

Relaxation process with linear response theory

M. Yamamoto

April 21, 2008

この文章は、小出昭一郎「物理現象のフーリエ解析」をベースとしています。

1 外力と応答: force and response

ある入力に対して出力を示す系があり、入力が n 倍になれば出力も n 倍になる線形系であるとする。系を平衡からずらす入力（外力）を $f(t)$ とし、その時の平衡からの出力のずれを応答 $r(t)$ とする。 t は時間である。Fig.1 に示すように、 $t < t_0$ で外力 $f(t) = 1$ に対して、応答 $r(t) = \chi(0)$ であり、 $t = t_0$ で外力はゼロになるとする。

$$f(t) = 1 - \theta(t - t_0), \quad \theta(t - t_0) = 0 \text{ for } t - t_0 < 0, \quad \theta(t - t_0) = 1 \text{ for } t - t_0 > 0 \quad (1)$$

$t = t_0$ で応答は、瞬間的に $\chi(0)$ から $\chi(0) - \chi^\infty$ に応答し、その後遅い応答 $\Phi(t - t_0)$ していく。この関数 Φ を緩和関数 **relaxation function** とよぶ。外力が step function なのでステップの応答である。

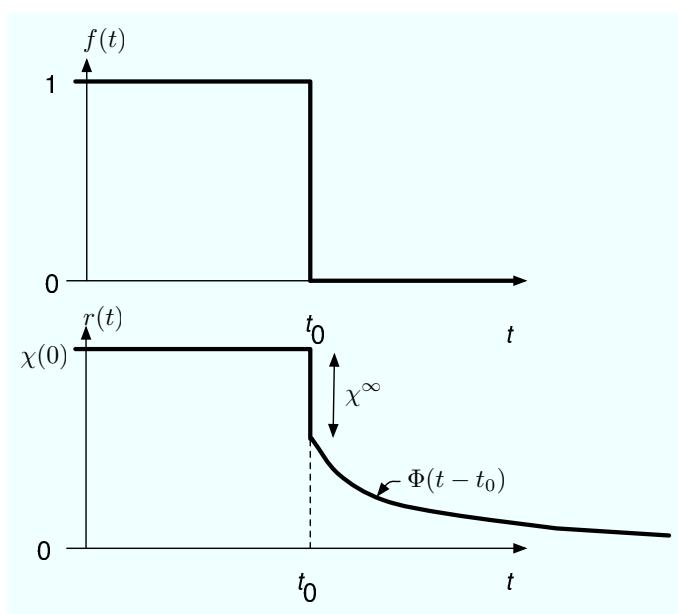


Figure 1: force and response in a relaxation process

今、2つの外力の重ね合わせを考える。系は線形なので全応答も各応答の重ね合わせになる。Fig.2 に示すように、外力として $f_0[\theta(t - t_0) - 1]$ と $f_0[1 - \theta(t - t_0 - \Delta t)]$ の重ね合わせを考えると、

$$f(t) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ f_0, & t_0 < t < t_0 + \Delta t \\ 0, & t_0 + \Delta t < t \end{cases} \quad (2)$$

となる。応答は、

$$r(t) = \begin{cases} -f_0\chi(0) + f_0\chi(0) = 0, & t < t_0 \\ -f_0\Phi(t - t_0) + f_0\chi(0), & t_0 < t < t_0 + \Delta t \\ -f_0\Phi(t - t_0) + f_0\Phi(t - t_0 - \Delta t), & t_0 + \Delta t < t \end{cases} \quad (3)$$

となる。 $f_0\Delta t = 1$ として、 $\Delta t \rightarrow 0$ とする。

$$f(t) \rightarrow \delta(t - t_0) \quad (4)$$

$$-f_0\Phi(t - t_0) + f_0\chi(0) \simeq -f_0[\chi(0) - \chi^\infty] + f_0\chi(0) = f_0\chi^\infty \quad (5)$$

$$-f_0\Phi(t - t_0) + f_0\Phi(t - t_0 - \Delta t) \simeq -f_0\Phi(t - t_0) + f_0[\Phi(t - t_0) - \Phi'(t - t_0)\Delta t] = -\Phi'(t - t_0) \quad (6)$$

2 番目の式は、 $t_0 < t < t_0 + \Delta t$ で積分すると $f_0\Delta t\chi^\infty = \chi^\infty$ となる。 $-\Phi' = \phi$ とおけば

$$r(t) = \chi^\infty\delta(t - t_0) + \phi(t - t_0) \quad (7)$$

$$\phi(t) = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (8)$$

ここで、緩和関数の微分 ϕ は応答関数 **response function** といい、デルタ関数 $\delta(t - t_0)$ は、 $t - t_0 = 0$ 以外ではゼロであり、以下の性質をもつ

