, S. 302 – 306
7. R.L. Van Meirhaeghe, E.C. Dutoit, F. Carden, W.P. Gomes, "On the Application of the Kramers-Kronig-Relation to Problems Concerning the Frequency Dependence of Electrode Impedances", Electrochim. Acta 21, 39 (1976)
8. Der große Rechenduden, Band I, Mannheim 1969, S. 154 (5) im Anhang

Kramers-Kronig-Beziehung

1. Anwendungsbereich

Ein "System" werde einer äußeren Einwirkung ausgesetzt, die wir verallgemeinernd "Kraft" F nennen. Sie kann irgendwie von der Zeit abhängen. Sie bewirkt eine "Reaktion" x, die ebenfalls von der Zeit abhängt. Zum Zeitpunkt t beobachtet man den Wert x(t). Dieser hängt aufgrund der Kausalität, deren Gültigkeit wir voraussetzen, nur von der "Vorgeschichte" der Kraft ab, also nur von F(t') mit t'< t (Abb. 1), natürlich aber nicht von künftigen Krafteinwirkungen.

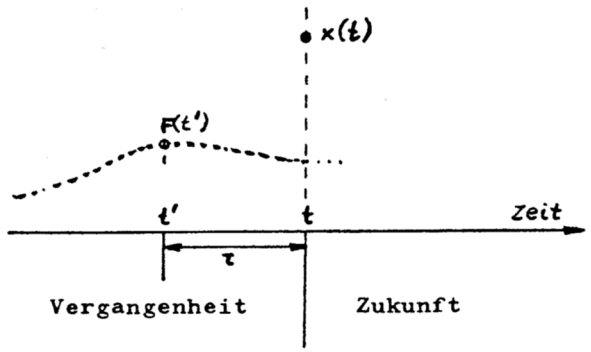


Abb. 1: Reaktion x zum Zeitpunkt t aufgrund vorausgegangener Krafteinwirkung $F(t'<t)$

Für hinreichend schwache Kräfte können wir eine lineare Abhängigkeit der Reaktion x(t) von den vorausgegangenen Krafteinwirkungen F(t') mit t'< t annehmen.

Der Proportionalitätskoeffizient $\varkappa$ wird davon abhängen, wie lange der Zeitpunkt t' der Krafteinwirkung F(t') zurückliegt, also

$$\varkappa = \varkappa(\tau) \quad , \quad \tau = t' - t \tag{1}$$

Da dann $t' = t - \tau$ gilt, können wir $F(t') = F(t-\tau)$ schreiben, wobei für x(t) nur $\tau > 0$ interessiert. Allgemein erhält man für die Abhängigkeit der Reaktion x(t) von F(t - τ) dann

$$x(t) = \int_0^\infty \varkappa(\tau) \cdot F(t - \tau) \cdot d\tau \tag{2}$$

Der Realität entsprechend kann ferner vorausgesetzt werden, daß eine zeitlich konstante (endliche) Kraft F eine zeitlich konstante (endliche) Reaktion x hervorruft, so daß

$$\int_0^\infty \varkappa(\tau) d\tau = x/F \tag{3}$$

endlich ist.

Wirken mehrere verschiedene Kräfte F_k, k = 1, ..., n, so bewirkt jede für sich eine Reaktion x_k, die durch eine Beziehung der Form (2) mit F_k verknüpft ist, wenn wir für jede einzeln wie oben Kausalität und lineare Abhängigkeit voraussetzen. Im allgemeinen werden wir Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktionen annehmen müssen, so daß eine Kraft F_k auch eine Reaktion $x_i (i \neq k)$ beeinflußt. Dann erhalten wir für die Berechnung der x_i ein System linearer Gleichungen

$$x_i(t) = \sum_{k=1}^{n} \int_0^{\infty} \varkappa_{ik}(\tau) \cdot F_k(t-\tau) \cdot d\tau \quad , \; i = 1, 2, \ldots, n \qquad (4)$$

Dieses können wir wieder in der Form (2) schreiben, wenn wir x(t) als Vektor $(x_1(t), \ldots, x_n(t))$, $F(t-\tau)$ als Vektor $(F_1(t-\tau), \ldots, F_k(t-\tau))$ und $\varkappa(\tau)$ als Koeffizienten-Matrix $(\varkappa_{ik}(\tau))$ auffassen.

