

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ELÉTRICA

JEAN CARLOS GENTILINI

O COMPORTAMENTO DE DIELÉTRICOS NA
PRESENÇA DE CAMPOS ELÉTRICOS E A SUA
DESCRIÇÃO EM TERMOS DA FUNÇÃO RESPOSTA
DIELÉTRICA

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2012

JEAN CARLOS GENTILINI

**O COMPORTAMENTO DE DIELÉTRICOS NA
PRESENÇA DE CAMPOS ELÉTRICOS E A SUA
DESCRIÇÃO EM TERMOS DA FUNÇÃO RESPOSTA
DIELÉTRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Elétrica” – Área de Concentração: Sistemas e Processamento de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Doff Sotta
Gomes

PATO BRANCO

2012

G338c Gentilini, Jean Carlos.
O comportamento de dielétricos na presença de campos elétricos e a sua descrição em termos da função resposta dielétrica / Jean Carlos Gentilini. -- Pato Branco: UTFPR, 2012.
89 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Pato Branco, PR, 2012.

Bibliografia: f. 81-83.

1. Polarização. 2. Materiais dielétricos. 3. Função resposta dielétrica. 4. Modelo de Dissado e Hill. I. Gomes, Adriano Doff Sotta, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

CDD 22. ed. 621.3

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 017


O comportamento de dielétricos na presença de campos elétricos e a sua descrição em termos da função resposta dielétrica.

por

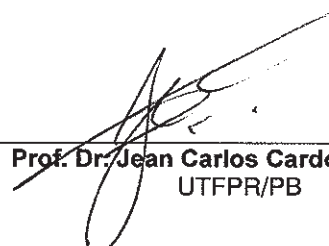
Jean Carlos Gentilini

Dissertação apresentada às nove horas do dia dezoito de dezembro de dois mil e doze, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA, Linha de Pesquisa – Análise de Sistemas Dinâmicos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (Área de Concentração: Sistemas e Processamento de Energia), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho. . . . *A.P.R.O.V.A.D.O.*

Banca examinadora:



Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto
Benvenho
UFABC



Prof. Dr. Jean Carlos Cardozo da Silva
UTFPR/PB



Prof. Dr. Ivo de Lourenço Júnior
UTFPR/PB



Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes
UTFPR/PB (Orientador)

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Rafael Cardoso
Coordenador do PPGEE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

A minha família, em especial a minha noiva Dulce, meus pais Jandir e Terezina e meus irmãos Jeana e Alan, pelo apoio, motivação e compreensão.

Ao meu orientador por acreditar que seria possível chegar até aqui.

A todos os meus colegas e amigos do Mestrado, em especial ao Newton, Zamadei, Jacson, Carlos, Heberty, Felipe, Alécio e Onerio por muitas vezes compartilharmos as alegrias e superarmos os muitos problemas.

A todos os amigos que de uma forma ou outra me ajudaram nesse período.

A todos os professores do programa, em especial aos professores Mário Lúcio da Silva Martins, Jean Carlos Cardozo da Silva e Ivo de Lourenço Junior pela disponibilidade e considerações.

A CAPES pelo aporte financeiro.

RESUMO

GENTILINI, Jean Carlos. O COMPORTAMENTO DE DIELÉTRICOS NA PRESENÇA DE CAMPOS ELÉTRICOS E A SUA DESCRIÇÃO EM TERMOS DA FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA. 89 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2012.

Com o avanço da miniaturização de componentes e dispositivos eletrônicos ocorrida nos últimos anos, a utilização de materiais dielétricos e a necessidade de informações precisas sobre o comportamento dielétrico apresentado por estes materiais aumentou consideravelmente. Neste trabalho é apresentado inicialmente as motivações para o estudo do comportamento dielétrico e da modelagem da função resposta dielétrica. A partir da teoria proposta por Debye e identificando suas peculiaridades, são exploradas algumas extensões deste modelo e analisada a interpretação da função resposta proposta por estes. Muitos modelos assumiam a existência de múltiplas interações envolvendo os dipolos com o meio dielétrico, as quais contribuíam para a dinâmica do comportamento dielétrico, somente mais tarde é que estas múltiplas interações ganharam uma conexão entre a resposta dielétrica observada com as propriedades intrínsecas do material. Por meio do modelo proposto por Dissado e Hill e assumindo dados experimentais disponíveis na literatura para alguns materiais, foi testada a validade da função resposta resultante do modelo, na qual verificou-se a capacidade da mesma em ajustar as curvas para as componentes real e imaginária da permissividade para uma grande variedade de materiais dielétricos. A partir das simulações e análises realizadas, ficou evidente a dependência do comportamento dielétrico com a temperatura, fato este que deverá ser abordado em trabalhos futuros.

Palavras-chave: Polarização, Materiais Dielétricos, Função Resposta Dielétrica, Modelo de Dissado e Hill.

ABSTRACT

GENTILINI, Jean Carlos. THE BEHAVIOR OF DIELECTRICS IN THE PRESENCE OF ELECTRIC FIELDS AND YOUR DESCRIPTION IN TERMS OF DIELECTRIC RESPONSE. 89 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2012.

With the improvement of miniaturization of electronic components and devices occurred in recent years, the use of dielectric materials and the need for accurate information about the dielectric behavior displayed by these materials has increased considerably. In this work is initially presented the motivations for the study of dielectric behavior and the modeling of the dielectric response function. From the theory proposed by Debye and identifying its peculiarities, are exploited some extensions of this model and analyzed the interpretation of response function proposed by these. Many models used to assume the existence of multiple interactions involving the dipoles with the dielectric medium, which contributed to the dynamics of the dielectric behavior, only later the multiple interactions won a connection between the dielectric response observed with the intrinsic properties of the materials. Through the model proposed by Dissado and Hill and assuming experimental data available in bibliography for some materials, was tested the validity of the response function resulting from the model, in which was verified the ability of the same to adjust the curves for the real and imaginary components of permittivity to a wide variety of dielectric materials. From the simulations and analyzes performed, was evident the dependence of dielectric behavior with temperature, a fact that should be discussed in future works.

Keywords: Polarization, Dielectric Materials, Dielectric Response Function, Dissado and Hill Model.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	– (a) Representação da molécula de água H_2O , molécula polar (LABFILTER.COM, 2011). (b) Representação da molécula de Trifluoreto de Boro BF_3 , molécula apolar (COMMONS., 2011).	19
FIGURA 2.2	– Gráfico da variação da polarização com relação a frequência (REZENDE, 2004).	21
FIGURA 2.3	– Gráfico da componente real e imaginária da permissividade ε em função da frequência ω (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987).	27
FIGURA 2.4	– Gráfico da polarização observada ao campo elétrico aplicado.	29
FIGURA 2.5	– Gráfico de um campo descrito por meio de um pulso de onda quadrada.	30
FIGURA 3.1	– Gráficos das componentes ε' e ε'' para o modelo de Debye em função da frequência do campo aplicado.	35
FIGURA 3.2	– Comparativo entre os gráficos da componente real da permissividade com relação a frequência para os modelos de Cole-Cole e Cole-Davidson, onde $\gamma_c = 1 \cdot 10^3 \text{Hz}$.	37
FIGURA 3.3	– Comparativo entre os gráficos da dependência da componente imaginária da permissividade com relação a frequência para os modelos de Cole-Cole e Cole-Davidson, onde $\gamma_c = 1 \cdot 10^3 \text{Hz}$.	38
FIGURA 3.4	– Gráfico comparativo da $\tan(\delta)$ do <i>Cloreto de Sódio</i> à 358,15K obtida experimentalmente segundo (HIPPEL, 1954), com as curvas obtidas por meio dos modelos de Debye e Cole-Cole.	39
FIGURA 3.5	– Gráfico da dispersão dielétrica $\varepsilon'(\omega)$ e o espectro de perda $\varepsilon''(\omega)$ da água à 273,35K (BUCHNER; STAUBER, 1999).	40
FIGURA 3.6	– Gráfico com os valores experimentais para a $\tan(\delta)$ obtidos da Figura 3.5 e a curva da $\tan(\delta)$ por meio da Equação (3.20) da água à 273,35K (BUCHNER; STAUBER, 1999), ambas em função da frequência.	41
FIGURA 4.1	– Gráfico da componente real e imaginária de z_0 em função da frequência da força harmônica aplicada.	45
FIGURA 4.2	– Fotografia do dispositivo composto por uma bússola e um solenoide, utilizado para a aquisição dos dados.	46
FIGURA 4.3	– Gráfico do tempo de relaxação associado a bússola 1.	47
FIGURA 4.4	– Gráficos dos tempos de relaxação associado ao conjunto de quatro bússolas.	47
FIGURA 4.5	– Gráfico do comportamento da componente χ'' , descrita na equação (4.18), para o conjunto de dados exibido na Tabela 4.1.	51
FIGURA 5.1	– Disposição dos dipolos na ausência de um campo aplicado segundo a teoria de Debye.	56
FIGURA 5.2	– Comportamento dos dipolos frente a aplicação de um campo	