$$\int dx\delta(x - a) = 1 \quad (9)$$

$$\int dx f(x)\delta(x - a) = f(a) \quad (10)$$

この場合、外力がパルス（デルタ関数）であるのでパルス応答に対応する。

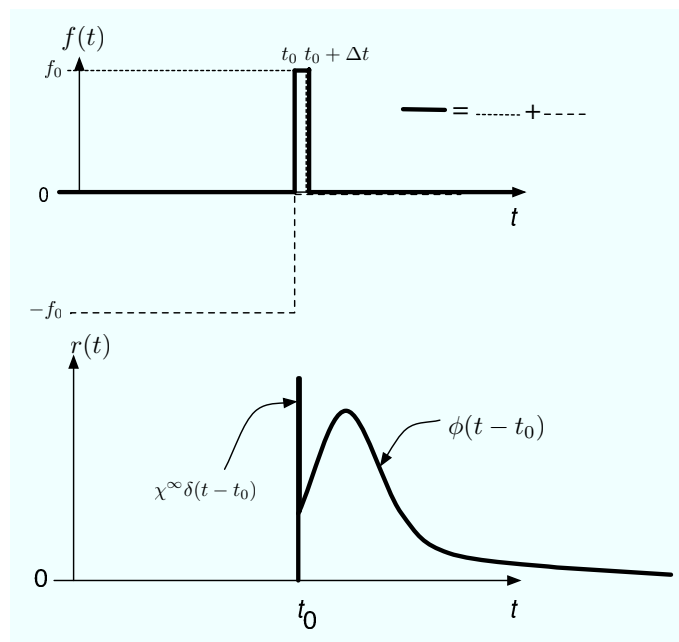


Figure 2: response from a delta function type force

1.1 緩和関数，応答関数の例

最も簡単な緩和関数の例として指数関数的に緩和していく現象がよく観測される。

$$\Phi(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ (\chi(0) - \chi^\infty)e^{-(t-t_0)/\tau}, & t > t_0 \end{cases} \quad (11)$$

その微分である応答関数も指数関数になる

$$\phi(t - t_0) = -\frac{d\Phi(t - t_0)}{dt} = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} e^{-(t-t_0)/\tau}, & t > t_0 \end{cases} \quad (12)$$

2 複素アドミタンス

いま, Fig.3 に示すように一般の外力 $f(t)$ を $f(t')\delta(t-t')$ パルス力の重ね合わせで考える。デルタ関数を使って

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t')\delta(t-t') \quad (13)$$

と書く。 $f(t')$ のパルスに対する応答は、 $f(t')\chi^{\infty}\delta(t-t') + f(t')\phi(t-t')$ となりその重ねあわせにより、

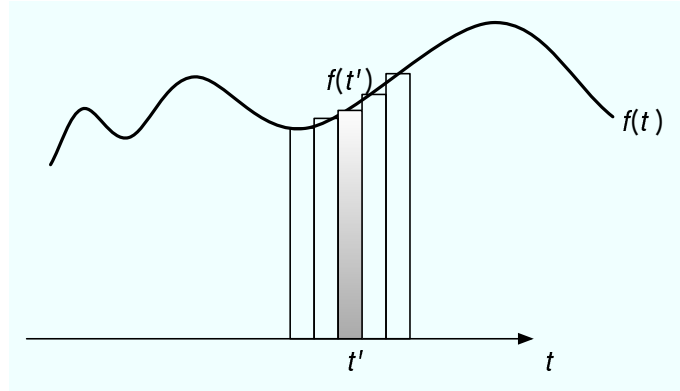


Figure 3: force in the form of the superposition of delta function

$$r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' [f(t')\chi^{\infty}\delta(t-t') + f(t')\phi(t-t')] \quad (14)$$

$$= \chi^{\infty}f(t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t')\phi(t-t') \quad (15)$$

$$= \chi^{\infty}f(t) + \int_{-\infty}^t dt' f(t')\phi(t-t') \quad (16)$$

最後の式で $t-t' < 0, t' > t$ では、 $\phi(t-t') = 0$ を用いた。

2.1 Convolution:たたみこみ

たとえば, ある時間で外力 $f(t)$ が系に働いた場合, 瞬間的な応答と遅れてくる応答が得られる場合が多い。 $r(t)$ を外力がない場合からの応答のずれとすると

$$r(t) = \chi^{\infty}f(t) + \int_{-\infty}^t \phi(t-t')f(t')dt' \quad (17)$$

ここで, χ^{∞} は瞬間的な応答への比例定数で, $\phi(t-t')$ は, t' の時間に働いた外力が t 応答にどの程度寄与する応答関数である。 $t > t'$ の時のみ意味を持つので, $\phi(t-t') = 0, t-t' < 0$ としてよい。このようにおけば積分範囲を拡張して

$$r(t) = \chi^{\infty}f(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')dt' \quad (18)$$

とかける。この式全体をフーリエ変換して, 角振動数 ω 空間にもっていくと,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r(t)e^{i\omega t}dt = \chi^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{i\omega t}dt + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')dt'e^{i\omega t}dt \quad (19)$$

$$r(\omega) = \chi^{\infty}f(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')e^{i\omega(t-t')}e^{i\omega t'}dt'dt \quad (20)$$

第2項の二重積分では, 積分範囲がどちらも $-\infty$ から $+\infty$ なので, $T = t-t'$ の積分と t' の積分を独立におこなってよい。すなわち,

$$r(\omega) = \chi^{\infty}f(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(T)e^{i\omega T}dT \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')e^{i\omega t'}dt' \quad (21)$$

$$= \chi^{\infty}f(\omega) + \phi(\omega)f(\omega) \quad (22)$$

$\chi(\omega) = \chi^\infty + \phi(\omega)$ と定義すれば

$$r(\omega) = \chi(\omega)f(\omega) \quad (23)$$

となる。特に、以下の積分をたたみ込み (convolution) といい

$$\phi(t) * f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')dt' \quad (24)$$