2. Fourier-Zerlegungen

Die zeitabhängigen Größen x(t), F(t), $\varkappa(t)$ lassen sich durch Fourier-Analyse in Spektren zerlegen, die Größen $\hat{x}$ bzw. $\hat{F}$ bzw. $\hat{\varkappa}$ enthalten, die von der Frequenz f (bzw. von $\omega = 2\pi \cdot f$) abhängen, nicht aber von der Zeit t. Die entsprechenden Fourier-Integrale lauten für eine Funktion $\varphi (= x, F, \varkappa)$

$$\varphi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varphi}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} \cdot d\omega \qquad (5)$$

Umgekehrt ist das (Fourier-transformierte) Spektrum $\hat{\varphi}(\omega)$ gegeben durch

$$\hat{\varphi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) \cdot e^{i\omega t} dt \qquad (6)$$

Hieraus erhält man also die entsprechenden Gleichungen mit x(t) und $\hat{x}(\omega)$ bzw. F(t) und $\hat{F}(\omega)$ bzw. $\varkappa(t)$ und $\hat{\varkappa}(\omega)$ durch Substitution ($\varphi = x$ bzw. F bzw. $\varkappa$).

Aufgrund der Kausalität kann man als untere Integrationsgrenze in (6) für $\varphi = \varkappa$ statt $-\infty$ den Wert 0 setzen, da für $\tau < 0$ hier $\varkappa(\tau) = 0$:

$$\hat{\varkappa}(\omega) = \int_0^{\infty} \varkappa(\tau) e^{i\omega\tau} \cdot d\tau \qquad (7)$$

Wir nehmen an, daß das Spektrum der Koeffizienten $\hat{\varkappa}(\omega)$ nirgends einen Pol hat, d.h. überall endlich ist. Im Falle von Impedanz-Spektren würden solche Pole z.B. beim Vorliegen ungedämpfter Schwingkreise auftreten, die ja ohnehin nicht exakt realisierbar sind, da sie stets (durch Widerstände) gedämpft sind.

Setzen wir in Gleichung (6) für $\varphi = x$ statt $x(t)$ den Ausdruck in (2) und dort für $\varkappa(\tau)$ und für $F(t-\tau)$ die entsprechenden Ausdrücke auf der rechten Seite von (7) ein, so zeigt sich, daß die drei Spektren gemäß

$$\hat{x}(\omega) = \hat{\varkappa}(\omega) \cdot \hat{F}(\omega) \qquad (8)$$

verknüpft sind.

3. Ableitung der Kramers-Kronig-Beziehung [1,2,3,5]

Die Funktion $\hat{\varkappa}(\omega)$ ist komplex, wenn zwischen der Kraft $\hat{F}(\omega)$ und der Reaktion $\hat{x}(\omega)$ eine Phasenverschiebung auftritt. Die Zerlegung in Real- und Imaginärteil

$$\hat{\varkappa}(\omega) = \mathrm{Re}\hat{\varkappa}(\omega) + i\mathrm{Im}\hat{\varkappa}(\omega)$$

liefert zwei reelle Funktionen. Die Frage, ob es nötig ist, beide zu bestimmen, wird durch die Kramers-Kronig-Beziehung verneint. Vielmehr ist es möglich, aus der Kenntnis der einen (allerdings im gesamten unendlichen Frequenzband von $-\infty$ bis $+\infty$) den Wert der anderen an einer beliebigen Stelle $\omega = \omega_o$ zu berechnen [1,2,3,6].

Bei der Ableitung der Kramers-Kronig-Beziehung zieht man die Theorie der Funktionen einer komplexen Variablen heran und erweitert vorübergehend den Definitionsbereich der komplexen Funktion $\hat{\varkappa}(\omega)$ auf einen solchen Teil der komplexen Zahlenebene (mit $w = \omega + i\nu$), wo $\hat{\varkappa}(w)$ keine Pole hat, indem man das Argument ω einfach durch w substituiert. Für reelle Argumente ($\nu = 0$) behält sie ihre ursprünglichen Werte bei.

