

# Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos

(Current of absorption and reabsorption in dielectrics)

Renê Robert<sup>1</sup>, Edemir Luiz Kowalski<sup>2</sup> e Daisy de Melo Gomes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, PR, Brasil

Recebido em 22/11/2007; Revisado em 23/4/2008; Aceito em 6/5/2008; Publicado em 18/9/2008

O objetivo do trabalho é mostrar o uso da função de Dissado-Hill para o cálculo dos parâmetros desta função, estimar a susceptibilidade como função da frequência e apresentar uma interpretação com relação à estrutura do material. A estimativa é feita usando-se o método dos mínimos quadrados para as medidas experimentais da corrente de reabsorção.

**Palavras-chave:** função de Dissado-Hill, corrente de absorção e reabsorção.

The work objective is to show the application of Dissado-Hill function of the parameters calculation and the susceptibility estimation as frequency function and show an interpretation with respect to the structure of the material. The estimate is made using the minimum squares method for the experimental measures of the reabsorption currents

**Keywords:** Dissado-Hill function, absorption and reabsorption current.

## 1. Introdução

Os primeiros cabos isolados de que se tem notícia datam de 1795, utilizados em uma linha telegráfica na Espanha e eram isolados em papel. Seguiram-se os condutores cobertos por guta percha, os cabos em papel impregnado em óleo, os cabos em borracha natural, em borracha sintética e PVC. A necessidade de melhor isolamento elétrico, com custos mais baixos e mais duráveis, alavancaram o desenvolvimento do estudo das propriedades elétricas dos materiais isolantes [1]. Os estudos realizados nestes materiais desempenharam importante papel no desenvolvimento da Física do estado sólido mais especificamente na área da matéria condensada auxiliando uma melhor compreensão, desenvolvimento e caracterização de semicondutores e recentemente principalmente aqueles construídos com materiais poliméricos, tais como led's e células fotovoltaicas [2-9].

As principais técnicas de caracterização dos dielétricos que se pode citar são [10]:

1. Tensão de retorno;
2. Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado;
3. Espectroscopia de impedância;
4. Corrente de Despolarização termicamente estimulada;
5. Corrente elétrica de absorção e reabsorção;

<sup>1</sup>E-mail: rene@lactec.org.br.

## 6. Ruptura elétrica.

Neste trabalho será discutida a técnica de corrente elétrica de reabsorção (polarização) e corrente elétrica de absorção (despolarização), por se tratar de um experimento relativamente simples e muito rico em informações.

De forma geral, quando se submete um material qualquer a uma ddp, circula por este uma corrente elétrica. Dependendo da natureza do material esta corrente elétrica poderá variar de vários ampères no caso de um material condutor a fento-ampères no caso de um material isolante.

A forma da tensão aplicada, sua intensidade e o tipo de material que recebem este estímulo, influenciam diretamente sobre a forma de resposta do material, nesse caso a corrente elétrica. Por exemplo, ao aplicar-se um potencial elétrico degrau de 500 V DC a um resistor ideal de 2000  $\Omega$ , ter-se-á a circulação constante de corrente elétrica de 0,25 A. Desprezando os efeitos de aquecimento deste resistor e monitorando-se a corrente elétrica que passa pelo resistor ao longo do tempo  $t$ , tem-se o gráfico mostrado na Fig. 1.

Ao se remover o campo elétrico no instante  $t$  a corrente elétrica instantaneamente cairá à zero. Ao repetir-se este experimento agora colocando-se no lugar de um resistor um capacitor (com indutância e resistência nulas) porém com um meio dielétrico real, de capacitância  $C$  o comportamento da corrente elétrica monitorada será diferente, como mostra a Fig. 2.

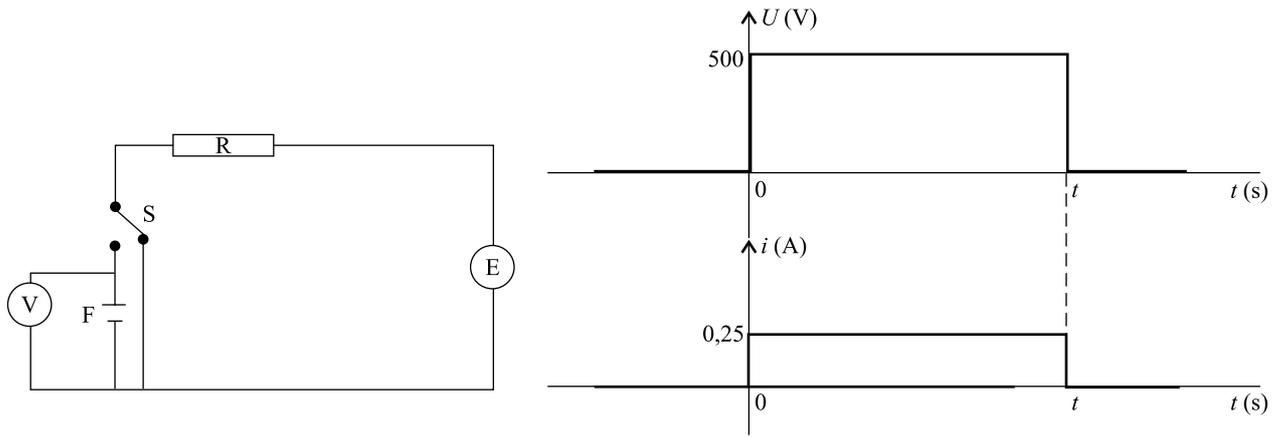


Figura 1 - Antes do instante  $t = 0$  não se tem tensão aplicada sobre o resistor e portanto a corrente elétrica é nula. No instante  $t = 0$  aplica-se uma tensão DC degrau e quase instantaneamente a corrente elétrica medida no resistor é também em forma degrau de 0,25 A. No instante  $t$  retira-se a potencial degrau e a corrente elétrica retorna a zero instantaneamente.