のように定義する。上の関係から $\phi(t) * f(t)$ のフーリエ変換はそれぞれのフーリエ変換の積 $\phi(\omega)f(\omega)$ になる。

2.2 複素アドミッタンス

$\chi(\omega)$ は、複素アドミッタンスとよばれ

$$\chi(\omega) = \chi^\infty + \phi(\omega) \quad (25)$$

$$= \chi^\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t)e^{i\omega t} dt \quad (26)$$

$$= \chi^\infty + \int_0^{+\infty} \phi(t)e^{i\omega t} dt \quad (27)$$

で定義される。また、 $r(\omega)$ の逆フーリエ変換により $r(t)$ は

$$r(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} r(\omega)e^{-i\omega t} d\omega \quad (28)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega)f(\omega)e^{-i\omega t} d\omega \quad (29)$$

複素アドミッタンス $\chi(\omega)$ と外力のフーリエ変換 $f(\omega)$ の積の逆フーリエ変換より求められる。

2.3 例：RC 直列回路

Fig.4 に示す RC 直列回路を考える。抵抗 R では、その電圧降下は電流に比例し

$$V = RI \quad (30)$$

となる。キャパシタンスでは、2つの金属電極間に誘電体 (比誘電率 ϵ , 厚さ d m, 面積 S m²) があり電荷は誘電体中は透過しないが、金属電極表面に $\pm Q$ の表面電荷が生じる。誘電体中のに真電荷はないので、電磁気学の接続の式により電位勾配および電位差は

$$\epsilon_0\epsilon \frac{dV}{dz} = \frac{Q}{S} \quad (31)$$

$$\epsilon_0\epsilon V = \frac{d}{S} Q \quad (32)$$

$$Q = CV, \quad C \equiv \epsilon_0\epsilon \frac{S}{d} \quad (33)$$

電荷 Q の時間変化が電流 I になるので、キャパシタンス C を定数であるとする

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt}, \quad V = \frac{1}{C} \int dt I \quad (34)$$

となる。電圧 $V(t)$ (外力) を RC 直列回路に印加した場合の電流 $I(t)$ (応答) は、

$$V(t) = RI(t) + \frac{1}{C} \int dt I(t) \quad (35)$$

両辺を時間で微分すると

$$\frac{dV(t)}{dt} = R \frac{dI(t)}{dt} + \frac{1}{C} I(t) \quad (36)$$

上式をフーリエ変換すると

$$(fg)' = f'g + fg', \quad \int f'g = fg - \int fg' \quad (37)$$

$$\int dt \frac{dV}{dt} e^{i\omega t} = -i\omega \int dt V e^{i\omega t} = -i\omega V(\omega) \quad (38)$$

$$-i\omega V(\omega) = -i\omega RI(\omega) + \frac{1}{C} I(\omega) \quad (39)$$

$$I(\omega) = \frac{-i\omega}{-i\omega R + 1/C} V(\omega) = \frac{1}{R + i/(\omega C)} V(\omega) \quad (40)$$

今、応答としての電流と外力としての電圧の関係より、複素アドミッタンスは

$$\chi(\omega) = \frac{1}{R + i/(\omega C)} = \frac{-i\omega C}{1 - i\omega RC} \quad (41)$$

となる。また、周波数零および無限大の極限で

$$\chi(0) = 0 \quad (42)$$

$$\chi^\infty = \chi(\infty) = \frac{-i\omega C}{-i\omega RC} = \frac{1}{R} \quad (43)$$

複素アドミッタンスの逆数が、複素インピーダンス Z となる。

$$Z(\omega) = [\chi(\omega)]^{-1} = R + \frac{i}{\omega C} \quad (44)$$

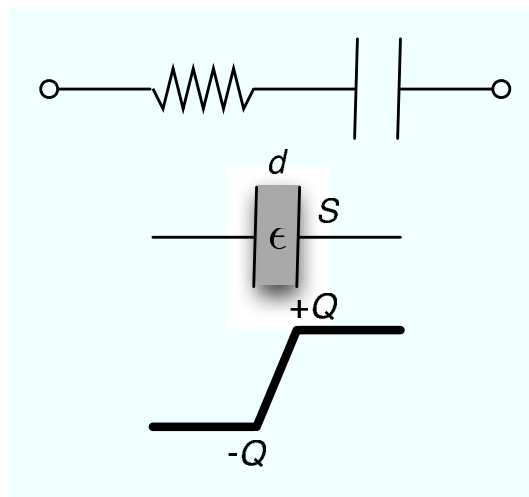


Figure 4: sequential RC circuit

3 Kramers-Kronig relation

複素アドミッタンスの実数部と虚数部は

$$\chi(\omega) \equiv \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (45)$$

$$\chi'(\omega) \equiv \text{Re}\chi(\omega) = \chi^\infty + \int_0^\infty dt \phi(t) \cos \omega t \quad (46)$$

$$\chi''(\omega) \equiv \text{Im}\chi(\omega) = \int_0^\infty dt \phi(t) \sin \omega t \quad (47)$$

$$(48)$$

となるが、同じ $\phi(t)$ から求められるので、お互い独立ではなく関係がある。

今、外力が $f_0 e^{-i\omega_0 t}$ とすると、応答の実数部は

$$f(\omega) = \int dt f_0 e^{i(\omega - \omega_0)t} = 2\pi f_0 \delta(\omega - \omega_0) \quad (49)$$

$$r(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega) f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = f_0 \chi(\omega_0) e^{-i\omega_0 t} \quad (50)$$

$$\text{Re}[r(t)] = f_0 [\chi'(\omega_0) \cos \omega_0 t + \chi''(\omega_0) \sin \omega_0 t] \quad (51)$$