Das Integral (7) geht dabei über in

$$\hat{\chi}(w) = \int_0^\infty \chi(\tau)\cdot e^{iw\tau}d\tau = \int_0^\infty \chi(\tau)\cdot e^{i\omega\tau}\cdot e^{-\nu\tau}\cdot d\tau \qquad (9)$$

Für positive Werte von ν, also in der oberen komplexen Halbebene (Abb. 2), hat das Integral dann überall endliche Werte, da $e^{-\nu\tau} < 1$ für $\tau > 1$. Mit $\nu \longrightarrow \infty$ geht $\hat{\chi}(w) \longrightarrow 0$. $\hat{\chi}(w)$ hat also in der ganzen oberen Hälfte der komplexen Ebene keinen Pol, wohl aber in der unteren Hälfte. Wir beschränken uns daher auf die Betrachtung der oberen Halbebene (mit $\nu = 0$).

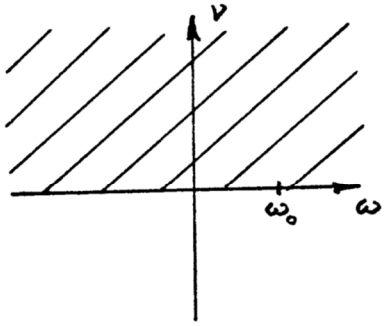


Abb. 2: Die komplexe Zahlenebene.
In der schraffierten oberen Halbebene hat $\hat{\chi}(w)$ keinen Pol, ist also überall endlich.

Greifen wir nun einen beliebigen Wert ω_o der Kreisfrequenz heraus (Abb. 2) und betrachten die Funktion

$$f(w) = \frac{\chi(w)}{w-\omega_0} \qquad (10)$$

die an der Stelle $w = \omega_o$ einen Pol hat.

Nach den Theorien von Cauchy verschwindet das Integral einer Funktion über einen geschlossenen Weg auf der komplexen Zahlenebene, wenn in der von diesem Weg umschlossenen Fläche einschließlich ihres Randes kein Pol auftritt (vgl. z.B. [4]):

$$\oint f(w)dw = 0 \qquad (11)$$

Als geschlossenen Integrationsweg wählen wir die reelle Achse, da dort $\chi(\omega)$ physikalisch sinnvoll ist, und zwar von $\omega = -\infty$ bis $\omega = \omega_o - \Delta\omega$ und von $\omega = \omega_o + \Delta\omega$ bis $\omega = +\infty$. Dazwischen integrieren wir längs des oberen Halbkreises (HK) um ω_o mit Radius $\Delta\omega$, da in ω_o selbst ein Pol auftritt. Geschlossen wird der Weg durch den unendlichen Halbkreis mit $|w| = \infty$. Da

$$\lim_{w\to\infty} \chi(w) = 0$$

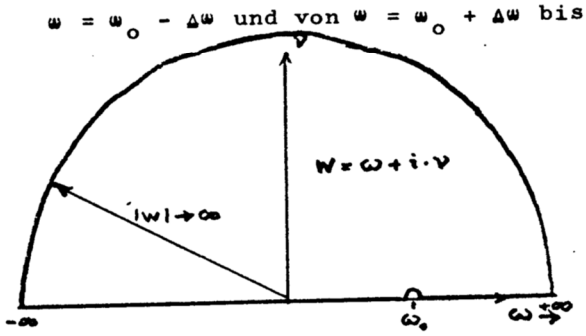


Abb. 3: Integrationsweg in (12)

erhalten wir nach (11) für die Funktion (10)

$$\int_{-\infty}^{\omega_o-\Delta\omega} \frac{\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}d\omega + \int_{\omega_o+\Delta\omega}^{\infty} \frac{\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}d\omega + \int_{HK} \frac{\hat{\chi}(w)}{w-\omega_o}dw = 0 \qquad (12)$$

Der Grenzwert für $\Delta\omega \longrightarrow 0$ des Integrals über den Halbkreis um ω_o ergibt sich zu

$$\lim_{\Delta\omega\to 0} \int_{HK} \frac{\hat{\chi}(w)}{w-\omega_o}\,dw = -i\pi\hat{\chi}(\omega_o) \qquad (13)$$

Die beiden ersten Integrale in (12) ergeben zusammen für $\Delta\omega \to 0$ den sogenannten Hauptwert*) von $-\infty$ bis $+\infty$:

$$\lim_{\Delta\omega\to 0} \int_{-\infty}^{\omega_o-\Delta\omega} \frac{\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}\,d\omega + \int_{\omega_o+\Delta\omega}^{\infty} \frac{\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}\,d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}d\omega$$