	magnético $B(t)$	56
FIGURA 5.3	– Disposição unidimensional dos dipolos na ausência de um campo aplicado segundo a teoria de Dissado e Hill.	57
FIGURA 6.1	– Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do <i>Pentaclorotolueno</i> à temperatura de 246, 65K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 3,2 \cdot 10^3 \text{Hz}$ e $k = 0,23$	65
FIGURA 6.2	– Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do <i>Pentaclorotolueno</i> à temperatura de 293, 15K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$ e $k = 0,205$	66
FIGURA 6.3	– Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do <i>Pentaclorotolueno</i> à temperatura de 333, 15K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 1,8 \cdot 10^6 \text{Hz}$ e $k = 0,18$	67
FIGURA 6.4	– Gráfico do comportamento da componente real da permissividade elétrica do <i>Pentaclorotolueno</i> e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 246, 65K, 293, 15K e 333, 15K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizadas em frequência com $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$	67
FIGURA 6.5	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Pentaclorotolueno</i> e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 246, 65K, 293, 15K e 333, 15K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizadas com $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$	68
FIGURA 6.6	– Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para o <i>Cloroacetato de Polivinila</i> à 339, 15K, onde $\gamma_c = 350 \text{Hz}$ e $k = 1,89$	69
FIGURA 6.7	– Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para o <i>Cloroacetato de Polivinila</i> à 343, 15K, onde $\gamma_c = 865 \text{Hz}$ e $k = 1,84$	69
FIGURA 6.8	– Gráfico do comportamento da componente real da permissividade elétrica do <i>Cloroacetato de Polivinila</i> e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as duas temperaturas, em vermelho à 339, 15K e em verde à 343, 15K, normalizadas em $\gamma_c = 350 \text{Hz}$	70
FIGURA 6.9	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Cloroacetato de Polivinila</i> e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as duas temperaturas, em vermelho à 339, 15K e em verde à 343, 15K, normalizadas em $\gamma_c = 350 \text{Hz}$	70
FIGURA 6.10	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Polipropileno</i> e o ajuste proporcionado pela equação (5.11) para a temperatura de 290K, onde $\gamma_c =$	

	$2 \cdot 10^3 \text{Hz}$ e $k = 6,25$	71
FIGURA 6.11	– Gráficos dos comportamentos da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Polipropileno</i> e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 285K e 295K. Para a temperatura de 285K, $\gamma_c = 400 \text{Hz}$ e $k = 6,24$. Para a temperatura de 295K, $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^3 \text{Hz}$ e $k = 6,20$	71
FIGURA 6.12	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Polipropileno</i> e o ajuste proporcionado pela equação (5.11) para as temperaturas de 285K, 290K e 295K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizados em frequência com $\gamma_c = 2 \cdot 10^3 \text{Hz}$	72
FIGURA 6.13	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica à temperatura de 273,15K do <i>Brometo n – docosil</i> e o ajuste do modelo, para $\gamma_c = 5,7 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,0032$	73
FIGURA 6.14	– Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica às temperaturas de 243,15K e 293,15K para o <i>Brometo n – docosil</i> em conjunto com os ajustes do modelo. Para a temperatura de 243,15K, $\gamma_c = 3,9 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,00241$. Para a temperatura de 293,15K, $\gamma_c = 6,6 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,00407$	73
FIGURA 6.15	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>Brometo n – docosil</i> e os ajustes do modelo para as três temperaturas, em azul à 243,15K, em vermelho à 273,15K e em verde à 293,15K, normalizadas com $\gamma_c = 5,7 \cdot 10^9 \text{Hz}$	74
FIGURA 6.16	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica para o <i>BaTi₇MgO₁₆</i> e a forma prevista pelo modelo para a temperatura de 230,15K, onde $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^5 \text{Hz}$ e $k = 2,45$	75
FIGURA 6.17	– Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica às temperaturas de 213,15K e 248,15K para o <i>BaTi₇MgO₁₆</i> e os ajustes do modelo. Para a temperatura de 213,15K, $\gamma_c = 3,8 \cdot 10^5 \text{Hz}$ e $k = 2,35$. Para a temperatura de 248,15K, $\gamma_c = 1,45 \cdot 10^6 \text{Hz}$ e $k = 2,6$	75
FIGURA 6.18	– Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do <i>BaTi₇MgO₁₆</i> e os ajustes do modelo para as três temperaturas, em azul à 213,15K, em vermelho à 230,15K e em verde à 248,15K, normalizadas com $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^5 \text{Hz}$	76
FIGURA 6.19	– Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica prevista pela equação (5.11) para dois casos hipotéticos em que $n = 0,40$. Em azul o comportamento previsto para $m = 0,40$ e em verde o comportamento previsto para $m = 0,60$. Em ambos o valor assumido por k foi o mesmo.	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Resultados das medidas para τ de cada bússola obtidas a partir da Figura 4.4.	51
TABELA 6.1 – Valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais segundo (HILL, 1981).	64
TABELA A.1 – Valores para a $\tan(\delta)$ multiplicados por 10^4 , em função da frequência em Hz (HIPPEL, 1954).	84
TABELA A.2 – Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais.	87
TABELA A.3 – Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais. (Continuação)	88
TABELA A.4 – Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais. (Continuação)	89

LISTA DE SÍMBOLOS

Q	Fator de qualidade.
q	Vetor de onda.
p	Vetor momento de dipolo.
q'	Carga positiva do dipolo.
d	Distância entre as cargas positiva e negativa do dipolo.
Δv	Variação de volume.
N	Número de dipolos.
n'	Número de dipolos por unidade de volume.
$\hat{\chi}$	Susceptibilidade complexa.
χ_0	Susceptibilidade elétrica na ausência de um campo elétrico.
χ	Susceptibilidade elétrica.
$\chi'(\omega)$	Componente real da Susceptibilidade elétrica com relação a frequência.
$\chi''(\omega)$	Componente imaginária da Susceptibilidade elétrica com relação a frequência.
$\hat{\epsilon}$	Permissividade elétrica complexa.
ϵ_∞	Permissividade no equilíbrio assintótico.
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo.
ϵ	Permissividade elétrica.
ϵ_2	Permissividade elétrica em frequências intermediárias.
$\epsilon'(\omega)$	Componente real da permissividade elétrica com relação a frequência.
$\epsilon''(\omega)$	Componente imaginária da permissividade elétrica com relação a frequência.
k'	Constante de proporcionalidade entre ϵ e ϵ_0 .
τ	Tempo de relaxação dielétrica.
τ_1	Tempo de relaxação dielétrica associado ao primeiro pico.
τ_2	Tempo de relaxação dielétrica associado ao segundo pico.
γ	Constante de amortecimento ou tempo de relaxação para um dado oscilador.
γ_c	Raio de relaxação constante do dielétrico.
γ_q	Raio de relaxação do dielétrico dependente do campo aplicado.
γ_l	Raio de relaxação do dielétrico dependente das interações com o meio.
ω_0	Frequência natural de oscilação.
ω	Frequência angular.
Δt	Variação de tempo.
D_0	Vetor deslocamento elétrico no vácuo.
$D(t)$	Vetor deslocamento elétrico.
E_0	Amplitude do campo elétrico aplicado no vácuo.
$E(t)$	Campo elétrico dependente do tempo.
P	Polarização Constante.
$\overline{P(t)}$	Polarização dependente do tempo.
$\overline{P(t)}$	Potência média no tempo.

\hat{P}	Polarização complexa.
Z	Impedância.
Y	Admitância.
δ	Defasagem entre o campo e a resposta do dielétrico.
$\delta(\omega)$	Atraso da resposta dielétrica da aplicação do campo dependente da frequência.
$\tan(\delta)$	Perda dielétrica.
$S(t-t')$	Função degrau unitário.
$f_p(t-t')$	Função resposta a aplicação de campo da forma impulso.
ϕ_r	Função resposta dielétrica.
$\langle \phi_c(t) \rangle$	Valor esperado para a função resposta dielétrica.
$F(t)$	Força dependente do tempo.
F_0	Amplitude da força aplicada.
A	Amplitude de oscilação.
m'	Massa de uma partícula acoplada a um oscilador harmônico.
c	Constante elástica de uma mola.
$\overline{P(t)}$	Potência média dissipada.
B_0	Campo magnético da terra.
$B(t)$	Campo magnético harmônico dependente do tempo.
B_s	Campo magnético no interior de um solenóide.
φ	Constante de fase no movimento harmônico.
θ	Posição angular.
θ_0	Posição angular de equilíbrio.
$\theta_{\alpha q}(t)$	Termo responsável pelo banho térmico na forma clássica da equação de Dissado-Hill.
$\theta_{l'}$	Termo responsável pelo banho térmico na equação quântica de Dissado-Hill.
n_r	Índice de refração.
α	Parâmetro da equação de Cole-Cole relacionada ao material dielétrico com valor compreendido entre 0 e 1.
β	Parâmetro da equação de Cole-Davidson relacionada ao material dielétrico com valor compreendido entre 0 e 1.
$a_{\alpha q}$	Variável responsável pela evolução da resposta dielétrica no modelo de Dissado-Hill dependente do momento q transferido pelo campo aplicado.
$a_{\alpha q}(t)$	Variável responsável pela evolução dinâmica da resposta dielétrica no modelo de Dissado-Hill dependente do momento q transferido pelo campo aplicado.
$a_{\alpha l}(t),$ $a_{\alpha' K}$	Variáveis responsáveis pela resposta dielétrica no modelo de Dissado-Hill relacionadas a estados intermediários K e l .
$a_0(t)$	Variável responsável pela evolução dinâmica da resposta dielétrica no modelo de Dissado-Hill para $q = 0$.
k	Constante multiplicativa responsável pela amplitude da resposta dielétrica no modelo de Dissado e Hill.
T	Temperatura.
m	Parâmetro associado as interações extra-cluster no modelo de Dissado-Hill.

