01

Об определении функции распределения времен релаксации по диэлектрическим потерям

© *С.А. Ктиторов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: ktitorov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2003 г.

Исследованы условия, при которых возможно восстановление функции распределения времен релаксации по частотной зависимости диэлектрических потерь. Использован подход, аналогичный тому, который используется в теории коммуникаций (теорема Котельникова–Шеннона).

Обычный метод описания диэлектрической релаксации в нерегулярных системах (полимеры, примесные сегнетоэлектрики etc) и магнитной релаксации в неупорядоченных магнетиках типа спиновых стекол состоит во введении непрерывной функции распределения времен релаксации (ФРВР) [1]. Желательно иметь (наряду с теоретическими моделями) обоснованную процедуру для определения ФРВР по измеренной функции диэлектрических $\epsilon(\omega)$ или магнитных $\mu(\omega)$ потерь. Для определенности мы будем иметь в виду диэлектрический случай, хотя результаты в равной мере применимы и к магнетикам. Точная формула, связывающая диэлектрические потери и ФРВР, была получена в [2] много лет назад. Однако она не может быть использована непосредственно на практике, благодаря неоднозначности аналитического продолжения (см. дискуссию ниже). Интерес к этой проблеме не затухает, время от времени появляются работы, посвященные различным подходам к ней. Сравнительно недавно опубликованы работы [3,4], посвященные численному решению соответствующего интегрального уравнения. Цель нашей статьи состоит в разработке обоснованной процедуры для решения указанной задачи.

Введем ФРВР $g(\ln(\tau/\tau_0))$ с помощью соотношения [5]:

$$\chi(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_D(\omega\tau) g(\ln(\tau/\tau_0)) d\ln(\tau/\tau_0), \tag{1}$$

$$\chi_D(\omega\tau) = \frac{\epsilon_D(\omega\tau) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}, \tag{2}$$

где $\epsilon_D(\omega\tau)$ — диэлектрическая проницаемость для системы дебаевских релаксаторов с единственным временем релаксации, ϵ_0 и ϵ_∞ — соответственно низкочастотный и высокочастотный пределы диэлектрической проницаемости, τ_0 — произвольный временной масштаб. ФРВР часто оценивают, основываясь на интуитивных соображениях, принимая $g(\ln(\tau/\tau_0)) = \operatorname{Im}\chi(\ln(\omega\tau_0))$. Наша задача — дать соответствующую регулярную и обоснованную процедуру.

Введем логарифмические переменные: $z = \ln(\tau/\tau_0)$, $\omega\tau_0 = \Omega$, $\tau/\tau_0 = \exp(z)$, $\Omega = \exp(-\mu)$, $\omega\tau = \Omega\exp(z) = \exp(z - \mu)$, $y = -\ln(\omega\tau_0)$. Тогда уравнение (1) может быть переписано в следующем виде:

$$\chi(y) = +\int_{-\infty}^{\infty} dx \, \frac{g(x)}{1 - i\exp(x - y)}. \tag{3}$$

Интегральное уравнение (3) можно решить, точно используя преобразование Фурье. Для мнимой части этого уравнения получим

$$\chi''(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \frac{g(z)\Omega\exp(z)}{1 + \Omega^2\exp(2z)} = \tag{4}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \, \frac{g(z)\exp(z - \mu)}{1 + \exp(2(z - \mu))} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dz \, \frac{g(z)}{\cosh(z - \mu)}. \tag{5}$$

Запишем (5) в стандартной форме

$$\chi''(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \, K(\mu - z) g(z). \tag{6}$$

Воспользуемся преобразованием Фурье

$$\chi''_y = \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \exp(iyz)\chi''(z), \tag{7}$$

$$g_y = \int_{-\infty}^{\infty} dz \ \exp(iyz) g(z), \tag{8}$$

$$K(z - \mu) = 1/[2\cosh(z - \mu)]. \tag{9}$$

Выполнив преобразование Фурье, мы получаем алгебраическое уравнение для соответствующих трансформант:

$$\chi''_y = K_y g_y. \tag{10}$$

Используя известный интеграл [7]

$$\int_0^{\infty} dx \, \frac{\cos xy}{\cosh \alpha x} = \frac{\pi}{2\alpha \cosh\left(\frac{\pi y}{2\alpha}\right)}, \tag{11}$$

мы получаем

$$K_y = \pi/[2\cosh(\pi y/2)]. \tag{12}$$

Таким образом, Фурье трансформанта искомого решения имеет вид

$$g_y = 2\pi^{-1} \chi''_y \cosh(\pi y/2).$$

Вычислив обратное преобразование Фурье,

$$g(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{2\pi} \exp(-iyz) g_y, \tag{13}$$

мы можем, в принципе, вычислить ФРВР по известной функции диэлектрических потерь $\chi''(\mu)$. Эти интегралы могут быть взяты численно, если измеренная мнимая часть восприимчивости задана также численно. На этом пути возникает неизбежная трудность, связанная с крайне медленной сходимостью интегралов. Однако имеется другая возможность: если нам известны аналитические свойства функции потерь, мы можем вычислить интеграл точно в общем виде. Предполагая равномерную сходимость во всей области интегрирования, мы можем поменять порядок интегрирования (в действительности требование равномерной сходимости может быть ослаблено, что и делается в теории обобщенных функций [8]):

$$
\begin{aligned}
g(z) &= \frac{1}{2\pi^2}\int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} d\mu \exp[(\mu - z)yi] \\
&\quad \times \chi''(\mu)[\exp(\pi y/2) + \exp(-\pi y/2)] \\
&= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\mu \chi''(\mu)[\delta(z-\mu+i\pi/2)+\delta(z-\mu-i\pi/2)] \\
&= \frac{1}{\pi}[\chi''(z+i\pi/2)+\chi''(z-i\pi/2)]. \qquad (14)
\end{aligned}
$$

Это уравнение было получено Кирквудом другим методом [2]. Трудность непосредственного практического использования этого уравнения является следствием неоднозначности аналитического продолжения.