Es treten jetzt wiederum nur noch reelle Werte ω des Argumentes auf, und wir erhalten, wenn wir

$$\hat{\chi}(\omega) = Re\hat{\chi}(\omega) + iIm\hat{\chi}(\omega)$$

in einen Realteil und einen Imaginärteil zerlegen

$$\hat{\chi}(\omega_o) = -\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Re\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}d\omega + \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Im\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}\,d\omega \qquad (14)$$

Da beide Integrale reell sind, führt die Zerlegung dieser Gleichung in einen Real- und Imaginärteil zu den beiden Gleichungen:

$$Re\hat{\chi}(\omega_o) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}\,d\omega$$
$$Im\hat{\chi}(\omega_o) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Re\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_o}\,d\omega \qquad (15)$$

Diese nennt man Kramers-Kronig-Beziehungen oder auch "Dispersionsbeziehungen" wegen ihrer Anwendbarkeit auf den komplexen Berechnungsindex bzw. die komplexe Dielektrizitätskonstante (4). Diese Beziehungen

*) Wird durch den Querstrich im Integralzeichen ausgedrückt.

sind aber, wie sich aus Abschnitt 1 ergibt, sehr viel allgemeiner verwendbar [5] . Hier interessiert die Anwendung auf komplexe Impedanzen [6]. Die hier skizzierte Ableitung geht auf Kramers und de Kronig (1927) [1] zurück; sie ist außerdem von anderen Autoren [2, 3, 5] im wesentlichen nachvollzogen worden.

Man kann die Beziehungen (14) und (15) auch anders formulieren [3], und zwar so, daß nur über positive, d.h. physikalisch sinnvolle Kreisfrequenzen integriert wird. Hierzu vergleichen wir $\hat{\chi}(-\omega)$ aufgrund von (7): $\hat{\chi}(\omega)$ mit

$$\hat{\chi}(\omega) = \int_0^\infty \chi(\tau)\cdot e^{i\omega\tau}\cdot d\tau$$

$$\hat{\chi}(-\omega) = \int_0^\infty \chi(\tau)\cdot e^{-i\omega\tau}\, d\tau$$

Aufgrund der Moivre-Beziehung

$$e^{i\omega\tau} = \cos(\omega\tau) + i\cdot\sin(\omega\tau)$$

$$e^{-i\omega\tau} = \cos(\omega\tau) - i\cdot\sin(\omega\tau)$$

gilt

$$\begin{aligned} \mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega) &= \mathrm{Re}\hat{\chi}(-\omega) = \int_0^\infty \hat{\chi}(\tau)\cdot\cos(\omega\tau)\,d\tau \\ \mathrm{Im}\hat{\chi}(\omega) &= -\mathrm{Im}\hat{\chi}(-\omega) = \int_0^\infty \hat{\chi}(\tau)\cdot\sin(\omega\tau)\,d\tau \end{aligned} \qquad (16)$$

und somit

$$\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}(-\omega)^* \qquad (^* \text{konjgiert komplex})$$

Es gilt also

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_0}d\omega = \int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega)}{\omega-\omega_0}\,d\omega - \int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}\hat{\chi}(-\omega)}{-\omega-\omega_0}\,d(-\omega) =$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega)\cdot\left(\frac{1}{\omega-\omega_0} - \frac{1}{\omega+\omega_0}\right)d\omega = 2\cdot\int_0^\infty \frac{\omega_0\,\mathrm{Re}\hat{\kappa}(\omega)}{\omega^2-\omega_0^2}\,d\omega$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Im}\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}d\omega = \int_0^\infty \frac{\mathrm{Im}\hat{\kappa}(\omega)}{\omega-\omega_0}\,d\omega - \int_0^\infty \frac{\mathrm{Im}\hat{\kappa}(-\omega)}{-\omega-\omega_0}\,d(-\omega) =$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{Im}\hat{\kappa}(\omega)\cdot\left(\frac{1}{\omega-\omega_0} + \frac{1}{\omega+\omega_0}\right)d\omega = 2\cdot\int_0^\infty \frac{\omega\,\mathrm{Im}\hat{\kappa}(\omega)}{\omega^2-\omega_0^2}\,d\omega$$