となり、外力と同じ位相での応答の振幅が $\chi'(\omega_0)$ 、 $\pi/2$ だけ位相がずれた応答の振幅が $\chi''(\omega_0)$ となる。

以下は、久保亮五「統計物理学」(岩波、現代物理学の基礎) 第二版 pp320-322 の受け売りである。今、実数 ω を複素数 z に拡大し、 $\Xi(z)$ を以下の様に定義する。

$$\Xi(z) = \int_0^{\infty} dt \phi(t) e^{izt} \quad (52)$$

この関数は、 $\text{Im}z > 0$ で解析的で、かつ

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} \Xi(z) = 0 \quad (53)$$

である。(とする。) 複素平面の上側から実軸に近づく時の極限值が複素アドミッタンスであり、

$$\chi(\omega) - \chi^\infty = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \Xi(\omega + i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_0^{\infty} dt \phi(t) e^{i\omega t - \epsilon t} \quad (54)$$

Cauchy の積分公式によれば、 $\Xi(x)$ が解析的な領域で任意の閉じた積分路 Γ で、

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} dz' \frac{\Xi(z')}{z' - z} = \begin{cases} \Xi(z) & (z \text{ is inside of } \Gamma) \\ 0 & (z \text{ is outside of } \Gamma) \end{cases} \quad (55)$$

積分路 Γ を、実軸上の $-\infty$ から $+\infty$ に行く経路と、複素平面の上円弧上を $|z| = \infty$ で $+\infty$ から $-\infty$ に戻る経路を考える。 $\lim_{|z| \rightarrow \infty} \Xi(z) = 0$ なので、

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\chi(\omega) - \chi^\infty}{\omega - z} = \begin{cases} \Xi(z) & (\text{Im}z > 0) \\ 0 & (\text{Im}z < 0) \end{cases} \quad (56)$$

$\text{Im}z > 0$ なら $\text{Im}z^* < 0$ なので、ゼロの寄与の分を加減してもよい、

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\chi(\omega) - \chi^\infty] \left(\frac{1}{\omega - z} \pm \frac{1}{\omega - z^*} \right), \quad (\text{Im}z > 0) \quad (57)$$

$$\text{Re} \frac{1}{\omega - z} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega - z} + \frac{1}{\omega - z^*} \right) \quad (58)$$

$$\text{Im} \frac{1}{\omega - z} = \frac{1}{2i} \left(\frac{1}{\omega - z} - \frac{1}{\omega - z^*} \right) \quad (59)$$

以上より、

$$\Xi(z) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\chi(\omega) - \chi^\infty] \text{Re} \left(\frac{1}{\omega - z} \right), \quad (\text{Im}z > 0) \quad (60)$$

$$\Xi(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\chi(\omega) - \chi^\infty] \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - z} \right), \quad (\text{Im}z > 0) \quad (61)$$

上の式の実数部と下の式の虚数部を足し合わせると

$$\begin{aligned} \text{Re}\Xi(z) + i\text{Im}\Xi(z) &= \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega i \chi''(\omega) \text{Re} \left(\frac{1}{\omega - z} \right) + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega i \chi''(\omega) \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - z} \right) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \chi''(\omega) \frac{1}{\omega - z}, \quad (\text{Im}z > 0) \end{aligned} \quad (62)$$

また，上の式の虚数部と下の式の実数部を足し合わせると

$$\begin{aligned} i\text{Im}\Xi(z) + \text{Re}\Xi(z) &= \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\chi'(\omega) - \chi^\infty] \text{Re} \left(\frac{1}{\omega - z} \right) + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [\chi'(\omega) - \chi^\infty] \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - z} \right) \\ &= -\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\chi'(\omega) - \chi^\infty}{\omega - z}, \quad (\text{Im}z > 0) \end{aligned} \quad (63)$$

$z = \omega + i\epsilon$ で $\epsilon \rightarrow +0$ の極限をとると，

$$\begin{aligned} \chi(\omega) - \chi^\infty &= \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \Xi(\omega + i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \chi''(\omega') \frac{1}{\omega' - \omega - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \chi''(\omega') \left[\text{P} \frac{1}{\omega' - \omega} + i\pi\delta(\omega' - \omega) \right] = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} + i\chi''(\omega) \\ \chi'(\omega) - \chi^\infty &= \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \chi(\omega) - \chi^\infty &= \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \Xi(\omega + i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{-i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega') - \chi^\infty}{\omega' - \omega - i\epsilon} \\ &= \frac{-i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' [\chi'(\omega') - \chi^\infty] \left[\text{P} \frac{1}{\omega' - \omega} + i\pi\delta(\omega' - \omega) \right] \\ &= \frac{-i}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega') - \chi^\infty}{\omega' - \omega} - \frac{i}{\pi} i\pi [\chi'(\omega) - \chi^\infty] \\ i\chi''(\omega) &= \frac{-i}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega') - \chi^\infty}{\omega' - \omega} \\ \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi'(\omega') - \chi^\infty}{\omega' - \omega} \end{aligned} \quad (65)$$