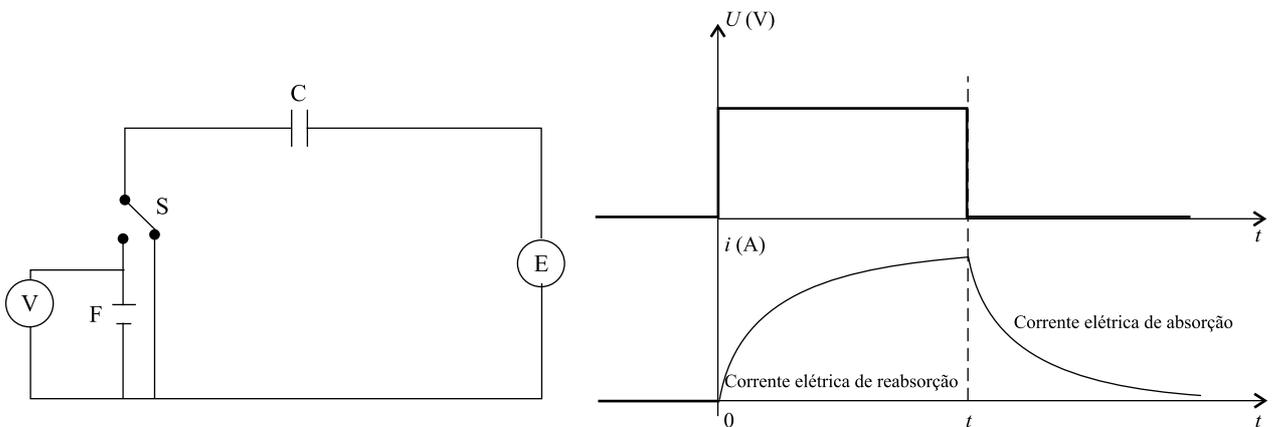


Figura 2 - Antes do instante  $t = 0$  não se tem tensão aplicada sobre o capacitor e por tanto a corrente elétrica é nula. No instante  $t = 0$  aplica-se uma tensão dc degrau e em um tempo  $t$  muito pequeno, a corrente elétrica medida atinge um valor  $i$  porém com uma forma que não acompanha mais a forma do degrau de tensão. No instante  $t$  retira-se a potencial degrau e a corrente elétrica decai com um comportamento segundo uma função potência.

O comportamento diferenciado do capacitor em relação ao resistor se deve ao fato do material dielétrico possuir os mecanismos de polarização, ou seja, ao se estabelecer um campo elétrico entre seus eletrodos, certos mecanismos respondem em tempos diferenciados a ação deste campo, sendo alguns mais lentos e outros mais rápidos, denominados respectivamente de polarização lenta e polarização instantânea. Estes mecanismos de polarização surgem em função das diferenças estruturais entre estes materiais. Os principais mecanismos de polarização são [11]:

*i.* Polarização eletrônica ( $P_e$ ): é devida ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo e ocorre num intervalo de tempo inferior a  $10^{-15}$  s. Este mecanismo é independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$P_e = N_e \alpha_e E_l, \quad (1)$$

onde  $N_e$  é a população de átomos,  $\alpha_e$  é a polarizabili-

dade eletrônica e  $E_l$  o campo elétrico local no dipolo. A polarização eletrônica compõe a polarização rápida.

*ii.* Polarização atômica ( $P_a$ ) (iônica ou molecular): resulta do deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula. Ocorre para intervalos de tempo da ordem de  $10^{-13}$  s, sendo praticamente independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido pela equação

$$P_a = N_a \alpha_a E_l, \quad (2)$$

onde  $N_a$  é a população atômica e  $\alpha_a$  é a polarizabilidade atômica. A polarização atômica também compõe a polarização rápida.

*iii* Polarização dipolar ( $P_d$ ) (orientacional): é formada pela orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de

$10^{-6}$  s e que depende fortemente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por

$$P_d = N_d \alpha_d E_l, \quad (3)$$

onde  $N_d$  é a população de dipolos,  $\alpha_d$  é a polarizabilidade dipolar, dada por  $\alpha_d = p^2/3kT$ , sendo  $p$  o momento dipolar da molécula,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em Kelvin. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta.

*iv.* Polarização interfacial (efeito Maxwell-Wagner): surge nas discontinuidades de fases, materiais diferentes, vazios e impurezas. Devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões, ocorre a formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões. Esta forma de polarização contribui para a polarização lenta. O tempo de relaxação ( $\tau$ ) para um modelo simples pode ser obtido por

$$\tau = \frac{d_1 \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_2}{d_1 \sigma_1 + d_2 \sigma_2}, \quad (4)$$

onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as permissividades relativas,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  as condutividades e  $d_1$  e  $d_2$  as espessuras dos materiais 1 e 2 respectivamente, como ilustrado na Fig. 3.

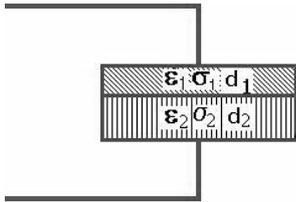


Figura 3 - Ilustração do efeito de polarização de dielétricos devido à diferença de materiais ou impurezas.

*v.* Polarização por cargas espaciais nos eletrodos: surge na interface dielétrico-eletrodos. Ocorre quando os portadores de cargas (íons ou elétrons) se movem em direção aos eletrodos, não sendo neutralizados eletricamente devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa.

*vi.* Homocargas e heterocargas: surgem do movimento de cargas elétricas espaciais, sendo que a homocarga tem o mesmo sinal da carga do eletrodo e sua formação ocorre pelo aprisionamento das cargas injetadas próximas ao eletrodo. A distribuição de cargas espaciais nas vizinhanças dos eletrodos reduzirá o campo elétrico nessa região, ressaltando o campo no volume do dielétrico. A homocarga é gerada por campos elétricos relativamente baixos. A heterocarga tem sinal oposto ao da carga do eletrodo. Após a aplicação do campo elétrico as moléculas carregadas ou íons podem migrar para os eletrodos com polaridade oposta, nas proximidades do qual são presas. A heterocarga é gerada por campos elétricos intensos [12]. Uma ilustração com relação à formação de homocargas e heterocargas pode ser vista na Fig. 4.