n	Parâmetro associado as interações intra-cluster no modelo de Dissado-Hill.
∞	Infinito.
e	exponencial.
ξ	Comprimento de correlação.
η	Frequência de oscilação do cluster.
\hbar	Constante de Planck.
V_{Kq}	Intensidade de interação entre os modos da rede.
a_l	Operador de aniquilação.
a_l^\dagger	Operador de criação.
$C(t)$	Função de correlação.
F	Força em Newtons, entre duas cargas puntiformes q_1 e q_2 .
C	Capacitância.
R	Resistência elétrica.
X	Reatância.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 INTRODUÇÃO	18
2.2 A POLARIZAÇÃO DOS MATERIAIS	18
2.2.1 Polarização Orientacional ou Dipolar	21
2.3 A POLARIZAÇÃO E A SUA DEPENDÊNCIA COM O CAMPO ELÉ- TRICO APLICADO	22
2.4 A FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA	27
2.4.1 Funções Resposta Dielétricas: Casos Particulares	28
3 A FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA: O MODELO DE DEBYE E SUAS EXTENSÕES	32
3.1 INTRODUÇÃO	32
3.2 O MODELO DE DEBYE PARA A POLARIZAÇÃO DE MEIOS DIELÉ- TRICOS	32
3.3 AS EQUAÇÕES DE COLE-COLE E COLE-DAVIDSON PARA A DES- CRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA	36
4 DINÂMICA DE RELAXAÇÃO EM MEIOS DIELÉTRICOS: UMA APLICAÇÃO ENVOLVENDO OSCILADORES HARMÔNICOS 42	
4.1 INTRODUÇÃO	42
4.2 O OSCILADOR AMORTECIDO E FORÇADO REVISITADO	43
4.3 OSCILAÇÕES AMORTECIDAS E FORÇADAS DA AGULHA DE UMA BÚSSOLA	46
4.4 A INTERPRETAÇÃO FÍSICA DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE DEBYE	48
4.5 A DINÂMICA DE RELAXAÇÃO EM MEIOS DIELÉTRICOS: UM EXEM- PLO ENVOLVENDO OSCILADORES HARMÔNICOS	49
5 O MODELO DE DISSADO E HILL	54
5.1 INTRODUÇÃO	54
5.2 OS PRINCIPAIS ASPECTOS DO MODELO DE DISSADO E HILL	55
5.3 A FUNÇÃO RESPOSTA DE DISSADO E HILL	58
6 ALGUNS RESULTADOS DO MODELO DE DISSADO E HILL 63	
6.1 INTRODUÇÃO	63
6.2 OS PARÂMETROS DO MODELO E A DESCRIÇÃO DA RESPOSTA DIELÉTRICA	63
7 CONCLUSÕES	78
7.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	79

REFERÊNCIAS	81
Anexo A – ANEXOS	84
A.1 A EQUAÇÃO DE COLE-COLE PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA	85
A.2 O MODELO DE COLE-DAVIDSON	86

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais disponíveis para fabricação de dispositivos eletrônicos destacam-se os chamados condutores, supercondutores, semicondutores e isolantes. Uma distinção mais precisa entre estes tipos de materiais segue a partir da análise do espectro de bandas de energia associada a tais materiais (REZENDE, 2004).

Materiais isolantes apresentam uma grande importância para a eletrônica, pois muitas vezes são utilizados para montar ou isolar eletricamente fios e partes de dispositivos e circuitos. Os materiais mais utilizados nestas aplicações consistem de cerâmicas, resinas e uma grande variedade de polímeros, os quais são materiais formados por macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligações covalentes (CANEVAROLO, 2002).

Elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais frente a aplicação de um campo elétrico externo, alguns materiais assim como os materiais isolantes possuem íons ou moléculas que sob a ação de um campo elétrico externo sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações, mesmo sem produzir corrente elétrica estes materiais apresentam uma resposta a ação de um campo elétrico aplicado, sendo assim classificados como **materiais dielétricos**.

Dentre as aplicações mais tradicionais de materiais dielétricos estão a fabricação dos mais variados tipos de capacitores, dentre eles os capacitores cerâmicos multicamadas MLCC e os capacitores MOS, bastante empregados em circuitos integrados. No entanto, dielétricos vêm sendo muito utilizados em sistemas de comunicação global e terrestre no desenvolvimento de componentes como filtros e antenas, por meio da utilização dos dielétricos ressonantes DRs. Devido às propriedades como alto fator de qualidade Q , diretamente associado a tangente de perda, permissividade relativa ϵ_r e frequência de ressonância termicamente estável τ_f apresentadas por alguns destes dielétricos é que os avanços na miniaturização dos dispositivos

eletrônicos pôde ocorrer (MAILADIL, 2008). Outras aplicações consistem na fabricação de dispositivos, dentre estes pode-se destacar aqueles baseados em materiais piezoelétricos, sendo que a piezoeletricidade é uma propriedade que alguns materiais dielétricos apresentam quando submetidos a uma tensão mecânica ou elétrica (REZENDE, 2004). De forma geral, o potencial que estes materiais proporcionam para a confecção dos mais variados tipos de sensores e componentes é bastante grande.

No tocante das aplicações, ocorre a necessidade de um conhecimento mais elaborado do chamado processo de relaxação dielétrica que estes materiais podem sofrer. Conforme MAILADIL (2008) e LICARI (2003) apontam, “devido a miniaturização de componentes como capacitores cerâmicos, que são empregados em dispositivos eletrônicos de alta precisão, é desejável que estes materiais apresentem uma perda dielétrica baixa”. Como não é possível testar experimentalmente todos os materiais dielétricos disponíveis, torna-se interessante pelo menos a uma classe de substâncias poliméricas ou cerâmicas um conhecimento mais detalhado a respeito da resposta dielétrica frente a aplicação de um campo elétrico.

A determinação da resposta de um material dielétrico em função do campo aplicado é um problema antigo, ainda em aberto e que têm levado a publicação de muitos trabalhos científicos. Inicialmente, DEBYE (1929) propôs que o movimento orientacional dos dipolos pertencentes ao dielétrico, da aplicação de um campo elétrico, poderia ser descrito por meio de uma equação diferencial de primeira ordem, devido a sua suposição de que as interações entre os dipolos eram desprezíveis. Neste sentido muitos modelos surgiram para descrever comportamentos não descritos pelo modelo de Debye, em grande maioria estes modelos assumiam a existência de interações envolvendo os dipolos. Sem identificar os significados físicos destas interações e as suas consequências na resposta observada, os autores buscavam descrever os comportamentos observados experimentalmente de forma adequada para classes de materiais, devido a falta de realidade física, estes modelos eram considerados modelos empíricos.

A proposta deste trabalho é apresentar os conceitos e ferramentas necessárias para a análise do problema descrito e por meio do modelo proposto por Dissado e Hill descrever de forma adequada o comportamento dielétrico para alguns materiais, de modo que posteriormente possa ser feita uma análise detalhada do comportamento dielétrico de materiais de interesse para a Eletrônica.

O presente trabalho segue organizado da seguinte forma. No Capítulo 2, são apresentados alguns conceitos e ferramentas necessários para a caracterização da polarização de materiais dielétricos e através de alguns exemplos é introduzida a noção de resposta dielétrica por meio da função resposta dielétrica. No Capítulo 3 é apresentada uma breve revisão da literatura especializada com alguns dos modelos propostos para a descrição da função resposta dielétrica, onde são indicadas as principais características e distinções destes modelos. No Capítulo 4, são apresentados alguns resultados, em particular os resultados do trabalho (DOFF et al., 2011), onde é realizada uma discussão geral a respeito dos princípios físicos envolvidos na elaboração de funções resposta dielétrica e a influência de se considerar uma distribuição de tempos de relaxação para a representação da polarização e relaxação de um meio dielétrico. O Capítulo 5 é destinado a apresentação do modelo de Dissado e Hill, sendo apresentadas as motivações para o desenvolvimento do modelo e as principais características e contribuições para o estudo do comportamento dielétrico dos materiais. No Capítulo 6, por meio de dados experimentais de alguns materiais são apresentados resultados de simulação, as quais representam os ajustes previstos pelo modelo de Dissado e Hill para as curvas das componentes real e imaginária da permissividade elétrica destes materiais. No Capítulo 7, são apresentadas as conclusões da realização deste trabalho e as sugestões para a realização de trabalhos futuros, as quais giram em torno da influência da temperatura na dinâmica de relaxação de materiais dielétricos de interesse para a Engenharia Elétrica e a Eletrônica e da descrição da resposta dielétrica de compostos dopados em relação ao comportamento de cada composto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

A proposta inicial deste trabalho é apresentar os conceitos e ferramentas necessárias para a análise do problema da descrição da resposta dielétrica quando da aplicação de um campo elétrico externo, visto a grande utilização destes materiais na indústria e que cujos comportamentos ainda carecem de estudos.

Num segundo momento o objetivo é por meio da função resposta dielétrica

proposta por (DISSADO; HILL, 1984) realizar simulações de modo a verificar a adequação da função com os dados experimentais apresentados por alguns materiais, dentre eles, polímeros e cerâmica. Percebidos os ajustes proporcionados e as relações envolvendo os parâmetros desta função, motivar um estudo elaborado envolvendo materiais empregados atualmente e sua dinâmica de comportamento dielétrico quando da variação da temperatura.

Os resultados deste trabalho visam proporcionar informações do ponto de vista acadêmico e tecnológico, visto que a permissividade e a perda dielétrica do material em função da frequência em determinadas temperaturas são as características principais observadas em um dielétrico para a aplicação dos mesmos na elaboração de componentes e dispositivos eletrônicos.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar os conceitos e ferramentas necessárias para iniciar a análise do problema.

