Диэлектрическая релаксация типа Коула–Девидсона и самоподобный процесс релаксации

© *Р.Р. Нигматуллин, Я.Е. Рябов*

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 7 февраля 1996 г.)

Предпринята попытка понять природу одного из типов неэкспоненциальной релаксации — релаксации типа Коула–Девидсона. Для этого предложена модель самоподобного процесса релаксации. Получено и решено уравнение, содержащее операторы дробного интегродифференцирования, которому подчиняется функция релаксации в этом случае.

Проблемы, связанные с релаксацией в диэлектриках, не подчиняющейся экспоненциальному закону, имеют давнюю историю. К настоящему времени в связи со значительным расширением временно́го и частотного диапазонов измерений [1] накоплено значительное количество экспериментальных данных, подтверждающих существование процессов неэкспоненциальной релаксации, и предложено несколько эмпирических выражений для их описания. В большинстве случаев эти выражения записаны в частотной области.

С точки зрения теории эти зависимости пытаются понять, базируясь на концепции распределения релаксации (РВР), когда нормированная макроскопическая функция релаксации $f(t)$ представляется в виде суммы экспоненциальных функций с подходящими амплитудами и временами релаксации.

Такой подход к описанию неэкспоненциальной релаксации, очевидно, основывается на предположении, что релаксирующая макроскопическая система состоит из подходящего числа подсистем, каждая из которых релаксирует с собственным временем релаксации. Несомненно, что это предположение может быть справедливо для многих систем, но также несомненно и то, что такое разбиение на подсистемы имеет реальный физический смысл только в том случае, когда число подсистем конечно и сравнительно невелико.

Как известно [1], три выражения для комплексной восприимчивости позволяют описать широкий набор экспериментальных данных. Это выражение Коула–Коула

$$\chi(i\omega) = \frac{\chi_0}{1 + (i\omega/\omega_p)^{\varepsilon}}, \qquad (1)$$

Коула–Девидсона

$$\chi(i\omega) = \frac{\chi_0}{(1 + (i\omega/\omega_p))^{\nu}}, \qquad (2)$$

и Гаврильяка–Негами

$$\chi(i\omega) = \frac{\chi_0}{(1 + (i\omega/\omega_p)^{\varepsilon})^{\nu}}. \qquad (3)$$

Здесь ω — частота, ω_p — частота пика диэлектрических потерь, ε и ν — некоторые параметры, причем $0 < \varepsilon, \nu \le 1$.

Если как обычно, применять для объяснения этих выражений концепцию РВР, то приходится предположить, что число различных релаксирующих подсистем, составляющих макроскопическую систему, бесконечно велико, поскольку в данном случае функции РВР непрерывны и не имеют узких пиков [1], которые можно было бы интерпретировать как проявление отдельных подсистем. Поэтому, на наш взгляд, применение концепции РВР для таких систем некорректно. Кроме того, концепция РВР не позволяет выяснить физическую природу параметров ε и ν, входящих в формулы (1)–(3), что тоже является свидетельством ее незавершенности.

В настоящей работе сделана попытка понять возможный механизм появления одного из этих типов релаксации–релаксации типа Коула–Девидсона — с помощью модели самоподобного процесса релаксации.

К настоящему моменту уже предпринята попытка [2] понять природу неэкспоненциальной релаксации, основываясь на гипотезе самоподобного процесса релаксации, но она ограничивается рассмотрением процессов, описываемых в частотной области выражением Коула–Коула.

В данной статье попытаемся ответить на следующие вопросы.

1) Какой физический процесс может привести к появлению неэкспоненциальной релаксации типа Коула–Девидсона и в каких веществах такой процесс может быть обнаружен?

2) Какой явный вид имеет уравнение для нормированной макроскопической функции релаксации $f(t)$ в этом случае?

3) Какой смысл имеет параметр ν, входящий в выражение (2)?