Теперь мы обсудим возможные пути практического использования этой формулы. Предполагая, что $\chi''(z)$ — дифференцируемая по крайней мере до второго порядка медленно меняющаяся функция, и разлагая ее по степеням $i\pi/2$, мы можем дать приближенную форму решения:

$$
g(z) \approx \frac{2}{\pi}\left[\chi''(z) - \frac{\pi^2}{8}\frac{d^2\chi''(z)}{dz^2} + \ldots\right]. \qquad (15)
$$

Эта приближенная формула асимптотически точна для медленно меняющихся функций диэлектрических потерь. С другой стороны, формула (14) может быть, в принципе, использована в самом общем случае, но неоднозначность аналитического продолжения делает это проблематичным. Для этого имеется две причины. Во-первых, аналитические свойства функции потерь не могут быть однозначно установлены по измерению в ограниченном диапазоне частот. Во-вторых, измерения производятся в конечном числе точек частотного диапазона. Это значит, что аналитические свойства функции потерь должны быть установлены независимо. С аналогичной проблемой сталкиваются в теории коммуникаций. Дискретизация сигнала и невозможность передать сигнал с неограниченным спектром через канал связи делают необходимым для оптимизации канала связи использовать доказанную Котельниковым и Шенноном теорему [9] (практически аналогичный подход был известен ранее в математической теории аппроксимации). Главная идея состоит в ограничении класса функций, описывающих передаваемый сигнал.

Следуя духу этой теории, мы предположим, что $\chi''(z)$ — это целая функция конечной степени α [9]:

$$\lim_{r\to\infty} \frac{\ln \max_{|z|=r} |\chi''(z)|}{r^2} = \alpha < +\infty. \tag{16}$$

Согласно теореме Пэли–Винера [6], такая функция имеет ограниченный спектр. Что это значит физически в нашем случае? Спектр функции $\chi''(z)$ характеризует временну́ю эволюцию поляризации, ширина спектра — это наибольшее из времен релаксации (в логарифмическом масштабе). Следовательно, ограниченность спектра функции потерь означает практически полную релаксацию поляризации за конечный интервал времени. Теоретически процесс релаксации в стеклах длится бесконечно (степенные или логарифмические хвосты функции реакции), но практически максимально возможные экспериментально измеренные времена отклика ограничены шумами и нестабильностью установления параметров (частота, температура и т. п.). Поэтому мы можем потребовать, чтобы функция потерь $\chi''(z)$ была целой функцией конечного порядка. Пусть $\chi''(z)$ — функция со спектром g_y, который определяется уравнением (8) и лежит в полосе $-\beta < y < \beta$. Тогда при $\alpha > \beta$ мы получим следующее выражение для $\chi''(z)$:

$$\chi''(z) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \chi''\left(k\frac{\pi}{\alpha}\right) \frac{\sin\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}. \tag{17}$$

Этот ряд равномерно сходится к целой аналитической функции и допускает аналитическое продолжение. Подставив (14) в (17), мы приходим к окончательному выражению:

$$\begin{aligned} g(z) &= \frac{1}{\pi}\sum_{k=-\infty}^{\infty} \chi''\left(k\frac{\pi}{\alpha}\right) \\ &\times \left[\frac{\sin\alpha\left(z + i\frac{\pi}{2} - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)} + \frac{\sin\alpha\left(z - i\frac{\pi}{2} - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}\right] \\ &= \frac{\cosh\frac{\alpha\pi}{2}}{\pi}\sum_{k=-\infty}^{\infty} \chi''\left(k\frac{\pi}{\alpha}\right) \frac{\sin\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}{\alpha\left(z - k\frac{\pi}{\alpha}\right)}. \end{aligned} \tag{18}$$

Таким образом, мы показали, что в случае конечного времени отклика „наивное" решение $g(z) \propto \chi''(z)$ является точным в классе целых аналитических функций. Несмотря на то что любые реальные измерения дают отклик конечной длительности, было бы интересно обобщить этот результат на случай функций отклика, имеющих степенную или логарифмическую асимптотику. Мы надеемся вернуться к этой проблеме в будущем.

Список литературы

[1] *Гинзбург С.Л.* Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989. 149 с.

[2] *Fuoss R.M., Kirkwood J.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 385–401.

[3] *Schäfer H., Sternin E., Stannarius R., Arndt M., Kremer F.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2177–2180.

[4] *Pelster R., Kruse T., Krauthäuser H.G., Nimtz G., Pissis P.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 8763–8766.

[5] *Böttcher C.J.F.* Theory of Electric Polarisation. Elsevier Publishing Company. Amsterdam, Houston, London, New York, 1952. 492 p.

[6] *Титчмарш Е.* Введение в теорию интегралов Фурье. М.–Л.: ОГИЗ, 1948. 479 с.

[7] *Градштейн И.С.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. 1100 с.

[8] *Шварц Л.* Математические методы для физических наук. М.: Мир, 1965. 412 с.

[9] *Хургин Я.И., Яковлев В.П.* Методы теории целых функций в радиофизике, теории связи и оптике. М.: Физматгиз, 1962.