- Apresentar alguns dos modelos utilizados na literatura para a descrição da resposta dielétrica, de modo que fique claro quais os processos e fenômenos envolvidos tanto na polarização quanto na relaxação de um dielétrico e as suas influências na resposta.

- Encontrar materiais dielétricos cujos dados experimentais quanto a resposta dielétrica são disponíveis em publicações, para que sejam feitas as simulações.

- Por meio do modelo proposto por (DISSADO; HILL, 1984) realizar simulações de modo a identificar os parâmetros para a função resposta dielétrica que melhor se adequam aos dados experimentais dos materiais dielétricos encontrados.

- De posse das simulações e dos parâmetros da função de Dissado e Hill relacionados, classificar os materiais quanto ao comportamento dielétrico apresentado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

A mais importante característica dos materiais dielétricos é a propriedade de se polarizarem sob a ação de um campo elétrico. A ideia de polarização de dielétricos surgiu pela primeira vez com Michael Faraday em meados de 1830. O processo de polarização de um material dielétrico frente a aplicação de um campo elétrico externo, corresponde a um processo de interação entre as cargas elétricas presentes no meio dielétrico e o campo aplicado, de certa forma pode-se resumir a polarização como sendo a mudança no arranjo ou posição das partículas eletricamente carregadas que compõem o material dielétrico.

A polarização e a forma com que materiais dielétricos respondem frente a aplicação de um campo elétrico, são questões de extrema importância no estudo dos materiais e das suas propriedades como componentes aplicados à eletrônica e a indústria em geral. Desta forma, um estudo detalhado da polarização em dielétricos e dos efeitos associados fazem-se necessário.

Neste capítulo são apresentados os principais tipos de polarização, dando enfoque a polarização orientacional ou dipolar por ocorrer em frequências de interesse para a eletrônica. Neste mesmo momento é iniciada a caracterização da função resposta por meio de casos específicos visando a apresentação de uma descrição de modelos mais complexos de funções resposta dielétrica a serem dadas posteriormente.

2.2 A POLARIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Dentre os materiais disponíveis para a elaboração de dispositivos elétricos além dos semicondutores e supercondutores, destacam-se os condutores e isolantes. Os materiais isolantes de forma geral possuem íons ou moléculas que quando expos-

tos a ação de um campo elétrico externo mesmo produzindo uma corrente elétrica desprezível sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações, tal efeito é denominado **Polarização** e tais materiais são caracterizados como **dielétricos**.

Dentre os materiais dielétricos, existem aqueles formados por substâncias polares e os formados por substâncias apolares. Substâncias polares são aquelas formadas por moléculas polares, ou seja, que possuem um momento de dipolo permanente. O caso mais simples de molécula polar é a água H_2O , a molécula de água é formada por dois átomos de Hidrogênio e um de Oxigênio, devido a este último ser mais eletronegativo e das ligações entre os átomos de Hidrogênio e Oxigênio formarem um ângulo de aproximadamente 105° , tal separação representa um dipolo elétrico, por ser intrínseco diz-se que a água possui um momento de dipolo permanente. Outras moléculas como as de Fosgênio $COCl_2$ e a Amônia NH_3 também são exemplos de moléculas polares. Substâncias apolares são aquelas que não apresentam esta configuração dipolar, como exemplo, a molécula de Trifluoreto de Boro BF_3 , nesta molécula há três átomos de Flúor e um de Boro, sendo o Flúor o mais eletronegativo, porém como a configuração da molécula é trigonal planar, onde as ligações entre os átomos de Flúor e o de Boro formam ângulos de 120° , não há uma separação de cargas configurando uma forma dipolar, sendo assim uma molécula apolar. Nas partes (a) e (b) da Figura 2.1 são representadas as moléculas de água H_2O e a de Trifluoreto de Boro BF_3 , representando uma molécula de configuração polar e uma de configuração apolar, respectivamente.



Figura 2.1: (a) Representação da molécula de água H_2O , molécula polar (LAB-FILTER.COM, 2011). (b) Representação da molécula de Trifluoreto de Boro BF_3 , molécula apolar (COMMONS., 2011).

Identificando o vetor deslocamento como \vec{d} , orientado na direção de $-q'$ para $+q'$, o vetor momento de dipolo \vec{p} associado a cada molécula é descrito pelo

produto

$$\vec{p} = q'\vec{d}. \quad (2.1)$$

Na ausência de um campo elétrico aplicado, cada elemento de volume do dielétrico não possui um momento de dipolo, uma vez que a soma algébrica de todas as cargas é zero (TAREEV, 1979). A aplicação de um campo elétrico provoca no dielétrico uma reorganização das moléculas, neste caso, um elemento de volume do dielétrico terá um momento de dipolo diferente de zero e igual a soma algébrica dos momentos de dipolo de todas as moléculas polarizadas neste elemento de volume. Se N é o número de dipolos em um volume Δv , então $n' = N/\Delta v$ representa o número de dipolos por unidade de volume no material considerado, considerando um volume ΔV , tem-se

$$p_{total} = \sum_{i=1}^N p_i \quad (2.2)$$

onde cada p_i pode ser diferente. A polarização P é então definida como o limite descrito abaixo

$$P = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (2.3)$$

cuja dimensão é de Coulomb por metro quadrado (HAYT WILLIAM H., 1983).

Com relação ao campo elétrico aplicado a um material dielétrico, o processo de polarização também irá depender da intensidade e frequência deste campo. De acordo com a frequência do campo é que um determinado tipo de polarização irá ser predominante, pode se separar as contribuições dos tipos de polarização em função da frequência segundo a Figura 2.2.

Na Figura 2.2, P representa o tipo da polarização predominante em um material dielétrico em função da frequência. Como pode ser observado, existem várias faixas de frequência em destaque, cada uma compreendendo um tipo de polarização em especial. Entre as frequências f_1 e f_2 a polarização predominante é a dipolar, a de interesse e que será melhor descrita na sequência. Entre as frequências f_2 e f_3 (da ordem de 10^{12} à 10^{15} Hz) a polarização identificada é a iônica, que consiste no deslocamento mútuo dos íons que formam uma molécula heteropolar (Iônica), ou seja,

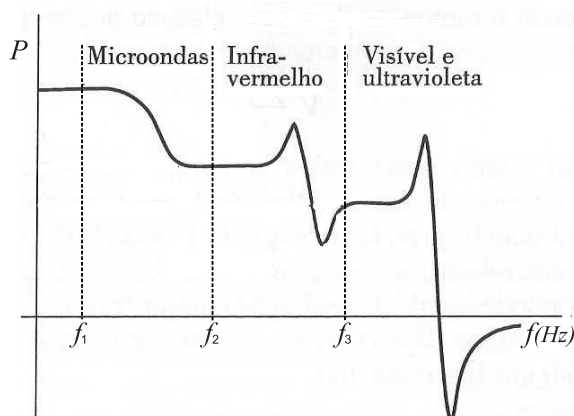


Figura 2.2: Gráfico da variação da polarização com relação a frequência (REZENDE, 2004).

na presença do campo elétrico, os íons positivos e negativos sofrem deslocamentos em relação uns aos outros, induzindo momentos de dipolos (HECHT, 1990). Em frequências acima de f_3 (acima de 10^{15} Hz) a polarização é a eletrônica, neste caso o campo elétrico aplicado distorce a nuvem eletrônica, deslocando-a em relação aos núcleos e assim produzindo um momento de dipolo (HECHT, 1990).

Pode ser observado que a contribuição proveniente da polarização dipolar ocorre em frequências mais baixas, de certa forma necessitando menos energia para ocorrer, além de representar a contribuição mais significativa da polarização no material dielétrico, nestas frequências o campo orienta os dipolos que compõem o material na direção em que é aplicado, por este motivo a polarização é denominada orientacional ou dipolar. Em frequências mais elevadas, há somente a ocorrência da polarização iônica e eletrônica, ditas polarizações por deslocamento, visto que nestes processos há separação ou transporte de cargas.

2.2.1 POLARIZAÇÃO ORIENTACIONAL OU DIPOLAR

Dielétricos polares possuem uma tendência a polarização orientacional quando da aplicação de um campo elétrico, a qual pode ocorrer em frequências até da ordem de 10^{12} Hz. Se considerada uma molécula dipolar e um campo elétrico aplicado perpendicularmente a linha imaginária que liga a carga positiva a negativa do dipolo, devido a ação do campo sobre tal configuração dipolar a tendência é ocorrer uma orientação ou deslocamento angular na direção em que o campo elétrico é aplicado. É sabido que uma substância qualquer é formada por moléculas que estão em

constante movimento térmico, quando a polarização dipolar ocorre, o movimento associado as moléculas é também devido a estes movimentos térmicos. Desta forma a polarização em sua descrição completa esta diretamente ligada ao comportamento térmico das moléculas e a intensidade do campo elétrico aplicado, neste estudo não será considerada diretamente a contribuição dos efeitos térmicos para a polarização, visto que para descrever estes fenômenos seriam necessários muitas variáveis e tal problema seria extremamente complexo (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987) (TAREEV, 1979).