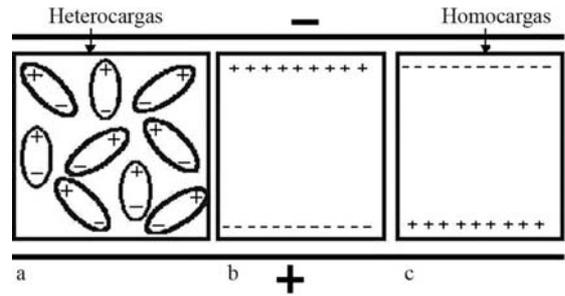


Figura 4 - Ilustração das homocargas e heterocargas. Em (a) formação de heterocargas por meio de dipolos elétricos. Em (b) a formação de heterocargas pela distribuição de cargas espaciais no volume do dielétrico. Em (c) a formação de homocargas pela distribuição de cargas espaciais no volume do dielétrico. O caso (a) ocorre sob a ação de campo elétrico intenso e os casos (b) e (c) sob campo elétrico menos intensos.

Após a ação do campo elétrico, os possíveis mecanismos polarizáveis saem de suas posições de equilíbrio termodinâmico e quando cessada a ação do campo elétrico, não retornam instantaneamente ao equilíbrio, levando um certo tempo para que este processo ocorra. Este tempo de resposta do sistema é denominado de tempo de relaxação dielétrica, e dependendo do mecanismo polarizado, ter-se-á diferentes tempos de relaxação.

O caso mais simples se trata de um conjunto de dipolos elétricos idênticos, e independentes entre si, o que ocorre normalmente em certos líquidos polares dissolvidos em soluções não polares. Neste caso cessada a ação do campo elétrico, todos os dipolos responderão independentemente uns dos outros com um único tempo de relaxação. Observa-se que os materiais apresentam um efeito de memória, ou seja, eles guardam, mesmo após cessada a ação do campo elétrico, um histórico dos efeitos sofrido pelo material durante o processo de ação.

Define-se a função de resposta dielétrica,  $\varphi(t)$  a qual caracteriza a resposta do meio dielétrico à determinadas excitações elétricas. Esta resposta surge em função da ação aplicada retirar o material de seu equilíbrio termodinâmico e cessada a ação o material responde na tentativa de buscar novamente o equilíbrio. A resposta dielétrica a uma excitação pode ser desenvolvida para três tipos de funções para o campo elétrico variável no tempo: função delta, função degrau e função harmônica.

Assumindo a validade do “princípio da superposição”, o qual estabelece que a resposta a excitações consecutivas é a soma das respostas para cada excitação individual, a polarização  $P(t)$  pode ser determinada por

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varphi(t - \tau) E(\tau) d\tau. \quad (5)$$

O significado físico da equação é de que o material dielétrico possui um efeito memória, ou seja, o valor atual da polarização em um tempo  $t$  dependerá de todos os valores do campo elétrico assumidos no passado.

Suponha que seja inserido um capacitor de placas planas e paralelas com um dielétrico, num circuito elétrico e aplica-se uma d.d.p.  $V_0$  constante neste capacitor no instante  $t = 0$ , como pode ser visto na Fig. 5. Se o dielétrico estiver desprovido de qualquer condutividade, a corrente  $i_1$  que percorre o circuito varia no tempo e pode ser calculada pela equação [13]

$$L \frac{d^2 i_1}{dt^2} + R \frac{di_1}{dt} + \frac{i_1}{C} = 0, \quad (6)$$

onde  $C$ ,  $L$  e  $R$  são respectivamente a capacitância a indutância e a resistência do circuito, sendo em geral as duas primeiras muito pequenas. Tendo em vista este fato a corrente de carga termina muito rápido (fração do segundo). Como não existe material absolutamente isolante, existe sempre uma corrente de condução residual que será denominada de  $i_\infty$ .

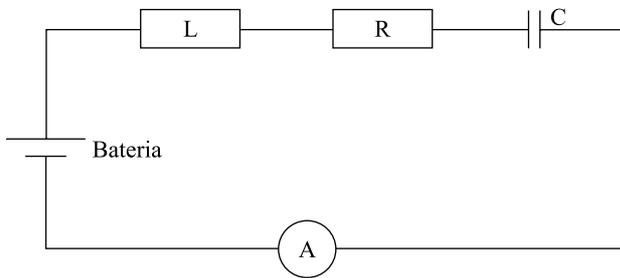


Figura 5 - Circuito RLC onde se aplica uma tensão  $V_0$  constante e mede-se a corrente com um amperímetro.

Quando se efetua experimentalmente a medida da corrente de carga (descarga) verifica-se que a afirmação acima não é verdadeira. Conclui-se que além das correntes acima relatadas existe uma corrente residual (anormal) que persiste durante dias ou meses. Chamando-se estas correntes elétricas de  $i'_1$  corrente de absorção (carga) e  $i'_2$  corrente de reabsorção (descarga), mostrada na Fig. 6.

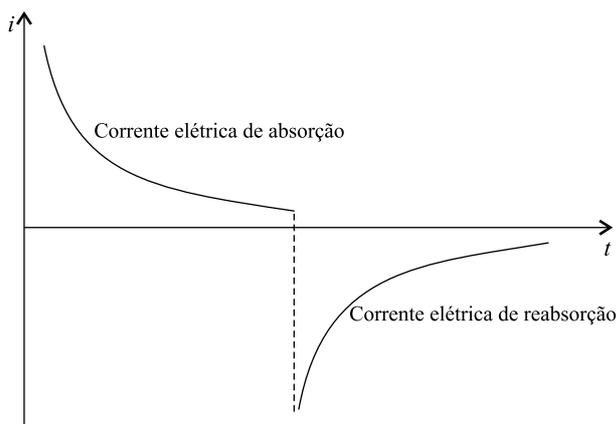


Figura 6 - Gráfico ilustrando o comportamento teórico das correntes elétricas de absorção e reabsorção.

Em geral para muitos isolantes ter-se-á  $i'_1 - i'_2 = 0$  chamada corrente anormal reversível e para outros isolantes  $i'_1 - i'_2 \neq 0$  chamada corrente anormal irreversível.