Wir erhalten hiermit als oft bequemere Form der Kramers-Kronig-Beziehungen (14):

$$\mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega_o) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\,\mathrm{Im}\hat{\chi}(\omega)}{\omega^2-\omega_o^2}d\omega$$

$$\mathrm{Im}\hat{\chi}(\omega_o) = -\frac{2\omega_o}{\pi}\int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}\hat{\chi}(\omega)}{\omega^2-\omega_o^2}d\omega \qquad (17)$$

4. Anwendungsbeispiele auf Impedanz-Spektren

Wir teilen die Impedanz Z in Real- und Imaginärteil auf:

$$Z(\omega) = R(\omega) + iX(\omega)$$

Beispiel 1: Gegeben sei der Imaginärteil

$$X(\omega) = X\cdot\omega^\alpha \qquad (-1 \leqq \alpha \leqq 1) \qquad (18)$$

Der Realteil ist dann nach (17) an der Stelle $\omega = \omega_o$ gegeben durch

$$R(\omega_o) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\cdot X(\omega)}{\omega^2-\omega_o^2}\cdot d\omega = \frac{2X}{\pi}\cdot\int_0^\infty \frac{\omega^{\alpha+1}\,d\omega}{\omega^2-\omega_o^2}$$

Durch Substitution $y = \omega/\omega_o$ können wir erreichen, daß der Hauptwert des Integrals von ω_o unabhängig wird. Da $\omega^\alpha = y^\alpha\cdot\omega_o^\alpha$, $\omega^2 = y^2\cdot\omega_o^2$ und $d\omega = \omega_o dy$ erhalten wir

$$R(\omega_o) = \frac{2X}{\pi}\cdot\omega_o^\alpha\cdot\int_0^\infty \frac{y^{\alpha+1}dy}{y^2-1} = \frac{2}{\pi}\,XC\cdot\omega_o^\alpha$$

Die Form der Abhängigkeit des Realteils von ω ist also dieselbe wie die des Imaginärteils. Die Konstante C ist der Hauptwert, den wir berechnen müssen.

In Formelsammlungen [8] findet man

$$\int_0^\infty \frac{x^{r-1}}{x^s-1}dx = -\frac{\pi}{s}\cdot\cot\left(\pi\cdot\frac{r}{s}\right) \qquad r \leqq s-1 \text{ ganzzahlig} \qquad (19)$$

Auf diese Form kann man das untersuchte Integral dadurch bringen, daß man zunächst α durch die rationale Zahl m/n annähert, was mit beliebiger Genauigkeit möglich ist – m und n wählen wir teilerfremd ("kürzen"!) –

$$\frac{m}{n} = \alpha \qquad (20)$$

und die neue Variable

$$y = x^n \qquad (21)$$

einführt. Es ist dann $dy = nx^{n-1}dx$, $y^2 = x^{2n}$ und $y^{\alpha+1} = x^{m+n}$, also

$$\int_0^\infty \frac{y^{\alpha+1}dy}{y^2-1} = \int_0^\infty \frac{x^{m+n}\cdot n\cdot x^{n-1}dx}{x^{2n}-1} = n\cdot\int_0^\infty \frac{x^{m+2n-1}dx}{x^{2n}-1}$$

Verglichen mit (19) ist also $r = m + 2\cdot n$ und $s = 2n$. Wir erhalten somit nach (19) und (20)

$$\int_0^\infty \frac{y^{\alpha+1}dy}{y^2-1} = -\frac{\pi}{2}\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\frac{m}{n}+\pi\right) = -\frac{\pi}{2}\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) \qquad (21)$$

Der Realteil ist also

$$R(\omega) = -X(\omega)\cdot\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right)$$