A polarização em materiais dielétricos pode ainda ser dividida em dois casos com relação as características do campo aplicado, podendo ser dita Estática ou Dinâmica. A Polarização Estática é a polarização provocada por um campo elétrico externo constante ou que devido ao tempo que o material esta submetido aos efeitos do campo, esta em equilíbrio com o mesmo, ou seja, o campo elétrico já não causa mais mudanças na ordem estrutural das moléculas e íons do material dielétrico. A Polarização Dinâmica por sua vez é a polarização resultante da aplicação de um campo elétrico variável no tempo, ou seja $E = E(t)$, conseqüentemente a polarização não estará necessariamente em equilíbrio com o campo, sendo dependente do tempo e dada por $P = P(t)$.

2.3 A POLARIZAÇÃO E A SUA DEPENDÊNCIA COM O CAMPO ELÉTRICO APLICADO

Como visto anteriormente, os vários tipos de polarização ocorrem predominantemente em faixas de frequências distintas. Nesta seção será identificada a conexão existente entre a polarização observada e o campo elétrico aplicado. Inicialmente o interesse é descrever de forma simplificada os efeitos do campo elétrico em um meio dielétrico, ou seja, a polarização do dielétrico, para que posteriormente seja feita uma descrição mais detalhada sobre este processo.

Uma vez definido o conceito de polarização, como visto, consiste da reorganização espacial de cargas, ou seja, do somatório dos momentos de dipolos por unidade de volume resultante da aplicação de um campo, pode ser então estabelecida a relação entre a polarização e o campo elétrico aplicado. Para isso deve-se notar que os movimentos de reordenação associados as partículas microscópicas, necessitam de

um certo tempo para que ocorram, assim se a variação do campo elétrico se der de forma mais rápida do que a resposta do meio, então a polarização deste meio será variável com o tempo e dependente das propriedades de interação entre o campo aplicado e as moléculas do qual o meio dielétrico é formado, pois cada uma apresenta um tempo de relaxação τ de resposta, estes ainda podendo variar de acordo com as condições em que o dielétrico se encontra, bem como pressão e temperatura.

Se as variações do campo elétrico ocorrerem de forma mais lenta que o movimento das partículas microscópicas, então neste caso a polarização e o campo elétrico aplicado estarão em equilíbrio em um dado instante t , dessa forma o estado de polarização do material é quase estático (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987). No caso de um dielétrico isotrópico linear, há uma proporcionalidade direta entre a polarização e o campo elétrico aplicado, fato este dado experimentalmente, podendo-se assim expressar P em função do campo por meio de uma equação linear

$$P(t) = \chi E(t). \quad (2.4)$$

Neste caso é considerada a susceptibilidade elétrica χ^1 constante, porém se o interesse fosse descrever de forma mais completa o processo, a mesma deveria ser descrita levando-se em consideração algumas condições do material, bem como temperatura, pressão e composição, tornando a abordagem um tanto complexa.

Quando o interesse é estudar as propriedades de um campo elétrico $E(t)$ em um dado material, como em um dielétrico por exemplo, é introduzido o conceito de vetor deslocamento elétrico $D(t)$, este por sua vez representa o campo elétrico aplicado no material. A relação entre o vetor deslocamento e o campo elétrico aplicado pode ser descrita por meio da seguinte equação para o caso quase estático

$$D(t) = \varepsilon E(t), \quad \text{onde } \varepsilon = 4\pi\chi + 1 \quad (2.5)$$

e representa a permissividade elétrica ε relacionada diretamente com a susceptibilidade elétrica do material. Uma discussão a respeito da permissividade ε é apresentada na sequência.

Em eletrostática, a permissividade elétrica do vácuo ε_0 , surge como uma

¹Representa o quão susceptivo um material é aos efeitos de um campo elétrico, ou seja, o quão polarizável ele é.

constante de proporcionalidade ao se introduzir a Lei de Coulomb entre duas cargas elétricas no vácuo (HALLIDAY et al., 1996), que em unidades Gaussianas assumem a forma

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^3} \vec{r} \quad (2.6)$$

onde \vec{F} é a força em Newtons, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, r a distância entre as cargas puntiformes q_1 e q_2 e \vec{r} o vetor que indica a direção da força. Entretanto, se as cargas estão imersas em um meio material, como em um dielétrico por exemplo, a força de interação entre as cargas diminui e este fato é acomodado pela definição de permissividade elétrica do meio, $\epsilon = k'\epsilon_0$. A medida da constante k' pode ser obtida de forma simples para campos elétricos estacionários, uma vez que um capacitor seja preenchido com um dado material dielétrico, a sua capacitância pode ser medida com o auxílio de um Capacitômetro, como $C = k'\epsilon_0 F(g)$, onde $F(g)$ depende da forma do capacitor, é possível determinar k' e conseqüentemente ϵ a partir desta expressão para um dado material.

Todavia, se o campo aplicado é variável no tempo, em particular para altas frequências, no interior do capacitor (FEYNMAN; SANDS, 2008) existirá além das características capacitivas, também a inclusão de efeitos resistivos e indutivos, de forma que neste caso o comportamento do capacitor é mapeado pela chamada admitância Y (ALEXANDER; SADIKU, 2003), definida por

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R + iX} \quad (2.7)$$

Sendo que Z é a impedância, a qual irá apresentar componentes real e imaginária, R e X , respectivamente. Sendo R a resistência e X a reatância, se $X < 0$ a reatância é capacitiva, por outro lado se $X > 0$, a reatância apresenta caráter indutivo. Desta forma, na situação mais geral possível, a permissividade do dielétrico inserido em um capacitor sujeito a ação de um campo variável no tempo, a altas frequências, deverá apresentar partes real ϵ' e imaginária ϵ'' , sendo

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.8)$$

onde se espera que para um campo elétrico aplicado constante, ou seja, $\omega = 0$ se tenha $\epsilon'' = 0$.

Como o interesse é estudar a polarização dinâmica, cuja variação do campo elétrico se dá de forma mais rápida que o tempo característico dos movimentos moleculares, ou seja, o movimento orientacional não é suficientemente rápido para acompanhar o campo. Considerando a aplicação em um material dielétrico de um campo elétrico harmônico variável no tempo, cuja forma é representada por:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t). \quad (2.9)$$

Para o caso de um dielétrico isotrópico linear, o vetor deslocamento elétrico devido a aplicação do campo harmônico, pode ser determinado considerando a frequência ω deste campo e uma constante de atraso δ representando o atraso entre a aplicação e a resposta do meio ao campo. Neste caso pode-se escrever que

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (2.10)$$

onde D_0 é a variação da amplitude do sinal cossenoidal. O termo δ que representa o atraso entre a interação e a resposta do material, também apresenta dependência com a frequência do campo aplicado. Como $\delta = \delta(\omega)$, a equação (2.10) pode ser reescrita como:

$$D(t) = D_0 \cos \delta(\omega) \cos(\omega t) + D_0 \sin \delta(\omega) \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

introduzindo a notação:

$$\cos \delta(\omega) = \varepsilon'(\omega) E_0 / D_0 \quad (2.12)$$

$$\sin \delta(\omega) = \varepsilon''(\omega) E_0 / D_0 \quad (2.13)$$

as quais, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ representam a parte real e imaginária da permissividade em função da frequência, respectivamente. Das equações (2.12) e (2.13), a equação (2.11) pode ser reescrita da forma:

$$D(t) = \varepsilon'(\omega) E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) E_0 \sin(\omega t) \quad (2.14)$$

Das equações (2.12) e (2.13) tem-se que:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\sin \delta(\omega)}{\cos \delta(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega) E_0 D_0}{\varepsilon'(\omega) E_0 D_0} \quad (2.15)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}. \quad (2.16)$$

Das equações (2.5) à (2.16) sabe-se que:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.17)$$

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.18)$$

$$D(t) = \varepsilon E(t). \quad (2.19)$$

Se considerado o vácuo, onde $\varepsilon = \varepsilon_0 = 1$ e

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad \text{onde } \varepsilon'' = 0 \text{ e } \varepsilon' = \varepsilon_0. \quad (2.20)$$

Pode ser observado que:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = 0, \quad \text{no vácuo.} \quad (2.21)$$

Como não há interação do campo com o meio, não há energia do campo sendo cedida, assim pode ser observado que $\delta(\omega)$ representa que o atraso entre a interação do campo com o meio é nula. Devido a este fato nota-se que a componente $\varepsilon''(\omega)$ esta relacionada as perdas de energia do campo, tal perda diz respeito a energia cedida pelo campo ao meio, a qual pode vir a polarizá-lo, como não há meio, no caso do vácuo, $\varepsilon'' = 0$. Em baixas frequências, onde o processo de polarização é quasi-estático, se $\omega = 0$, da equação (2.14) é encontrado que $D(t) = \varepsilon_0 E_0$, comparando com as equações (2.11) e (2.12) é percebido que $\varepsilon'(0) = \varepsilon$ e da equação (2.16) conclui-se que $\varepsilon''(0) = 0$.

Na Figura 2.3 é apresentado o gráfico das componentes real e imaginária da permissividade elétrica em função da frequência para um caso hipotético. Neste gráfico é possível observar a permissividade elétrica de uma substância polar hipotética em função da frequência do campo elétrico. A partir da Figura 2.3 pode ser notado que a parte real da permissividade elétrica ε' é superior a imaginária ε'' , porém a medida que a frequência torna-se maior, ocorrem picos de ε'' , picos estes, ocorrendo em frequências onde a ε' tem forma variável. De fato, a componente ε''

descreve a absorção de energia do campo pelo dielétrico, como pode ser observado na Figura 2.3 em duas regiões de frequências, ditas bandas de absorção, estes picos de absorção podem ser identificados. A componente ε' , neste caso pode ser utilizada para a caracterização das propriedades óticas do material, bem como o índice de refração n_r , uma vez que $n_r^2 = \frac{1}{2}(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''})$, que como observado apresenta comportamentos distintos para $\omega < \omega_0$ e $\omega > \omega_0$.