Os primeiros estudos sistemáticos sobre este assunto foram realizados por Kohlrausch [14], Hopkinson [15], Curie [16], Von Schweidler [17] e Gross [18-20] embora este fenômeno já fosse conhecido desde 1746 por Van Musschenbroek e Cuneaus e também por Maxwell.

As correntes de absorção ou reabsorção podem ter diversas origens. Sob ação de uma função degrau de tensão a corrente de absorção cai lentamente até atingir a corrente  $i_\infty$ . Na descarga a corrente de reabsorção vai para zero no tempo. Os diversos mecanismos propostos para explicar a corrente de absorção já foram discutidos no início deste trabalho.

## 2. Função resposta dielétrica

Ainda hoje, não se tem um modelo universal para se explicar o fenômeno da polarização para todos os materiais. Assim ao longo do desenvolvimento da física da matéria condensada, vários modelos foram propostos para a função resposta dielétrica  $\varphi(t)$  para pulsos, a saber: função de Kohlrausch-Williams-Watts [14], função de Veron [22], função de Cole-Davidson [23], função de Curie-Hopkinson-Schweidler [17], função de Jonscher [21], função de Debye [24] e função de Dissado-Hill [26-29].

A função resposta de Debye [24], merece destaque, pois foi o primeiro modelo a propor uma análise teórica para o comportamento dielétrico dos materiais contendo moléculas com momento dipolos permanente. Em seu livro *Polar Molecules* é discutido o fenômeno que ocorre nestes materiais quando um campo elétrico DC é aplicado. Nesse caso uma polarização ocorre devido ao momento dos dipolos (polarização orientacional) que possui um comportamento exponencial em relação a uma constante de tempo  $\tau$  até atingir uma polarização constante. Ao se remover o campo elétrico a polarização do material decai exponencialmente com a mesma constante de tempo  $\tau$ . Nesse modelo Debye impõem algumas condições como:

i) o campo de um dipolo não afeta seus vizinhos e vice-versa;

ii) não há inércia nos dipolos.

Para a corrente elétrica de absorção e reabsorção, o modelo de Debye segue a seguinte relação, cuja forma da função pode ser vista na Fig. 7.

$$\varphi(t) \propto \exp(-\omega_p t). \quad (7)$$

O modelo de Debye se aplica a alguns materiais onde as moléculas que possuem momento de dipolo se encontram separadas por distâncias moleculares, de forma que a ação de um dipolo não afeta o outro, como por exemplo soluções polares muito diluídas em solventes não polares [23].

Os modelos mencionados não produzem uma interpretação física e das propriedades morfológicas dos

materiais sólidos [23]. O progresso mais recente neste campo foi feito dentro do contexto da mecânica quântica por meio do modelo de dispersão dielétrica da fase sólida de Dissado e Hill [25-29].

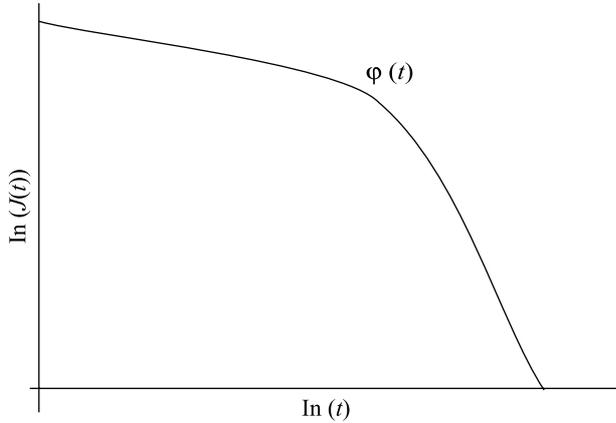


Figura 7 - Forma da função resposta dielétrica do modelo proposto por Debye.

Em 1984 Dissado e Hill [29], propoem um modelo onde a matéria é formada por grupos (*clusters*), que são regiões espacialmente limitadas, com certa ordem estrutural e parcial regularidade de unidades individuais. Nesse modelo trata-se a interação entre os dipolos por meio do problema de interação entre muitos corpos (*many-body interactions*), onde as distorções da rede, imperfeições, defeitos estruturais, como por exemplo a falta de regularidade e tratada com a teoria da perturbação sendo observados dois tipos de processos:

- i) movimento intra-grupo (*intracluster*);
- ii) troca inter-grupo (*intercluster*).

Cada uma dessas interações contribui para a forma final da função de relaxação dielétrica.

No modelo proposto para a relaxação dipolar os dipolos são interligados pela estrutura, onde o dipolo relaxa seguindo uma lei exponencial do tipo  $e^{-t/\tau}$ , em acordo com o modelo de Debye, porém afetando o campo elétrico visto pelos dipolos que o avizinham e vice-versa. Assim ter-se-á relaxações individuais que acompanham o modelo de Debye e, simultaneamente, a relaxação do momento dipolar de cada domínio seguindo uma lei da forma  $t^{-n}$ . Esse processo caracteriza o denominado movimento intra-grupo. A interação de troca inter-grupo possui um maior alcance que o movimento antes descrito, se devendo fundamentalmente à interação que ocorre entre os dipolos das bordas dos domínios com os domínios adjacentes, como pode ser visto na Fig. 8.

Dissado e Hill desenvolvem a função resposta dielétrica considerando uma estrutura da matéria ideal sobre a qual perturbações são impostas. A descrição dos movimentos inter-grupo é obtida através do método de segunda quantização. O comportamento da relaxação é determinado através da evolução da equação de um oscilador harmônico amortecido no qual,

considerando-se as perturbações, pode-se formar os grupos. Em função destas considerações, a lei de potência fracional pode ser obtida, ou seja  $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$ , onde  $0 < n < 1$  e representa a estrutura média dos grupos. Em estruturas com alto grau de ordem onde as interações são fortes, formadas somente por grupos totalmente correlacionados tem-se  $n \rightarrow 1$ , como em estruturas com alto grau de desordem ou seja interações fracas, onde seus constituintes relaxariam de forma independente, sem a formação de grupos  $n \rightarrow 0$ . Se o expoente  $n$  apresentar o valor limite  $n = 0$ , ter-se-á um sistema sem grupos onde as entidades relaxam independentemente uma das outras, o que conduz ao modelo clássico de Debye [26-29].