複素アドミッタンスの実数部と虚数部が Hilbert 変換で関係づけられる。この関係を Kramers-Kronig の関係式と呼ばれている。

4 応答関数，複素アドミッタンスの例

4.1 指数関数形:Debye 型緩和現象

Sec. 1.1 で示したように指数関数形の緩和関数を考える。 $t_0 = 0$ とすると，

$$\Phi(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ (\chi(0) - \chi^\infty)e^{-t/\tau}, & t > 0 \end{cases} \quad (66)$$

$$\phi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} e^{-t/\tau}, & t > 0 \end{cases} \quad (67)$$

複素アドミッタンスは，

$$\chi(\omega) - \chi^\infty = \int_0^\infty \phi(t)e^{i\omega t} dt = \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} \int_0^\infty dt e^{(i\omega - 1/\tau)t} \quad (68)$$

$$= \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} \left[\frac{e^{(i\omega - 1/\tau)t}}{i\omega - 1/\tau} \right]_0^\infty = \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} \frac{-1}{i\omega - 1/\tau} = \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{\tau} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \quad (69)$$

$$= \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (70)$$

となる。

$\chi(0) = 0, \chi^\infty = \chi(\infty) = 1/R, \tau = RC$ とすれば，RC 直列回路 (2.3 参照) の複素アドミッタンスと同じになる。

$$\chi(\omega) = \frac{1}{R} + \frac{0 - 1/R}{1 - i\omega RC} \quad (71)$$

$$= \frac{1/R - i\omega RC/R - 1/R}{1 - i\omega RC} = \frac{-i\omega C}{1 - i\omega RC} \quad (72)$$

複素アドミッタンスの実数部と虚数部は

$$\frac{\chi(\omega) - \chi^\infty}{\chi(0) - \chi^\infty} = \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (73)$$

$$\chi'(\omega) - \chi^\infty = [\chi(0) - \chi^\infty] \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (74)$$

$$\chi''(\omega) = [\chi(0) - \chi^\infty] \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (75)$$

となる。 $[\chi'(\omega) - \chi^\infty]/[\chi(0) - \chi^\infty]$ を x 軸に, $\chi''(\omega)/[\chi(0) - \chi^\infty]$ を y 軸に $\omega\tau$ を z 軸に 3 次元プロットしてみると, またその $x - y$ 平面への投影 (Cole-Cole plot) は, 以下のようなになる。

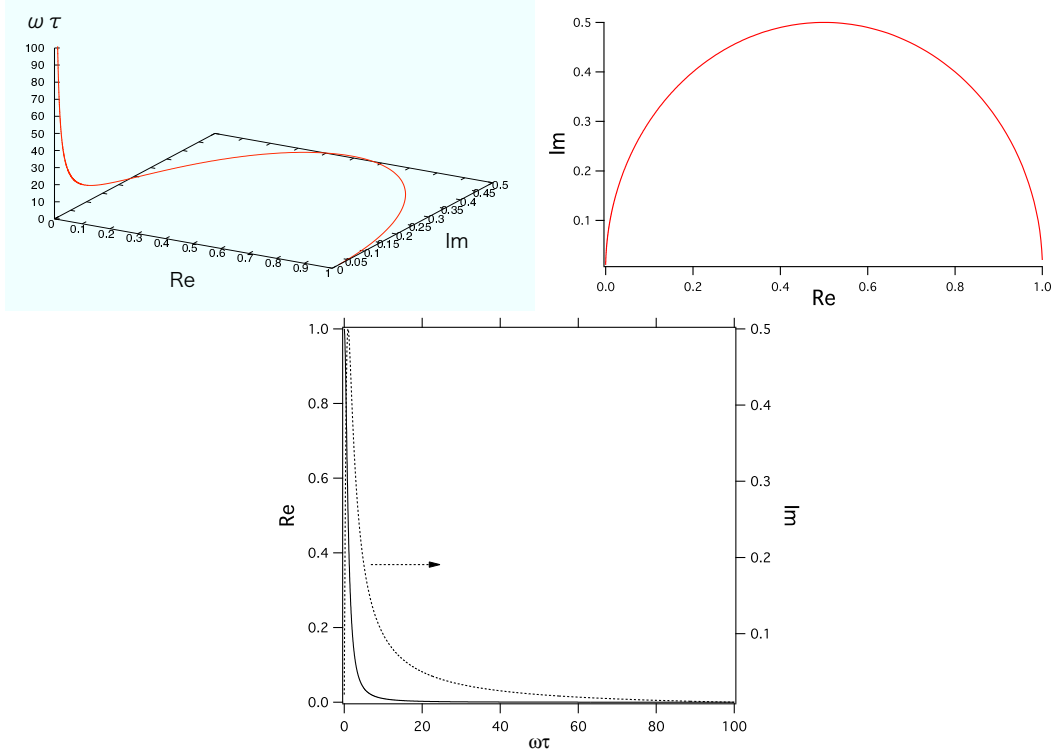


Figure 5: Cole-Cole plot of Debye relaxation

練習問題 1: 緩和関数が 2 つの指数関数形の和で表されるとき, 複素アドミッタンスはどのように表されるか? また, 複素インピーダンスを求めその場合の等価回路 (2.3 参照) はどのようにあらわされるか示せ?: ヒント RC 並列回路