1. Уравнение самоподобного процесса релаксации

Перед тем как приступить к рассмотрению модели самоподобного процесса релаксации, сделаем несколько замечаний.

Во-первых, договоримся, что мы будем рассматривать такие физические системы, в которых релаксация на макроскопическом уровне определяется релаксацией элементарных составляющих этой системы на микроуровне.

Во-вторых, вслед за [3] в качестве первого приближения будем считать, что непосредственного взаимодействия на микроуровне между элементарными составляющими физической системы нет. Релаксация происходит в результате взаимодействия отдельных элементов этой системы с термостатом.

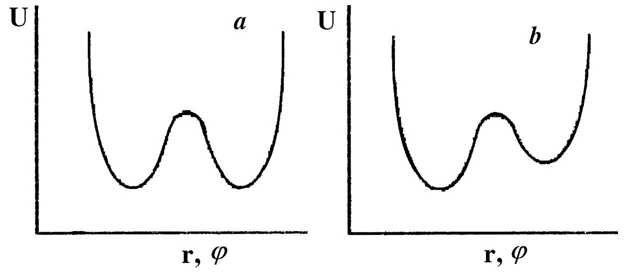
Другими словами, применительно к диэлектрической релаксации это означает, что процессы релаксации отдельных элементарных электрический диполей не влияют друг на друга. Кроме того, будем считать, что все элементарные составляющие такой физический системы находятся в одинаковых условиях. Тогда уравнения, описывающие релаксацию системы на макроуровне, будут совпадать с уравнениями, описывающими релаксацию отдельных диэлектрических диполей на микроуровне. Поэтому в дальнейшем, обсуждая модель самоподобного процесса релаксации, будем пользоваться уравнением для суммарного дипольного момента диэлектрика, помня о том, что на самом деле самоподобным характером обладает движение отдельных элементарных диполей, из которых состоит диэлектрик.

Рассмотрим обычное уравнение экспоненциальной релаксации, которое можно записать в виде

$$\exp(-\Omega_0 t)\frac{d}{dt}\exp(\Omega_0 t)f(t) = 0. \qquad (4)$$

Здесь t — время, $f(t)$ — нормированная макроскопическая функция релаксации некоторой физической величины, Ω_0 — константа скорости релаксации.

Для случая диэлектрической релаксации $f(t) = P(t)/P(0)$, $P(t)$ — суммарный дипольный момент диэлектрика, Ω_0 — константа, описывающая взаимодействие макроскопического диполя с термостатом [3]. В частности, уравнению (4) подчиняется поведение функции $f(t)$ для систем, релаксация котоырх на микроуровне может быть описана моделью глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия (релаксатор Фрелиха) [1,3–5]. В этой модели процесс релаксации начинается после того, как с помощью внешнего поля создается разница в энергии для этих двух положений равновесия (см. рисунок). Известно, что модель релаксатора Фрелиха справедлива для широкого класса диэлектриков и уже существуют работы, авторы которых предпринимали попытки



Зависимость потенциальной энергии U отдельного диэлектрического диполя от угла поворота φ или смещения r иона (электрона). a-b — положении равновесия, a — во внешнем электрическом поле.

модифицировать эту модель, используя модели прыжкового переноса заряда и ионной проводимости (см., например, монографии [1,6], обзор [4], статью [7], так, чтобы с ее помощью можно было описать неэкспоненциальную релаксацию. Однако в конечном счете все такие попытки базируются на концепции РВР. Поэтому в данной статье мы модифицировали модель релаксатора Фрелиха, исходя из других соображений.

Для того чтобы сделать это, рассмотрим функцию $G(t) = \exp(\Omega_0 t)f(t)$. Если $f(t)$ — решение уравнения (4), то тогда $G(t) = f(0)$ — константа и

$$\frac{d}{dt}G(t) = 0. \qquad (5)$$

Предположим теперь, что в некоторые моменты времени система находится в состоянии равновесия. Другими словами, в эти моменты времени $G(t) = 0$, а не $f(0)$ и вместо неравновесной картины (см. рисунок, b) существует равновесное состояние (см. рисунок, a). Причиной этого может быть например, тепловые флуктуации локальных полей в диэлектрике, приводящие к экранировке внешнего поля.