Den Phasenwinkel φ erhalten wir aus

$$\tan(-\varphi) = -\tan\varphi = \frac{X(\omega)}{R(\omega)}$$

also im vorliegenden Fall

$$\tan\varphi = 1/\cot\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right) = \tan\left(\frac{\pi}{2}\cdot\alpha\right)$$

zu

$$\varphi = \frac{\pi}{2}\cdot\alpha \qquad (23)$$

Spezialfälle:

a) $\alpha = 1$ $\quad X(\omega) = L\cdot\omega$ $\quad$ Induktivität
$\cot\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) = \cot\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$
$R(\omega) = 0$ $\quad \varphi = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$

b) $\alpha = -1$ $\quad X(\omega) = -1/(C\cdot\omega)$ $\quad$ Kapazität
$\cot\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) = \cot\left(-\frac{\pi}{2}\right) = 0$
$R(\omega) = 0$ $\quad \varphi = -\frac{\pi}{2} = -90^\circ$

c) $\alpha = -\frac{1}{2}$ $\quad X(\omega) = -X/\sqrt{\omega}$ $\quad$ Warburg-Impedanz
$\cot\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) = \cot\left(-\frac{\pi}{4}\right) = -1$
$R(\omega) = -X(\omega)$ $\quad \varphi = -\frac{\pi}{4} = -45^\circ$

d) $\alpha = 0$ $\quad X(\omega) = \text{const}$

$\cot(\frac{\pi}{2}\alpha) = \cot 0 = \infty$

$R(\omega)/X(\omega) = \infty \qquad \varphi = 0$

Es ist also $X = 0$ und

$R(\omega) = \text{const} = R$ $\quad$ Widerstand

e) $\alpha = \frac{1}{2}$ $\quad X(\omega) = X \cdot \sqrt{\omega}$

$\cot(\frac{\pi}{2}\alpha) = \cot(\frac{\pi}{4}) = 1$

$R(\omega) = X(\omega) \qquad \varphi = \frac{\pi}{4} = 45^\circ$

f) $\alpha = -1 + \varepsilon$ $\quad X(\omega) = -1/(C' \cdot \omega^{1-\varepsilon})$

$\cot(\frac{\pi}{2}\alpha) = \cot(-\frac{\pi}{2} + \varepsilon \cdot \frac{\pi}{2}) = \tan(\frac{\pi}{2} \cdot \varepsilon)$

$R(\omega) = -X(\omega) \cdot \tan(\frac{\pi}{2} \cdot \varepsilon)$

Beispiel 2: Falls sich der gegebene Imaginärteil einer Impedanz als Summe von zwei (oder mehr) Gliedern $X(\omega) = X_1(\omega) + X_2(\omega) + \ldots$ darstellen läßt, ergibt sich nach (15) bzw. (17) auch für den Realteil eine solche Summe $R(\omega) = R_1(\omega) + R_2(\omega) + \ldots$, wobei man R_i auch einzeln aus X_i berechnen kann. Entsprechendes gilt für den Imaginärteil bei gegebenem Realteil. Z kann man dann als Serienschaltung der Z_i auffassen:

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) + \ldots$$

Nun läßt sich aber der behandelte Formalismus ebenso wie auf Impedanzen auch auf (komplexe) reziproke Impedanzen anwenden. Dann gilt das oben gesagte auch für entsprechende Summen

$$1/Z(\omega) = 1/Z_1(\omega) + 1/Z_2(\omega) + \ldots$$

die man als Parallelschaltung der Z_1, Z_2, ... auffassen kann.

Literatur

1. R.L. de Kronig, J. opt. Soc. Am. 12 (1926) 547
H.A. Kramers, Physiol. Zool., 30 (1929) 522

2. S.R. de Groot, P. Mazur
"Non-equilibrium Thermodynamics", Amsterdam 1961

3. S.R. de Groot, P. Mazur (übersetz von H. und. W. Staude),
"Grundlage der Thermodynamik irreversibler Prozesse"
Mannheim 1969 (BI-Taschenbuch 162/162a), S. 140-145

4. L. Bieberbach,"Einführung in die Funktionentheorie",
Bielefeld 1952, S. 73 - 83

5. H. Franke,
Lexikon der Physik, Band 1
Stuttgart 1969, S. 285 - 187

6. L.D. Landau, E.M. Lifschitz (übersetzt von G. Weber)
Lehrbuch der theoretischen Physik Band VIII,
Elektrodynamik der Kontinua,
Berlin 1967, §62, S. 302 - 306

7. R.L. Meirhaege, E.C. Dutoit, F. Cardon und W.P. Gomes,
"On the Applikation of the Kramers-Kronig-Relation to
Problems Concerning the Frequency Dependence of Electrode
Impedances"
Electrochim. Acta 21 (1976) 39 - 43

8. Der große Rechenduden, Band I,
Mannheim 1969, S. 154 (5) im Anhang