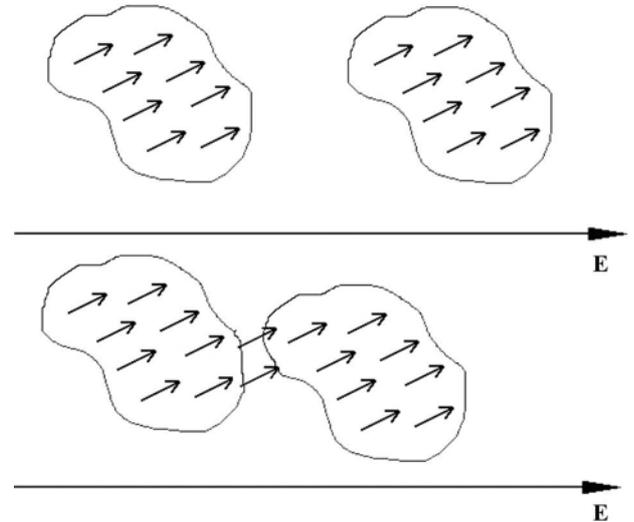


Figura 8 - Modelo dos domínios de dipolos. No desenho superior, ilustração mostrando o processo de troca intra-domínio. No desenho inferior, a ilustração mostra o processo de troca inter domínios, onde os dipolos interfaciais de domínios vizinhos interagem.

Tratando-se do movimento de troca inter-grupos, deve-se considerar a complexa estrutura organizacional dos sólidos, onde o volume interno do material é formado por grupos com dimensões macroscópicas, caracterizando as chamadas superestruturas, em analogia à morfologia dos polímeros semi-cristalinos, onde as moléculas formam as cadeias dobradas, com cristais lamelares formando uma organização agregada em torno das esferulitas, que são conectadas entre si pelas regiões amorfas.

O mesmo comportamento de lei de potência fracional é sugerido para explicar a função resposta dielétrica no caso do movimento inter-grupos, porém considerando-se uma perturbação à estrutura ideal. A lei fica expressa na forma  $\omega^m$  com  $0 < m < 1$ , onde  $m$  representa o grau de ordem estrutural na escala dos grupos. Assim, se  $m \rightarrow 0$  a variedade de grupos se aproxima de uma rede ideal, enquanto se  $m \rightarrow 1$  ter-se-á uma ampla distribuição de grupos.

O fenômeno *LFD* (*Low Frequency Dispersion*) ou

processo *QDC* (*Quasi - DC*) é caracterizado por um processo de condução parcial verificado em sistemas dominados por portadores de cargas. No modelo proposto por Dissado e Hill, o tratamento é semelhante à aproximação feita para os sistemas dipolares, exceto os que se tratam de sistemas dominados por portadores de cargas. A diferença entre um processo *LFD* e a *QDC* em regiões de baixas frequências, é que o caso *QDC* é caracterizado por [29]

$$\chi'(\omega) \rightarrow \text{constante}, \quad (8)$$

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\sigma_{DC}}{\omega}. \quad (9)$$

onde  $\sigma_{DC}$  é a condutividade elétrica independente da frequência. Em regiões de frequências mais elevadas, a polarização interfacial de Maxwell-Wagner tem sido usada para explicar o comportamento

$$\chi'(\omega) \propto \omega^2, \quad (10)$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{-1}, \quad (11)$$

onde a razão  $\chi'(\omega)/\chi''(\omega)$  é proporcional ao inverso da frequência. O modelo proposto por Dissado e Hill considera um sistema onde o movimento dos portadores de cargas dentro de um comprimento de correlação  $\xi$ , formando um único grupo, é tratado como cooperativo, ou seja, o movimento de um portador de carga depende da distribuição ou ocupação pelas cargas dos grupos que o avizinham. Assim, a resposta fica dividida em comportamentos de tempos baixos ou altas frequências, que ocorrem acima da frequência característica  $\omega_c$  (movimento intra-grupos), e comportamento em tempos altos ou baixas frequências, em regiões abaixo de  $\omega_c$  (movimento de troca inter-grupos). No movimento intra-grupo, a resposta em alta frequência do processo *QDC* apresenta basicamente o mesmo tratamento matemático para o modelo dipolar, fornecendo a mesma forma de função susceptibilidade, ou seja,  $\omega^{n-1}$  para  $0 < n < 1$ , onde o expoente  $n$  está associado à ordem do grupo, conforme discutido anteriormente.

O movimento de troca inter-grupo é diferente do modelo dipolar, no sentido que no processo *QDC* as cargas são fisicamente trocadas entre grupos. Assim, se um íon salta para um sítio disponível a uma distância maior do que o tamanho do grupo, é estabelecido um transporte de carga, considerado aqui como um deslocamento de carga efetiva de um grupo doador (ionizado) para um grupo receptor (carregado). Então uma variedade de grupos exibindo uma distribuição de sítios ocupados fica estabelecida. Para a situação discutida, a expressão matemática para a função susceptibilidade apresenta um comportamento de lei de potência fracional, na forma  $\omega^{-p}$ , onde  $p$  está no intervalo  $0 < p < 1$ . Para pequenos valores de  $p$  tem-se a presença de grupos quase idênticos, ao passo que para grandes valores de  $p$  tem-se uma ampla variedade de grupos. Assim, o aumento de  $p$  implica em flutuações na troca inter-cluster

e conseqüentemente com o transporte realizado. Como no modelo dipolar, levando em conta os processos envolvendo os movimentos intra-grupo e movimentos de troca inter-grupo  $r$ , a função susceptibilidade do sistema poderá ser expressa como

$$\chi(\omega) \propto \left( \frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right)^{n-1} - {}_2F_1 \left[ 1 - n, 1 + p; 2 - n; \left( \frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right) \right],$$

onde a frequência  $\omega_c$  é a transição, no processo *QDC*, da alta frequência para a baixa frequência. Para regiões de alta e baixa frequência com relação a  $\omega_c$ , as formas assintóticas da equação anterior são expressas como