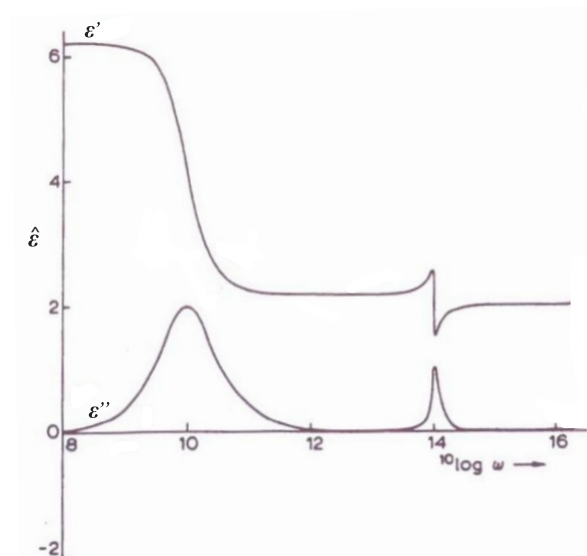


Figura 2.3: Gráfico da componente real e imaginária da permissividade ε em função da frequência ω (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987).

O interesse deste trabalho conforme citado anteriormente é a análise do comportamento de dielétricos em frequências onde a polarização existente é a orientacional, visto que em frequências mais elevadas os processos de polarização predominantes, iônica e eletrônica são de difícil caracterização devido a complexidade dos fenômenos envolvidos por se tratarem de processos de carácter atômico.

2.4 A FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA

Em geral o comportamento da resposta dielétrica de um material a interação com o campo aplicado irá depender além das características do campo, das propriedades dos dipolos elétricos microscópicos que compõem o material, que podem ser permanentes ou induzidos pelo campo elétrico. Nesta seção serão descritas funções resposta dielétrica hipotéticas, descrevendo a polarização orientacional de um meio devido a aplicação do campo elétrico, de forma que posteriormente a utilização de

modelos mais complexos se dê de forma natural.

2.4.1 FUNÇÕES RESPOSTA DIELÉTRICAS: CASOS PARTICULARES

Considerando um determinado material dielétrico o qual está sob os efeitos de um campo elétrico variável no tempo descrito pela equação:

$$E(t) = E_1 + (E_2 - E_1)S(t - t') \quad (2.22)$$

onde $S(t - t')$ é a função degrau unitário, sendo 1 quando $t' \leq t$ e 0 quando $t' > t$, ou seja, no instante de tempo $t = t'$ tem-se o campo constante E_2 e para um tempo $t < t'$, o campo atuante é E_1 . Tal comportamento pode ser descrito por meio da ilustração apresentada na Figura 2.4.

Como são considerados materiais dielétricos lineares², a polarização em um determinado instante t_0 devido a aplicação de um campo elétrico variável no tempo pode ser determinada pela combinação linear das contribuições anteriores da polarização. Assim $P(t) = P(t') + P'(t)$ e da mesma forma $E(t) = E(t') + E'(t)$, ou seja, o campo elétrico num dado momento pode ser descrito por meio da combinação linear:

$$E(t) = E_2 + E'(t), \text{ onde } E'(t) = (E_1 - E_2)(1 - S(t - t')) \quad (2.23)$$

Como a polarização é dada por $P(t) = \chi E(t)$, tem-se:

$$P(t) = \chi E_2 + \chi(E_1 - E_2)(1 - S(t - t')) \quad (2.24)$$

desta forma para $t < t'$, a polarização é constante e dada por $P(t) = \chi E_1$ e para $t \geq t'$, $S(t - t') = 1$, portanto $P(t) = \chi E_2$. Assim pode ser observado que a função $(1 - S(t - t'))$ descreve o comportamento da polarização frente a aplicação do campo, assim:

$$F_p(t - t') = 1 - S(t - t') \quad (2.25)$$

onde, F_p é a função resposta dielétrica para este caso hipotético. Sabe-se que o campo elétrico é determinado por $S(t - t')$, entretanto, a resposta da polarização é descrita pela função $F_p(t - t') = 1 - S(t - t')$. Esta relação sugere que ocorre um atraso (*delay*) entre a aplicação do campo e a resposta da polarização. Este é um resultado esperado, uma vez que o efeito de polarização deve ser precedido pela

²Dielétricos para os quais o princípio da superposição é válido.

causa, a aplicação do campo elétrico. Na Figura 2.4 pode ser observada a polarização $P(t)$ em função do tempo, frente a aplicação de um campo da forma degrau.

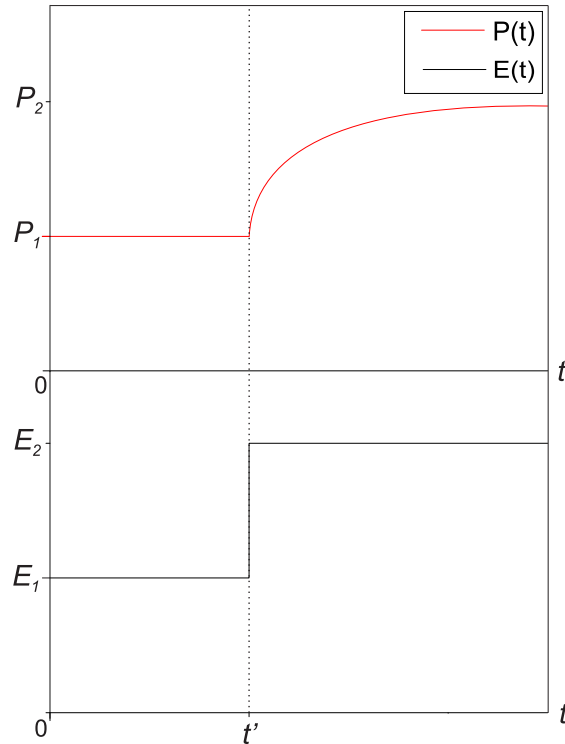


Figura 2.4: Gráfico da polarização observada ao campo elétrico aplicado.

Como pode ser observado na Figura 2.4, a polarização devida ao campo E_2 não se dá de forma instantânea, havendo uma defasagem δ na polarização em relação ao campo. De igual maneira pode ser observado que para um tempo muito grande sob os efeitos do campo a polarização do material estará em equilíbrio com o campo, ou seja $F_p(\infty) = 0$.

Se ao invés de considerada a aplicação de um campo da forma degrau fosse um campo cuja forma é descrita por uma função de onda quadrada definida por:

$$E(t) = E_1 S(t - (t_1 - \Delta t)) - E_1 S(t - t_1) \quad (2.26)$$

neste caso $E(t)$ será E_1 para tempos t tais que $t_1 - \Delta t \leq t < t_1$ e 0 para valor de t tais que $t < t_1 - \Delta t$, ou $t \geq t_1$, conforme ilustração na Figura 2.5.

Na Figura 2.5 pode-se observar que para $t < t_1 - \Delta t$ o campo $E(t) = 0$, pois $S(t - (t_1 - \Delta t)) = S(t - t_1) = 0$, de mesma forma $E(t) = 0$ para $t \geq t_1$, será diferente de zero e no caso igual a E_1 se t for tal que $t_1 - \Delta t \leq t < t_1$. Bem como no caso anterior havia um campo da forma degrau a partir do qual foi definida uma

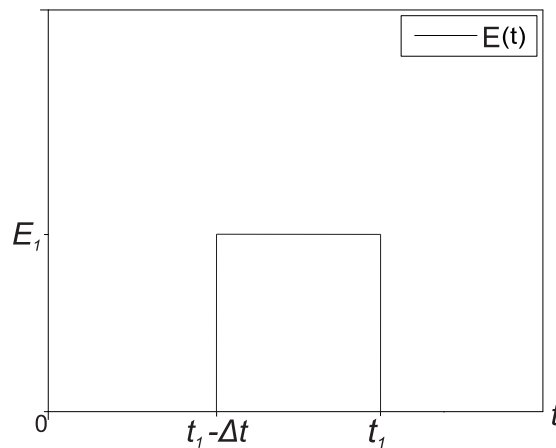


Figura 2.5: Gráfico de um campo descrito por meio de um pulso de onda quadrada.

função resposta $F_p(t - t') = 1 - S(t - t')$, de maneira semelhante, neste caso tem-se que:

$$F_p(t - t_1) = 1 - S(t - t_1) \quad \text{e} \quad F_p(t - t_1 + \Delta t) = 1 - S(t - t_1 + \Delta t) \quad (2.27)$$

Logo como a polarização P é definida $P(t) = \chi E(t)$, então temos:

$$P(t) = \chi E_1 (-F_p(t - t_1 + \Delta t) + F_p(t - t_1)) \quad (2.28)$$

Estes resultados podem ser expandido para uma situação envolvendo um campo cuja forma é uma série de pulsos quadrados ocorrendo periodicamente, para um caso deste a polarização será dada por:

$$P(t) = \chi \sum_{i=1}^n E_1 (-F_p(t - t_i + \Delta t) + F_p(t - t_i)) \quad (2.29)$$

onde $P(t)$ é a combinação linear de todos os “n” campos E_1 o qual o meio dielétrico foi submetido. Pode-se ainda reescrever a equação anterior como:

$$P(t) = \chi \sum_{i=1}^n E_1 \Delta t' \frac{(-F_p(t - t_i + \Delta t') + F_p(t - t_i))}{\Delta t'} \quad (2.30)$$

considerando o limite do contínuo, ou seja, $\Delta t' \rightarrow 0$, é obtido que:

$$P(t) = \chi \int_{-\infty}^t E(t') \left[\lim_{\Delta t' \rightarrow 0} \frac{-(F_p(t - t_i + \Delta t') - F_p(t - t_i))}{\Delta t'} \right] dt' \quad (2.31)$$

como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} \quad (2.32)$$

então

$$\lim_{\Delta t' \rightarrow 0} \frac{-F_p(t - t' + \Delta t') - F_p(t - t')}{\Delta t'} = -\frac{\partial F_p(t - t')}{\partial t} \quad (2.33)$$

definindo

$$f_p(t - t') = -\frac{\partial F_p(t - t')}{\partial t} \quad (2.34)$$

conclui-se que:

$$P(t) = \chi \int_{-\infty}^t E(t') f_p(t - t') dt' \quad (2.35)$$

Apesar da última igualdade ser o resultado de uma situação particular, ela será válida para outras funções resposta na descrição da polarização de um meio devido a aplicação de um campo $E(t)$ (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987).