Кроме того, предположим, что моменты времени, когда $G(t) = f(0)$, распределены по самоподобному (фрактальному) множеству. Термин "самоподобный объект S" означает, что объект S инвариантен относительно масштабного преобразования $S(\xi t) = bS(t)$, а величины ξ и b определяют фрактальную размерность этого множества. Так, например, фрактальное множество Кантора инвариантно относительно преобразования $S((1/3)t) = 2S(t)$ и его фрактальная размерность $\ln(2)/\ln(3)$.

Иначе говоря, в моменты времени, совпадающие с точками некоторого самоподобного множества, $G(t) = f(0)$, а в моменты времени, совпадающие с пустотами этого множества, $G(t) = 0$. Тогда, интегрируя функцию $G(t)$ и осуществляя усреднение по различным реализациям построения самоподобного множества, можно получить [8]

$$D^{-1}G(t) = AD^{-\nu}[f(0)]. \qquad (6)$$

Здесь A — константа, определяемая структурой фрактального множества, на котором распределена $G(t)$, ν — размерность этого множества $(0 \le \nu \le 1)$, $D^{-\nu}$ — оператор дробного дифференцирования Римана–Лиувиля, определяемый [9–11] как

$$D^{-\nu}[f(t)] = (1/\Gamma(\nu)) \int\limits_0^t (t-\tau)^{\nu-1} f(\tau) d\tau,$$

где $\Gamma(\nu)$ — гамма-функция.

Используя свойства операторов дробного интегрирования и дифференцирования, выражение (6) можно переписать в виде

$$D^{\nu}[G(t)] = 0. \tag{7}$$

Здесь D^{ν} — оператор дробного дифференцирования, определяемый [9–11] как

$$D^{\nu}[f(t)] = (1/\Gamma(1-\nu)) \frac{d}{dt} \int\limits_0^t (t-\tau)^{-\nu} f(\tau) d\tau.$$

Иначе говоря, если мы рассматриваем релаксацию, при которой взаимодействие с внешним полем носит прерывистый самоподобный характер, то тогда уравнение (5) для функции $G(t)$ заменяется уравнением (7).

Принимая во внимание $G(t)$, уравнение для функции релаксации $f(t)$ можно записать в виде

$$\exp(-\Omega_0 t) D^{\nu}[\exp(\Omega_0 t) f(t)] = 0 \tag{8a}$$

или с использованием операторного соотношения (см. Приложение)

$$\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon}) D^{\alpha} \exp(\Omega u D^{1-\varepsilon}) = (D^{\varepsilon} + \Omega\varepsilon)^{\alpha/\varepsilon},$$

$$0 < \varepsilon \le 1, \qquad \alpha \le \varepsilon,$$

придать ему более наглядную форму

$$(D^1 + \Omega_0)^{\nu}[f(t)] = 0. \tag{8b}$$

Здесь и далее выражения типа $\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon})$ и $(D^{\varepsilon} + \Omega\varepsilon)^{\alpha/\varepsilon}$, как обычно, понимаются в виде ряда по операторам, в данном случае по операторам дробного интегрирования и дифференцирования.