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-p} \quad \text{para } \omega \ll \omega_c, \quad (12)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{para } \omega \gg \omega_c. \quad (13)$$

As funções resposta do material no domínio do tempo para o caso dipolar e *QDC*, respectivamente, são

$$\varphi(t) = \varphi(\omega_p t)^{-n} \exp(-\omega_p t) {}_1F_1(1 - m; 2 - n; \omega_p t), \quad (14)$$

$$\varphi(t) = \varphi(\omega_c t)^{-n} \exp(-\omega_c t) {}_1F_1(1 + p; 2 - n; \omega_c t), \quad (15)$$

onde  $\omega_p$   $\omega_p$  é a relaxação característica,  $m$  e  $n$  são constantes numéricas no intervalo 0 a 1 e  ${}_1F_1$  é uma função hipergeométrica confluyente, também chamada de função de Kummer a qual tem por definição [26]

$${}_1F_1(\alpha, \gamma, x) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_r x^r}{(\gamma)_r r!}, \quad (16)$$

onde  $(\alpha)_r = \alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)\dots(\alpha + r - 1)$  é chamado símbolo de Pochhammer. Desta forma a função hipergeométrica confluyente se escreve como

$${}_1F_1(1 - m, 2 - n, \omega_p t) = 1 + \frac{1 - m}{2 - n} \frac{\omega_p t}{1!} + \frac{(1 - m)(2 - m)}{(2 - n)(3 - n)} \frac{\omega_p^2 t^2}{2!} + \dots \quad (17)$$

### 3. Ajuste da função de Dissado-Hill

Tomando o logaritmo da Eq. (14) obtemos

$$\ln(\varphi(t)) = \ln\left(\frac{\varphi_0}{\omega_p^n}\right) - n \ln(t) - \omega_p t + \ln[{}_1F_1(1 - m, 2 - n, \omega_p t)], \quad (18)$$

e usando a Eq. (17) e o fato de que  $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} - \dots$  obtém-se

$$\ln(\varphi(t)) = \ln\left(\frac{\varphi_0}{\omega_p^n}\right) - n \ln(t) + \frac{1 - m}{2 - n} \omega_p t + \frac{(1 - m)(1 + m - n)}{2(2 - n)^2(3 - n)} \omega_p^2 t^2 + \dots \quad (19)$$

Como a corrente de reabsorção (descarga) é dada por  $i(t) = C_0 U_0 \varphi(t)$ , onde  $C_0$  é a capacitâncias geométrica da amostra e  $U_0$  é a tensão aplicada na amostra, ficamos para o  $\ln(i(t))$  a equação

$$\ln(i(t)) = A - n \ln(t) - Bt + Ct^2 + \dots, \quad (20)$$

onde  $A = \ln\left(\frac{C_0 U_0 \varphi_0}{\omega_p^n}\right)$ ,  $B = \frac{1+m-n}{2-n} \omega_p$  e  $C = \frac{(1-m)(1+m-n)}{2(2-n)^2(3-n)} \omega_p^2$ .

Com as equações para  $A$ ,  $B$  e  $C$  calculamos os parâmetros da função de Dissado-Hill os quais são dados por  $m = \frac{n+\alpha-1}{1+\alpha}$ , onde  $\alpha = \frac{B^2}{2C(3-n)}$ ,  $\omega_p = \frac{B(2-n)}{1+m-n}$  e  $\varphi_0 = \frac{\omega_p^n}{C_0 U_0} \exp(A)$ .

O ajuste da Eq. (20) pode ser feito usando-se o método dos mínimos quadrados para os dados experimentais. Outra maneira de escrever a Eq. (20) é fazer uma mudança de variável de  $x = \ln(t)$ . Desta forma a Eq. (20) pode ser escrita como

$$\ln(i(t)) = A - nx - B \exp(x) + C \exp(2x) + \dots \quad (21)$$

#### 4. Cálculo da susceptibilidade

Segundo Dissado-Hill a susceptibilidade é dada pela equação [25]

$$\chi(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \varphi(t) \exp(-i\omega t - \varepsilon t) dt. \quad (22)$$

Substituindo a Eq. (14) na Eq. (22) e procedendo a integral e fazendo a transformação de coordenadas  $x = \omega t$  obtém-se

$$\chi(\omega) = \frac{\varphi_0}{\omega_p} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} x^{-n} \exp\left[-x\left(1 + i\frac{\omega}{\omega_p} + \frac{\varepsilon}{\omega_p}\right)\right] {}_1F_1(1-m, 2-n, x) dx, \quad (23)$$

a qual fornece, quando resolvida [30], a equação

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi(0)} = \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(m)\Gamma(2-n)} \left(1 + i\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} {}_2F_1\left(1-m, 1-n, 2-n, \frac{1}{1 + i\frac{\omega}{\omega_p}}\right), \quad (24)$$

a qual é composta de duas partes, uma real e outra imaginária. A função  ${}_2F_1(1-m, 1-n, 2-n, x)$  é chamada função hipergeométrica gaussiana.

#### 5. Exemplos

A corrente de absorção foi medida em um capacitor Philips com capacidade de  $C = 2nF$ , polarizando o capacitor com uma tensão constante de  $U = 100$  V, durante 24 h (ver Apêndice 1). O dielétrico deste capacitor é um polímero chamado polietileno terafetalato (PET), com espessura de  $1,56 \pm 0,15 \mu m$ . Outras características são [31]: constante dielétrica  $\varepsilon = 3.2$  ( $f = 1$  kHz) e  $\tan\delta = 0,005$  à temperatura de  $25$  °C. Usando a Eq. (20) (ou a Eq. (21)) para o ajuste com o método dos mínimos quadrados obtém-se os seguintes valores:  $A = 9.052$ ,  $n = 0.6895$ ,  $B = 1.6759 \times 10^{-4}$  e  $C = 9.7434 \times 10^{-9}$ . Desta forma os parâmetros da equação de Dissado-Hill são os seguintes:  $n = 0.6895$ ,  $m = 0.1929$ ,  $\omega_p = 0.000436247$  e  $\varphi_0 = 6.28238 \times 10^{-6}$ . Na Fig. 9 apresenta-se os pontos experimentais e o ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