Nos capítulos seguintes serão apresentados diversos modelos para a função resposta dielétrica $f_p(t-t') = \phi_r$ propostos na literatura, tais funções visam descrever o comportamento do meio frente a aplicação do campo.

3 A FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA: O MODELO DE DEBYE E SUAS EXTENSÕES

3.1 INTRODUÇÃO

Na última seção do capítulo anterior foi obtida a Equação (2.35), que estabelece a relação entre a polarização e o campo em termos da resposta do meio, que pode ser parametrizada através da $f_p(t - t') = \phi_r(t)$, chamada função resposta dielétrica.

No decorrer dos anos muitas funções resposta que são capazes de descrever o comportamento dielétrico de alguns materiais foram propostas na literatura, dentre estas podem ser citados (DEBYE, 1929), (FUOSS; KIRKWOOD, 1941), (HAVRI-LIAK; NEGAMI, 1966), (WILLIAMS; WATTS, 1970), e (DISSADO; HILL, 1984), na maioria das situações estas funções foram obtidas a partir de ajustes numéricos de funções partindo de resultados experimentais. Neste Capítulo serão apresentados alguns dos principais modelos propostos na literatura para a função resposta dielétrica e que se aplicam na descrição do comportamento dielétrico de alguns materiais.

3.2 O MODELO DE DEBYE PARA A POLARIZAÇÃO DE MEIOS DIELÉTRICOS

O primeiro modelo proposto para a descrição da polarização de materiais dielétricos foi desenvolvido por Peter Josephus Wilhelmus Debye, ganhador do prêmio Nobel de Química em 1936. Em Seu Livro *Polar Molecules* DEBYE (1929) admitiu que em materiais formados por moléculas contendo um momento de dipolo permanente onde as moléculas se encontravam afastadas umas das outras, não apresentavam forte interação entre os dipolos e assim poderiam ser negligenciadas. Neste sentido Debye propôs que na ausência de um campo aplicado, o processo de relaxação dielétrica poderia ser governado por uma equação diferencial de primeira

ordem do tipo

$$\frac{dP(t)}{dt} + cP(t) = 0. \quad (3.1)$$

Esta equação é uma consequência da suposição feita em desprezar as interações entre os dipolos, neste caso a polarização do meio num instante futuro t é proporcional a polarização do meio no instante anterior t' , ou seja

$$\frac{dP}{dt} \propto P(t). \quad (3.2)$$

Para que a equação (3.1) seja consistente é necessário que a constante c tenha dimensão de inverso de tempo, assim pode ser identificado que $c = \frac{1}{\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação característico do dipolo. Consequentemente neste caso a solução desta equação assume a forma

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (3.3)$$

Na presença de um campo elétrico harmônico externo $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, o processo de interesse deixa de ser a relaxação e passa a ser a polarização induzida, sendo descrita por

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P}{\tau} = \frac{\chi_0}{\tau} E_0 \cos(\omega t) \quad (3.4)$$

onde χ_0 é a susceptibilidade elétrica na ausência de um campo externo. A fim de resolver esta equação diferencial foi utilizado um artifício desenvolvido por (FEYNMAN; SANDS, 2008), por apresentar uma abordagem mais rápida e prática do que os métodos de resolução convencionais. Considerando que P pode ser representado pelo equivalente complexo \hat{P} , a equação acima assume a seguinte forma

$$\frac{d\hat{P}}{dt} + \frac{\hat{P}}{\tau} = \frac{\chi_0}{\tau} E_0 e^{i\omega t}. \quad (3.5)$$

Como a polarização é proporcional ao campo aplicado pode-se escrever que

$$\hat{P} = \hat{\chi} E_0 e^{i\omega t} \quad (3.6)$$

assim substituindo a expressão acima na Equação (3.5) obtêm-se

$$\hat{\chi} = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (3.7)$$

A partir desta última equação pode-se identificar as componentes real χ' e

imaginária χ'' da susceptibilidade $\hat{\chi}$ como sendo

$$\chi' = \frac{\chi_0}{(1 + \tau^2\omega^2)} \quad (3.8)$$

$$\chi'' = \frac{\tau\chi_0\omega}{(1 + \tau^2\omega^2)} \quad (3.9)$$

De forma que para $\omega = 0$, ou seja, na ausência de um campo aplicado $\chi'' = 0$ e $\chi' = \chi_0 = \text{constante}$. Um outro limite que deve ser notado consiste em assumir o limite assintótico, ou seja $\omega \rightarrow \infty$, neste caso $\chi' = \chi'' = 0$. Esta situação caracteriza o equilíbrio intermolecular, no sentido que a polarização induzida devido a ação do campo aplicado por si só adaptar-se-a ao campo aplicado, nesta situação $P \rightarrow 0$.

Com a meta de efetuar a conexão entre a discussão apresentada e os resultados descritos no capítulo 2, deve-se notar a existência da seguinte relação por meio da Transformada de Fourier entre a função resposta dielétrica $\phi_r(t)$ e a permissividade elétrica complexa $\hat{\varepsilon}$

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \phi_r(t') dt', \quad (3.10)$$

sendo que esta relação segue a partir da equação (2.35), assumindo um campo elétrico harmônico da forma descrita na equação (3.5) (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987). Nesta expressão, ε_∞ designa a permissividade elétrica no equilíbrio assintótico, ou seja, na situação em que a polarização e o campo aplicado estão em equilíbrio. Nas linhas abaixo é mostrado que a função resposta dielétrica atribuída ao modelo de Debye assume a forma

$$\phi_r(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}, \quad (3.11)$$

considerando esta relação e tomando a Equação (3.10), obtém-se a seguinte expressão para $\hat{\varepsilon}$

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (3.12)$$

Como

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

Podemos escrever que:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{(1 + \tau^2\omega^2)} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\tau\omega(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{(1 + \tau^2\omega^2)} \quad (3.14)$$

É possível ainda relacionar as componentes real χ' e imaginária da susceptibilidade χ'' em função das componentes real e imaginária da permissividade elétrica segundo (RAJU, 2003)

$$\chi' = \varepsilon' - \varepsilon_\infty \quad (3.15)$$

$$\chi'' = \varepsilon'' \quad (3.16)$$

Assumindo as equações (3.15) e (3.16) pode ser verificado que a equação (3.11), de fato representa a função resposta dielétrica para o modelo de Debye. Se retomados os limites discutidos, em $\omega = 0$ são identificados $\varepsilon' = \varepsilon = \text{constante}$ e $\varepsilon'' = 0$, e da equação (3.16), segue imediatamente a concordância $\chi'' = 0$ e $\chi' = \chi_0 = \text{constante}$, que foi o resultado que havia sido obtido anteriormente. Por outro lado, na situação em que $\omega \rightarrow \infty$, ganha-se $\varepsilon'' = 0$ e $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$, caracterizando a situação de equilíbrio assintótico da polarização induzida com o campo aplicado, levando a um resultado análogo ao obtido anteriormente, uma vez que neste caso $\varepsilon_\infty = \text{constante}$ assim $\chi' = \chi'' = 0$.

A partir das equações (3.8), (3.9) e das equações (3.13) à (3.16), pode ser identificado que na teoria de Debye a função resposta dielétrica é descrita pela equação (3.11). Na literatura o mais usual é apresentar a descrição da resposta dielétrica em termos da equação (3.10) e efetuar o gráfico das componentes real ε' e imaginária ε'' da permissividade elétrica. No caso do modelo de Debye, as equações (3.13) e (3.14), fornecem o gráfico descrito na Figura 3.1.