練習問題 2: 緩和関数が分布をもつ指数関数形の和で表されるとき, $\Psi(t) = [\chi(0) - \chi^\infty] \int_0^\infty d\tau g(\tau) e^{-t/\tau}$ 複素アドミッタンスはどのように表されるか? $g(\tau)$ がある特別な分布を持つときは, 複素インピーダンスは, いわゆる CPE (Constant Phase Element, "Impedance Spectroscopy", JR Macdonald, ed., John Wiley, 1987) となるが, その物理的な意味付けは分子論的な考察が必要であろう。

4.2 振動しながら指数関数的に減衰していく場合: Van Vleck-Weisskopf-Fröhlich 型共鳴吸収

緩和関数が振動しながら指数関数的に減衰していく場合,

$$\Phi(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ (\chi(0) - \chi^\infty) e^{-t/\tau} \cos \omega_0 t, & t > 0 \end{cases} \quad (76)$$

その微分である応答関数は

$$\phi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ (\chi(0) - \chi^\infty) e^{-t/\tau} \left(\frac{\cos \omega_0 t}{\tau} + \omega_0 \sin \omega_0 t \right), & t > 0 \end{cases} \quad (77)$$

となる。

$$\begin{aligned}\phi(t) &= (\chi(0) - \chi^\infty)e^{-t/\tau} \left(\frac{e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}}{2\tau} + \omega_0 \frac{e^{i\omega_0 t} - e^{-i\omega_0 t}}{2i} \right) \\ &= (\chi(0) - \chi^\infty) \left[\frac{1}{2\tau} (e^{(i\omega_0 - 1/\tau)t} + e^{(-i\omega_0 - 1/\tau)t}) - i \frac{\omega_0}{2} (e^{(i\omega_0 - 1/\tau)t} - e^{(-i\omega_0 - 1/\tau)t}) \right] \quad (78)\end{aligned}$$

$$= (\chi(0) - \chi^\infty) \left[\left(\frac{1}{2\tau} - i \frac{\omega_0}{2} \right) e^{(i\omega_0 - 1/\tau)t} + \left(\frac{1}{2\tau} + i \frac{\omega_0}{2} \right) e^{(-i\omega_0 - 1/\tau)t} \right] \quad (79)$$

複素アドミッタンスは、

$$\chi(\omega) - \chi^\infty = \int_0^\infty \phi(t) e^{i\omega t} dt \quad (80)$$

$$= \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{2} \left[\frac{1 - i\omega_0\tau}{1 - i(\omega + \omega_0)\tau} + \frac{1 + i\omega_0\tau}{1 - i(\omega - \omega_0)\tau} \right] \quad (81)$$

$$= \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{2} \left[\frac{(1 - i\omega_0\tau)(1 + i(\omega + \omega_0)\tau)}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{(1 + i\omega_0\tau)(1 + i(\omega - \omega_0)\tau)}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right]$$

$$= \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{2} \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)\tau^2 + i\omega\tau}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)\tau^2 + i\omega\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right] \quad (82)$$

$$\chi'(\omega) - \chi^\infty = \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{2} \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)\tau^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)\tau^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right] \quad (83)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi(0) - \chi^\infty}{2} \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau^2} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau^2} \right] \quad (84)$$

例えば、 $\omega_0\tau = 5$ の時、 $[\chi'(\omega) - \chi^\infty]/[\chi(0) - \chi^\infty]$ を x 軸に、 $\chi''(\omega)/[\chi(0) - \chi^\infty]$ を y 軸に $\omega\tau$ を z 軸に 3次元プロットしてみると、またその $x - y$ 平面への投影 (Cole-Cole plot) は、以下のようなになる。Re vs $\omega\tau$, Im vs $\omega\tau$ プロットにおいて、 $\omega_0\tau = 5$ に、いわゆる共鳴吸収ピークが現れる。