2. Комплексная восприимчивость систем, описываемых обобщенным уравнением релаксации

Как обычно, для того чтобы найти комплексную восприимчивость $\chi(i\omega)$ системы, подчиняющиеся уравнению самоподобного процесса релаксации, рассмотрим отклик этой системы на гармоническое воздействие $B\exp(i\omega t)$. Решение будем искать в виде $f(t) = \chi(i\omega)\exp(i\omega t)$. Тогда, используя уравнение (8b) получим

$$(D^1 + \Omega_0)^{\nu}[\chi(i\omega)\exp(i\omega t)] = B\exp(i\omega t). \tag{9}$$

Учитывая сверхточный характер оператора $(D^1 + \Omega_0)^{\nu}$ и предполагая, что возмущение $B\exp(i\omega t)$ адиабатически включается в момент времени $t \to -\infty$, найдем выражение для комплексной восприимчивости

$$\chi(i\omega) = \frac{\chi_0}{(1 + (i\omega/\Omega_0))^{\nu}}. \tag{10}$$

При вычислении $\chi(i\omega)$ нами был использован тот факт, что при адиабатическом включении взаимодействия в уравнениях (8) дробные производные D^{ν} заменяются на $D^{\nu}_{-\infty}$ и что

$$D^{\nu}_{-\infty}[\exp(t)] = (i\omega)^{\nu}\exp(i\omega t),$$

где

$$D^{\nu}_{-\infty}[f(t)] = (1/\Gamma(1-\nu)) \frac{d}{dt} \int\limits_{-\infty}^t (t-\tau)^{-\nu} f(\tau) d\tau.$$

Легко видеть, что это выражение (10) совпадает с эмпирической формулой (2), описывающей в частотной области релаксацию типа Коула–Девидсона.

3. Решение обобщенного уравнения релаксации

Решение уравнения (8b) или аналогичного ему (8a) может быть получено с помощью преобразования Лапласа.

Действительно, если определять лаплас-образ $F(p)$ функции $f(t)$ как

$$F(p) = \int\limits_0^{\infty} f(t)\exp(-pt) dt,$$

то, применяя преобразование Лапласа к уравнению (8a) и пользуясь свойствами этого преобразования [12], можно получить выражение для лаплас-образа функции $f(t)$

$$F(p) = \frac{C}{(p + \Omega_0)^{\nu}}. \tag{11}$$

Здесь C — константа, определяемая начальными условиями.

Оригинал функции $F(p)$ равен

$$f(t) = C\frac{r^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}\exp(-\Omega_0 t). \tag{12}$$

Это функция является решением уравнения, описывающего самоподобный процесс релаксации.

Функция $f(t)$ при $t \to 0$ стремится к бесконечности пропорционально $t^{\nu-1}$. Причиной такого, не имеющего физического смысла, поведения является то, что при выводе уравнения релаксации (8a), (8b) мы предположили, что самоподобие моментов времени, когда существует взаимодействие между внешним полем и релаксирующей системой, имеет место во всем интервале времен от нуля до бесконечности. Тогда как в реальных физических системах всегда существуют нижний и верхний пределы самоподобия, определяемые, например, частотой $1/\tau$ взаимодействия релаксирующей системы с "термостатом" и временем жизни возбуждения T соответственно. Поэтому, говорить о применимости формулы (12) можно лишь на временах бо́льших нижнего предела самоподобия ($t > \tau$).

Как видно из сказанного выше, для того чтобы описывать неэкспоненциальную релаксацию, не обязательно использовать концепцию РВР, упоминавшуюся в начале статьи. В качестве альтернативы нами выдвигается концепция самоподобного процесса релаксации. Основное отличие этого процесса от обычного процесса релаксации состоит в предположении, что взаимодействие с внешним полем, вызывающим релаксацию, носит прерывистый характер. Причем моменты времени, когда это взаимодействие существует, распределены по некоторому самоподобному (фрактальному) множеству.

Одной из возможных физических моделей такого процесса можно считать модифицированную модель релаксатора Фрелиха, когда система релаксирует только в моменты времени, совпадающие с точками некоторого фрактального множества и в эти моменты времени зависимость потенциальной энергии взаимодействия U отдельного диэлектрического диполя от угла поворота φ имеет вид, приведенный на рисунке, *a, b*. А в остальные моменты времени в результате экранировки внешнего поля локальными полями внутри диэлектрика зависимость U от φ имеет вид, приведенный на рисунке, *a*. Заметим, что подобная модель динамического релаксатора Фрелиха может быть применима не только тогда, когда изменение суммарного дипольного момента диэлектрика обусловлено поворотами элементарных диполей, но и тогда, когда потенциальная энергия U зависит от смещения r ионов кристаллической решетки [1,5] (см. рисунок).