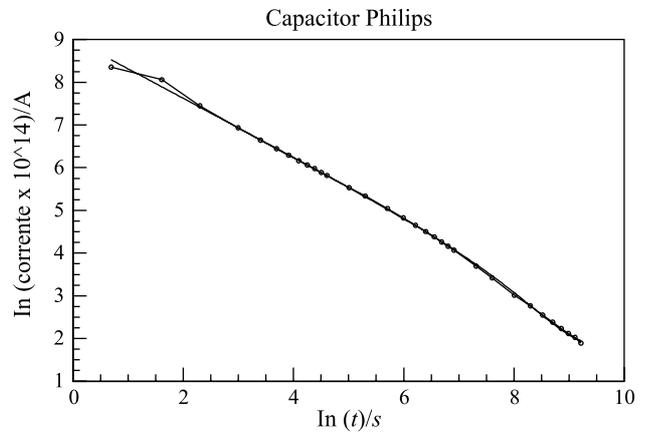


Figura 9 - O gráfico mostra a corrente elétrica de reabsorção medida, indicada no gráfico pela curva com o símbolo o. O linha cheia no gráfico é o melhor ajuste obtido com a função de Dissado-Hill.

De posse dos resultados acima pode-se estimar o valor da susceptibilidade complexa dada pela Eq. (17) em função da frequência. Nas Figs. 10 e 11 mostra-se os resultados que foram calculados com o software Mathematica®.

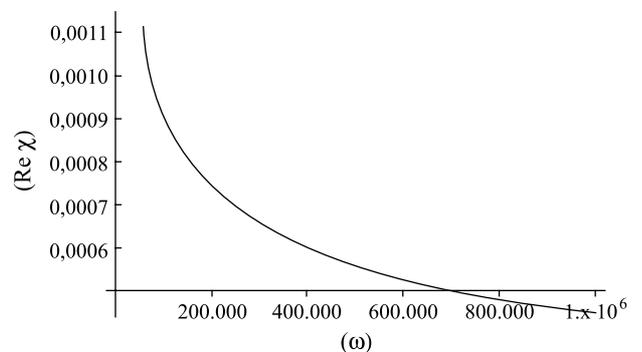


Figura 10 - Gráfico da parte real da função susceptibilidade dielétrica de Dissado-Hill obtido com o software Mathematica, usando-se os valores dos coeficientes do ajuste à função de Dissado-Hill.

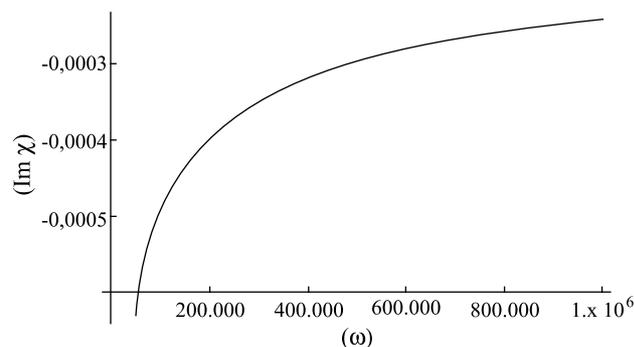


Figura 11 - Gráfico da parte imaginária da função suscetibilidade dielétrica de Dissado-Hill obtido com o software Mathematica, usando-se os valores dos coeficientes do ajuste à função de Dissado-Hill.

Usando o modelo de Dissado e Hill para visualizar-se a estrutura do dielétrico analisado percebe-se que o valor de  $n = 0,6895$  indica que o grupo (*cluster*) deste dielétrico possui um grau de interação interno alto e com o valor de  $m = 0,1929$  tem-se uma distribuição de grupos muito parecidos neste dielétrico com fortes interações de longo alcance, ou seja, tem-se ordem de curto e longo alcance neste dielétrico. A Fig. 12 mostra a direita a mais provável estrutura para a célula unitária do PET, que poderia ser tratada como o grupo (*cluster*) do material, onde ter-se-ia pelo ajuste da função de DH,  $n = 1$  e  $m = 0$ , ou seja uma estrutura ideal. A esquerda na mesma figura, tem-se a possível estrutura do PET em estudo, onde tem-se  $n = 0,6895$  e  $m = 0,1929$ . Percebe-se que a estrutura das células unitárias aqui consideradas como o grupo apresentam deformações, alterações estruturais, mudança de interação entre grupos laterais que se aproximam mais da situação de um polímero real. Percebe-se as alterações internas na estrutura do grupo, alterando a forma de interação indicada pelo índice  $n$ , bem como uma mudança da interação de longo alcance com uma diferente distribuição de grupos.

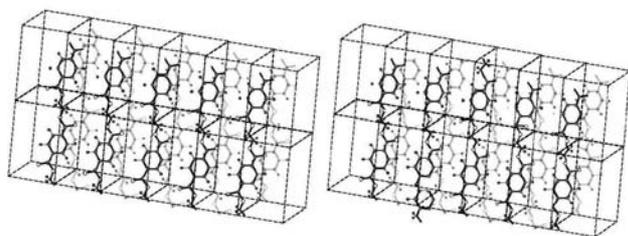


Figura 12 - A esquerda pode-se observar um conjunto de clusters para uma estrutura molecular perfeita de PET com  $n = 1$  e  $m = 0$ . Na figura da direita pode-se observar a situação do PET estudado com  $n = 0,6895$  e  $m = 0,1929$ . Neste caso percebe-se defeitos na estrutura molecular em curto e longo alcance.

## 6. Conclusão

A relativamente recente teoria de Dissado-Hill é talvez a mais sofisticada abordagem da relaxação dielétrica [32-35]. Esta permite uma interpretação física e morfológica do estado sólido. Há atualmente duas teorias,

uma para a relaxação dielétrica e outra para o processo QDC (quasi-DC), não exemplificado neste trabalho, tendo contudo ambas a mesma base fundamental. O modelo assume que a estrutura da matéria condensada é composta de grupos (*clusters*) os quais estão espacialmente em regiões com estrutura ordenada em unidades individuais. Dois tipos de interação são observados: intra-grupos (*intraclusters*) e inter-grupos (*interclusters*). Cada um destes dá lugar a contribuições características para a forma final da função susceptibilidade.