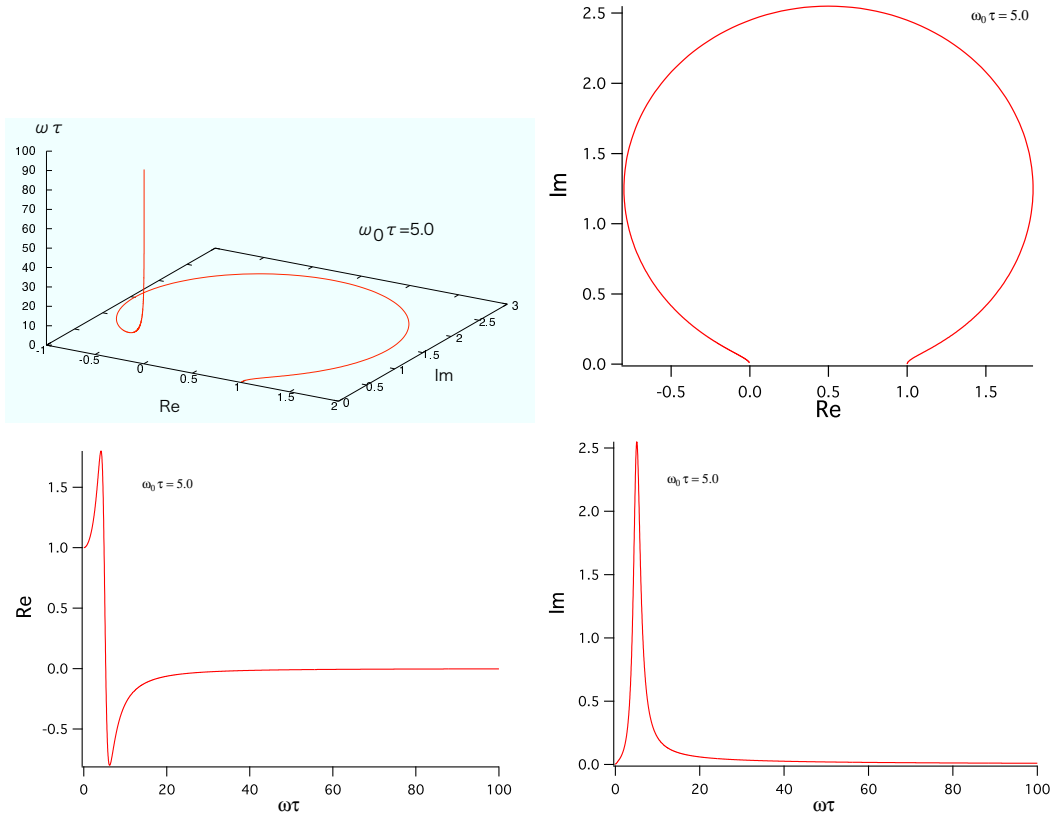


Figure 6: Cole-Cole plot of VWF relaxation

5 Appendix

5.1 delta function のフーリエ変換

ここで,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(x'-x)} &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L dk e^{-ik(x'-x)} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{-i(x'-x)} [e^{-iL(x'-x)} - e^{iL(x'-x)}] \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2 \sin[L(x'-x)]}{(x'-x)} = C \delta(x'-x) \end{aligned}$$

最後の式の C を決めよう。その前に, $X = x' - x$ として $2 \sin(LX)/X$ の関数の形をみると

$$\lim_{X \rightarrow 0} \frac{2 \sin(LX)}{X} = 2L, \quad \frac{2 \sin(LX)}{X} = 0 \quad \text{at } X = \pm \frac{\pi}{L}$$

となる。従って, $L \rightarrow \infty$ で, ピーク値は無限大に発散し, ピーク幅は無限小に小さくなる。(Fig.3) C は, Fig.4 に示した複素平面での経路積分より求めることができる。 $C = 2\pi$ となる。

$$\begin{aligned} C \int_{-\infty}^{\infty} dX \delta(X) &= C = \int_{-\infty}^{\infty} dX \frac{2 \sin(LX)}{X} \\ &= 2 \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{e^{iLz}}{z} = 2 \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dZ \frac{e^{iZ}}{Z}, \quad (Z = zL) \\ &= 2 \text{Im} i\pi = 2\pi \end{aligned}$$

デルタ関数の積分形は従って以下のように与えられる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(x'-x)} = 2\pi \delta(x'-x)$$

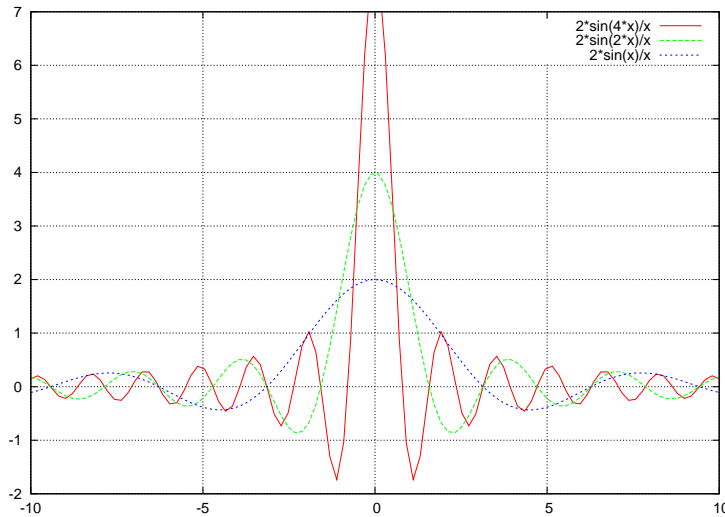


Figure 7: functional form of $2 \sin(LX)/X$

5.2 step function のフーリエ変換

ここでは, ついでに階段関数 (シータ関数, step function) のフーリエ変換も求めておこう。求め方は, 小出昭一郎「物理現象のフーリエ解析」(東京大学出版会) に従った。step function は以下の様に定義される。

$$\theta(x - x_0) = \begin{cases} 1, & x > x_0 \\ 0, & x < x_0 \end{cases} \quad (85)$$

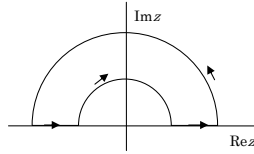


Figure 8: Contour to calculate $\int e^{iz}/z$

フーリエ変換された $\theta(k)$ は,

$$\theta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \theta(x - x_0) e^{-ikx} = \frac{1}{2\pi} \int_{x_0}^{+\infty} dx e^{-ikx} \quad (86)$$