Возможно, что такие процесы могут наблюдаться в сегнетоэлектриках, для которых известно, что к ним применима модель глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия [1], а также имеются экспериментальные данные, подтверждающие наличие в них процессов неэкспоненциальной релаксации [1,6,7]. Также возможно, что такие процессы существуют при релаксации в жидких и пластических кристаллах.

Следует отметить, что при усреднении уравнения (5) во времени методом, предложенным в [8], мы предполагали, что фрактальное множество, по которому осуществляется усреднение, является статистическим фракталом; другими словами, свойство самоподобия проявляется у такого объекта только для статистически средних характеристик. Таковы все реально существующие фрактальные структуры: периметры береговых линий, форма облаков, поверхности разломов, адсорбционные кластеры и т.п. (см., например, [13]).

Тогда изменение во времени физической величины f описывает уравнение (8a) (или (8b)), решением которого является функция $f(t)$, определяемая уравнением (12).

Таким образом, на вопросы, сформулированные в начале статьи, можно дать следующие ответы.

1) Комплексная восприимчивость, описываемая эмпирической формулой Коула–Девидсона, может наблюдаться в системах, к которым приложима модель обобщенного процесса релаксации, например, в таких веществах, для которых известно, что, с одной стороны, к ним применима модель релаксатора Фрелиха, а с другой стороны, в них наблюдаются процессы неэкспоненциальной релаксации. Возможно, что такие процессы существуют в сегнетоэлектриках, кристаллах с ионной проводимостью, а также в жидких и пластических кристаллах.

2) Функция релаксации таких систем является решением уравнения (8a) (или (8b)) и имеет вид (12).

3) Параметр ν имеет смысл фрактальной размерности множества, на котором статистически распределены моменты времени, ответственные за взаимодействие между элементарной составляющей физической системы и внешним полем.

Приложение

Прежде чем доказывать операторное соотношение, о котором говорится в основном тексте статьи, сделаем два замечания.

Во-первых, вспомним известное операторное тождество

$$\exp(-\hat{B})\hat{A}\exp(\hat{B}) = \frac{\hat{A}}{\Gamma(1)} + \frac{\left[\hat{A},\hat{B}\right]}{\Gamma(2)}$$
$$+\frac{\left[[\hat{A},\hat{B}],\hat{B}\right]}{\Gamma(3)} + \ldots + \frac{\left[\ldots[\hat{A},\hat{B}],\ldots\hat{B}\right]}{\Gamma(n+1)} + \ldots . \quad (\Pi 1)$$

Здесь квадратные скобки означают коммутатор операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$.

Во-вторых, вычислим коммутатор $[D^\alpha, \Omega u D^{1-\varepsilon}]$

$$\left[D^\alpha, \Omega u D^{1-\varepsilon}\right]$$
$$= \Omega \sum_{n=0}^{\infty} D^n[u] \binom{\alpha}{n} D^{\alpha+1-\varepsilon-n} - \Omega u D^{\alpha+1-\varepsilon}$$
$$= \Omega u D^{\alpha+1-\varepsilon} + \alpha\Omega D^{\alpha-\varepsilon} - \Omega u D^{\alpha+1-\varepsilon} = \alpha\Omega D^{\alpha-\varepsilon}. \quad (\Pi 2)$$

Здесь $\binom{\alpha}{n}$ — биномиальные коэффициенты. При вычислении этого коммутатора и далее мы предполагали, что $0 < \varepsilon \le 1$, $\alpha \le \varepsilon$.