Mostrou-se um exemplo onde a teoria é aplicada a um capacitor com dielétrico PET, e apresentou-se os resultados obtidos com a utilização da função de Dissado-Hill, para ajustar os resultados experimentais da corrente elétrica de despolarização do capacitor bem como a interpretação destes resultados. Uma importante interpretação a ser retirada deste modelo é a visualização da distribuição dos *clusters* em função dos índices obtidos, permitindo uma visualização realística da estrutura do material estudado [35].

## Apêndice

Na Tabela 1 a primeira coluna é o tempo medido em segundos. A segunda coluna representa a corrente elétrica medida experimentalmente em Ampère multiplicada pelo fator  $10^{14}$ . A terceira coluna é o valor do logaritmo neperiano da primeira coluna. A quarta coluna é o valor do logaritmo neperiano da segunda coluna.

Tabela 1 - Resultados da medida da corrente elétrica em função do tempo do capacitor Philips de 2 nF.

2	4253.2	0.69315	8.35543
5	3164.8	1.60944	8.05985
10	1719.76	2.30259	7.44994
20	1030.66	2.99573	6.93795
30	767.7	3.4012	6.6434
40	630.54	3.68888	6.44658
50	538.96	3.91202	6.28964
60	476.63	4.09434	6.16674
70	430.04	4.2485	6.06388
80	395.98	4.38203	5.98136
90	361	4.49981	5.88888
100	337.17	4.60517	5.82059
150	252.15	5.01064	5.53002
200	208.1	5.29832	5.33802
300	155.042	5.70378	5.0437
400	124.87	5.99146	4.82727
500	104.938	6.21461	4.65337
600	90.587	6.39693	4.50631
700	79.749	6.55108	4.37888
800	71.088	6.68461	4.26392
900	64.111	6.80239	4.16062
1000	58.582	6.90776	4.07043
1500	40.312	7.31322	3.69665
2000	30.685	7.6009	3.42377
3000	20.414	8.00637	3.01622
4000	15.887	8.29405	2.7655
5000	12.806	8.51719	2.54991
6000	10.887	8.69951	2.38757
7000	9.36	8.85367	2.23645
8000	8.301	8.9872	2.11638
9000	7.61	9.10498	2.02946
10000	6.67	9.21034	1.89762

## Referências

- [1] [http://www.ipce.com.br/introducao\\_grd.htm](http://www.ipce.com.br/introducao_grd.htm)
- [2] A.I. Kingon, J.-P. Maria and S.K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
- [3] G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony, *J. Appl. Phys* **89**, 5243, 2001.
- [4] C. Julien and G.-A. Nazri. *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (Kluwer, Boston, 1994).
- [5] J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
- [6] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [7] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications* (VCH, Weinheim, 1995).
- [8] G. Alderborn, in *Pharmaceutics: The Science of Dosage form Design*, edited by M.E. Aulton (Churchill Livingstone, Edinburgh, 2002), chap. 27, 2<sup>nd</sup> ed.
- [9] M.K. Coakley and M.D. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
- [10] R. Bartnikas, *Engineering Dielectrics, v. II, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques* (ASTM Publication, Baltimore, 1987).
- [11] Chen C. Ku and Raimond Liepins, *Electrical Properties of Polymers - Chemical Principles* (Hanser Publishers, Munic, Viena, Nova York, 1987).
- [12] Derek D. Hass, *Dielectric Sensing of Ceramic Particle Suspensions*. M.S. Thesis, University of Virginia, 1996.
- [13] J.R. Reitz, F.J. Milford e R.W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética* (Elsevier Editora Ltda, São Paulo, 1982).
- [14] G. Williams and D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [15] J. Hopkinson, *Philosophical Transactions* **166**, 489 (1876).
- [16] M.J. Curie, *Ann.de Chiimie et de Physyque* **18**, 203 (1889).
- [17] E.R. von Schweidler, *Annalen der Physik* **24**, 711 (1907).
- [18] B. Gross, *Zeitschrift Für Physik* **107**, 217 (1937).
- [19] B. Gross e P. Rocha, *An. Acad. Bras. Cien.* **IX**, 187 (1937).
- [20] B. Gross e P. Rocha, *An. Acad. Bras. Cien.* **IX**, 309 (1937).
- [21] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
- [22] K. Weron, *Journal of Physiscs: Condensed Matter* **3**, 9151 (1999).
- [23] D.W. Davidson and R.H. Cole, *J. Chem. Phys* **19**, 1484 (1951).
- [24] P. Debye, *Polar Molecules* (Claredon Press, Oxford, 1929).
- [25] L.A. Dissado, R.R. Nigmatullin and R. M. Hill, in *Advances in Chemical Physics: Dynamical Processes in Condensed Matter*, n. 63, edited by M.W. Evans (J. Wiley & Sons Inc. Nova York, 1985).
- [26] L.A. Dissado, *Physica Scripta* **T1**, 110 (1982).
- [27] L.A. Dissado, *Chem. Phys.* **91**, 183 (1984).
- [28] L.A. Dissado and R.M. Hill, *Proc. Roy. Soc. London* **390**, 131 (1983).
- [29] L.A. Dissado and R.M. Hill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. V2* **80**, 291 (1984).
- [30] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series an Products* (Academic Press, San Diego, 2000), p. 816.
- [31] Chen C. Ku and Raimond Liepins, *Electrical Properties of Polymers* (Hanser Publishers, Munich, 1987), p. 336.
- [32] L.A. Dissado and R.M. Hill, *Nature* **279**, 685 (1979).
- [33] R.M. Hill, *Physics Status Solid (b)* **103**, 319 (1981).
- [34] L.A. Dissado and R.M. Hill, *Proc. R. Soc. London* **A390**, 131 (1983).
- [35] E.L. Kowalski, *Estudo da Borracha Natural por Meio de Técnicas de Caracterização de Dielétricos*. Tese de Doutorado, UFPR, 2006.