上の式のままでは積分が求められないので, $x = +\infty$ でゼロになる減衰項 $e^{-\epsilon x}$ を乗じ, 後で ϵ をゼロの極限にもっていく方法をとる。

$$\theta(k) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{x_0}^{+\infty} dx e^{-i(k-i\epsilon)x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \left[\frac{e^{-i(k-i\epsilon)x}}{-i(k-i\epsilon)} \right]_{x_0}^{+\infty} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \frac{e^{-i(k-i\epsilon)x_0}}{i(k-i\epsilon)} \quad (87)$$

$$= \frac{-i}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{-i(k-i\epsilon)x_0}}{k-i\epsilon} \quad (88)$$

複素関数論のところで示したように,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = \text{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (89)$$

となる。ここで, P は積分に際してコーシーの主値をとること (0-と0+の極限を取って, 0での発散を回避せよ。) を意味する。step function のフーリエ変換は以下ようになる。

$$\theta(k) = \theta(k; x_0) = \frac{-i}{2\pi} \left[\text{P} \frac{1}{k} + i\pi\delta(k) \right] e^{-ikx_0} \quad (90)$$

ここで, $\theta(k)$ は x_0 に依存するので $\theta(k; x_0)$ と記した。

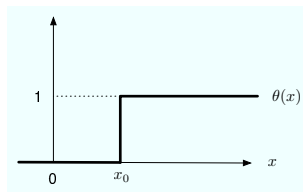


Figure 9: step function $\theta(x - x_0)$

$\theta(k; x_0)$ を逆フーリエ変換して $\theta(x - x_0)$ を求めよう。

$$\theta(x - x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \theta(k; x_0) e^{ikx} = \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \left[\text{P} \frac{1}{k} + i\pi\delta(k) \right] e^{ik(x-x_0)} \quad (91)$$

$$= \frac{-i}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \frac{-i}{2\pi} i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dk \delta(k) e^{ik(x-x_0)} \quad (92)$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} \quad (93)$$

主値積分を求めるために, k の積分を複素平面に拡張する。複素数 k を $k = k' + ik''$ とすると, $x - x_0 > 0$ の時, $e^{ik(x-x_0)} = e^{ik'(x-x_0)} e^{-k''(x-x_0)}$ は Fig.10 での上半面の円弧 C' での経路積分がゼロになり, $x - x_0 < 0$ の時は下半面の円弧 C'' の経路積分がゼロになる。

$x - x_0 > 0$ の時, Fig.10 の左上の経路では, 経路は特異点 $k = 0$ を含まないので

$$0 = \int_{-\infty}^{0-} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \int_{C_1} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \int_{0+}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \int_{C'} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} \quad (94)$$

$$= P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} - \pi i e^{i0(x-x_0)} + 0 \quad (95)$$

$$\pi i = P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} \quad (96)$$

となる。Fig.10 の左下の経路では, 経路は特異点 $k = 0$ を含むので

$$2\pi i e^{i0(x-x_0)} = P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \pi i e^{i0(x-x_0)} + 0 \quad (97)$$

となり, 上式と同じ結果を与える。従って,

$$\theta(x - x_0) = \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} = \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} \pi i = 1, \quad x - x_0 > 0 \quad (98)$$

$x - x_0 < 0$ の時, Fig.10 の右図の経路になり, 右上図では経路は特異点 $k = 0$ を含むので

$$-2\pi i e^{i0(x-x_0)} = P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} - \pi i e^{i0(x-x_0)} + 0 \quad (99)$$

$$-\pi i = P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} \quad (100)$$

となる。右上図では経路は特異点 $k = 0$ を含まないので,

$$0 = P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} + \pi i e^{i0(x-x_0)} \quad (101)$$

となり上と同じ結果を与える。したがって,

$$\theta(x - x_0) = \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{ik(x-x_0)}}{k} = \frac{1}{2} - \frac{i}{2\pi} (-\pi i) = 0, \quad x - x_0 < 0 \quad (102)$$

以上より, $\theta(k; x_0)$ のフーリエ変換により

$$\theta(x - x_0) = \begin{cases} 1, & x > x_0 \\ 0, & x < x_0 \end{cases} \quad (103)$$

が得られた。

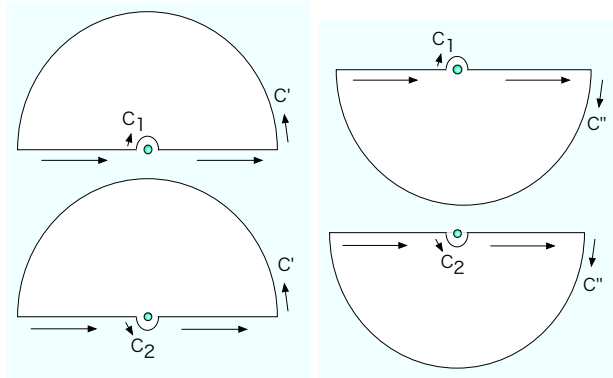


Figure 10: contour to calculate $\theta(x - x_0), x > x_0$ (left) and $\theta(x - x_0), x < x_0$ (right) from $\theta(k)$