Рассмотрим теперь $\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon}) D^\alpha \exp(\Omega u D^{1-\varepsilon})$. В соответствии с (П1)

$$\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon}) D^\alpha \exp(\Omega u D^{1-\varepsilon}) = \frac{D^\alpha}{\Gamma(1)} + \frac{\left[D^\alpha, \Omega u D^{1-\varepsilon}\right]}{\Gamma(2)} + \frac{\left[[D^\alpha, \Omega u D^{1-\varepsilon}], \Omega u D^{1-\varepsilon}\right]}{\Gamma(3)} + \dots . \tag{П3}$$

Используя (П2), легко получить

$$\left[[D^\alpha, \Omega u D^{1-\varepsilon}], \Omega u D^{1-\varepsilon}\right] = \Omega^2 \alpha(\alpha - \varepsilon) D^{\alpha - 2\varepsilon}. \tag{П4}$$

Поэтому

$$\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon}) D^\alpha \exp(\Omega u D^{1-\varepsilon}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Omega^n \alpha(\alpha-\varepsilon)\dots(\alpha-(n-1)\varepsilon)}{\Gamma(n+1)} D^{\alpha - n\varepsilon}. \tag{П5}$$

Рассмотрено отдельно

$$\frac{\Omega^n \alpha(\alpha-\varepsilon)\dots(\alpha-(n-1)\varepsilon)}{\Gamma(n+1)} = \frac{(-1)^n \Omega^n \varepsilon^n}{\Gamma(n+1)} \left(-\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)\left(-\frac{\alpha}{\varepsilon}+1\right)\left(-\frac{\alpha}{\varepsilon}+n-1\right) = \frac{(-1)^n \Omega^n \varepsilon^n \Gamma\left(-\frac{\alpha}{\varepsilon}+n\right)}{\Gamma(n+1)\Gamma(-\alpha/\varepsilon)} = (\Omega\varepsilon)^n \binom{\alpha}{n}. \tag{П6}$$

Подставляя (П6) в (П5), получим

$$\exp(-\Omega u D^{1-\varepsilon}) D^\alpha \exp(\Omega u D^{1-\varepsilon}) = \sum_{n=0}^{\infty} (\Omega\varepsilon)^n \binom{\alpha/\varepsilon}{n} D^{\alpha - n\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} (\Omega\varepsilon)^n \binom{\alpha/\varepsilon}{n} [D^\varepsilon]^{\alpha/\varepsilon - n} = (D^\varepsilon + \Omega)^{\alpha/\varepsilon}, \qquad 0 < \varepsilon \le 1, \alpha \le \varepsilon, \tag{П7}$$

что и требовалось доказать.

Список литературы

[1] A.K. Jonsher. Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dieletric Press, London (1983). 380 p.
[2] R.R. Nigmatullin, V.A. Goncharov, Ya.E. Ryabov. Extended abstract of the XXVII congress Ampere. Kazan (1994). P. 251.
[3] H. Fröhlich. Theory of Dielectrics. Clarendon Press, Oxford (1958).
[4] A.K. Jonsher. J. Mater. Sci. **16**, 2037 (1981).
[5] А.Н. Губкин. Изв. вузов. Физика. **1**, *200*, 56 (1979).
[6] P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. Fast Ion Transport in Solids. Elsevier, N.Holland (1979).
[7] M. Pollak, T.H. Geballe. Phys. Rev. **122**, *3*, 1745 (1961).
[8] Р.Р. Нигматуллин. ТМФ **90**, *3*, 354 (1992).
[9] K. Oldham, J. Spanier. The Fractional Calculus. Academic Press, N.Y.–London (1974). 243 p.
[10] K. Miller, B. Ross. An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations. Jon Wiley inc, N.Y. (1993). 336 p.
[11] С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск (1987). 688 с.
[12] М.А. Лавреньтьев, Б.В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. М. (1965). 716 с.
[13] Е. Федер. Фракталы. М. (1991). 260 с.