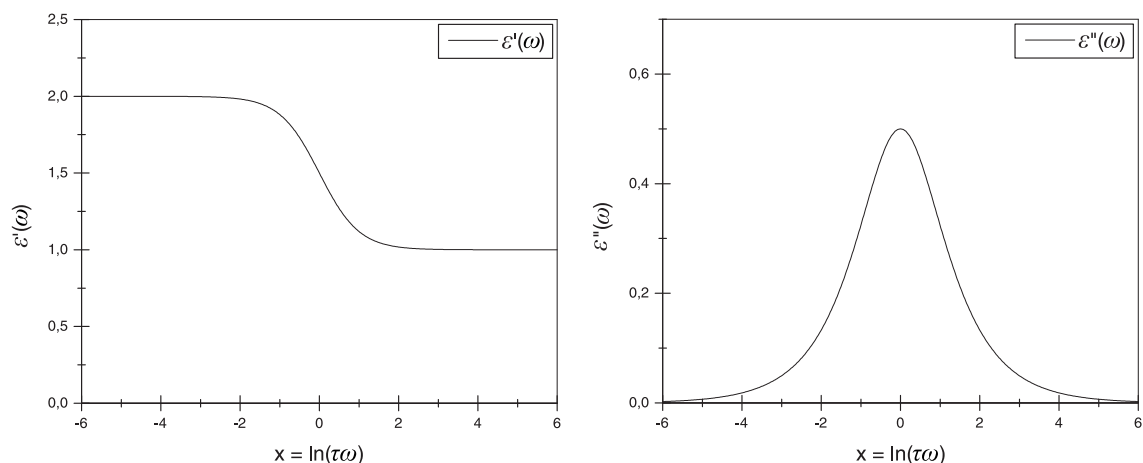


Figura 3.1: Gráficos das componentes ε' e ε'' para o modelo de Debye em função da frequência do campo aplicado.

O modelo de Debye é capaz de descrever o comportamento da resposta

dielétrica de algumas substâncias. Entretanto, o modelo não é capaz de descrever de forma adequada o comportamento da resposta dielétrica associado a maioria das substâncias sólidas de interesse, bem como materiais poliméricos e cerâmicas, uma vez que estes materiais em sua maioria apresentam picos na componente imaginária mais distribuídos ou deslocados a mais altas frequências, além de em alguns casos a existência de mais de um pico, características estas não descritas pelo modelo. Nas seções seguintes serão apresentados alguns modelos que foram propostos para proporcionarem uma melhor descrição do comportamento dielétrico do que o modelo de Debye e que se aplicam a alguns materiais sólidos e líquidos. Conforme serão observados, estes modelos descrevem para alguns casos especiais o comportamento dielétrico semelhante ao observado experimentalmente.

3.3 AS EQUAÇÕES DE COLE-COLE E COLE-DAVIDSON PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

Como comentado na seção anterior, o modelo de Debye não é capaz de descrever o comportamento da relaxação observada na maioria das substâncias dielétricas. COLE; COLE (1941) e COLE; DAVIDSON (1952) buscando variações do modelo proposto por Debye de modo a descrever, ao menos empiricamente o comportamento dielétrico observado em certas substâncias, propuseram as seguintes expressões empíricas para $\hat{\epsilon}$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})} \quad (3.17)$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}}, \quad (3.18)$$

onde as equações (3.17) e (3.18) são as propostas por Cole-Cole e Cole-Davidson, respectivamente. Sendo os parâmetros α e β com valores compreendidos nos intervalos $0 \leq \alpha < 1$ e $0 < \beta \leq 1$.

As equações (3.17) e (3.18) foram propostas a fim de ajustarem-se ao comportamento dielétrico observado para algumas substâncias, os valores dos parâmetros α e β são escolhidos de forma a proporcionar um melhor ajuste para com os resultados experimentais das componentes real e imaginária da permissividade elétrica. É possível ainda notar que para o modelo de Cole-Cole, quando assumido o limite em que $\alpha = 0$ é recuperado o modelo de Debye. De maneira semelhante para o modelo

de Cole-Davidson, quando o valor limite de $\beta = 1$ é assumido, o modelo de Debye também é recuperado. Como os parâmetros α e β são números fracionais, as equações de Cole-Cole e Cole-Davidson são entendidas no sentido de uma distribuição de tempos de relaxação molecular (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987). Uma melhor descrição de cada um destes modelos é apresentada nas seções A.1 e A.2 dos anexos.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 é apresentada uma comparação entre os modelos propostos por (COLE; COLE, 1941) e (COLE; DAVIDSON, 1952), onde pode ser observado claramente as distinções com relação as componentes real e imaginária. O modelo proposto por Cole-Davidson de certa forma considera uma distribuição de tempos de relaxação deslocada a mais altas frequências, diferentemente do caso de Cole-Cole onde o pico ocorre em frequências mais baixas. Apesar de tais peculiaridades os modelos não descrevem de forma correta o comportamento da maioria dos materiais dielétricos.

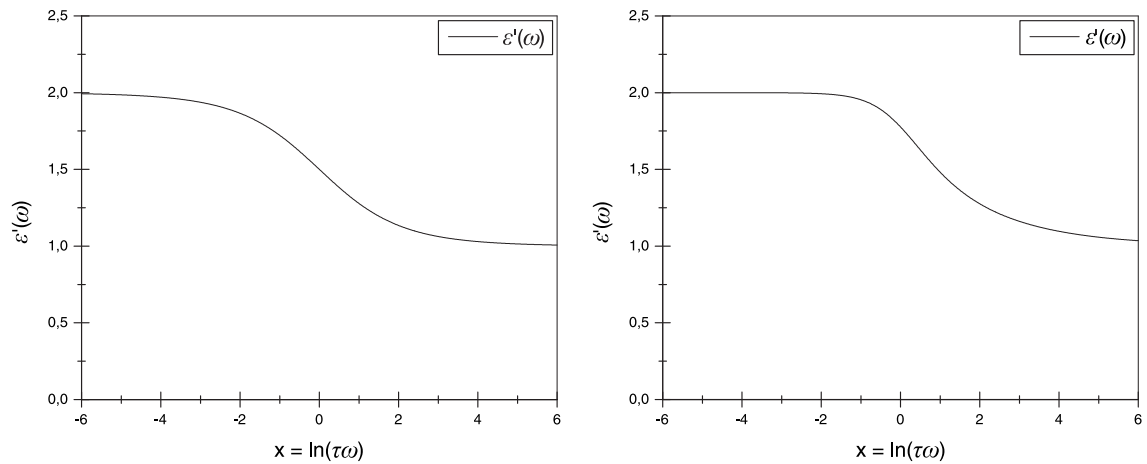


Figura 3.2: Comparativo entre os gráficos da componente real da permissividade com relação a frequência para os modelos de Cole-Cole e Cole-Davidson, onde $\gamma_c = 1 \cdot 10^3 \text{Hz}$.

Para que fossem geradas as Figuras 3.2 e 3.3 foram considerados como parâmetros de entrada, $\alpha = 0,3$ e $\beta = 0,5$, estes valores foram assumidos para evidenciar a diferença entre os dois modelos. BÖTTECHER; BORDEWIJK (1987) disponibilizam uma série de valores para estes parâmetros que são utilizados para caracterizar a resposta de muitas substâncias no estado líquido, como o 1-chloro-2-methylpropano que é bem descrito pelo modelo proposto por Cole-Davidson para $\beta = 0,5$ à $T = 102,15\text{K}$ e o 1-bromo-2-methyl-butano para $\beta = 0,5$ à $T = 116,15\text{K}$, cabe lembrar porém que nestes materiais provavelmente o frequência de pico γ_c seja

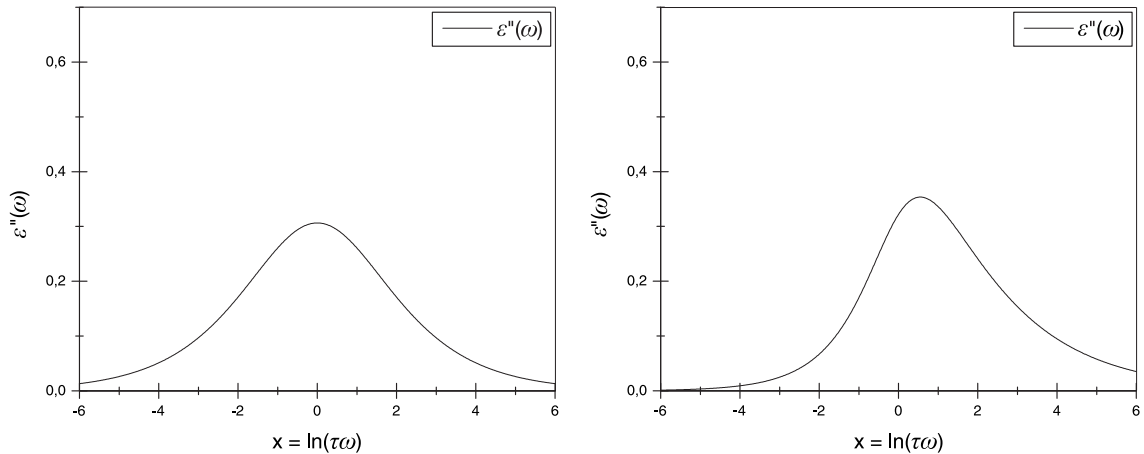


Figura 3.3: Comparativo entre os gráficos da dependência da componente imaginária da permissividade com relação a frequência para os modelos de Cole-Cole e Cole-Davidson, onde $\gamma_c = 1 \cdot 10^3 \text{Hz}$.

diferente daquela considerada para a comparação dos modelos.

Como é possível notar nas Figuras 3.2 e 3.3 os comportamentos dielétricos mapeados são distintos e ambos podem ser associados a distribuições de tempos de relaxação distintas. Assim, a comparação entre as figuras reforçam o comentário feito no início da segunda seção de que as diferentes interações dos dipolos moleculares com o meio material pertencente contribuem para a definição da resposta dielétrica do material a aplicação do campo.

Para um melhor entendimento de que os modelos discutidos não indicam uma resposta adequada do comportamento dielétrico para a maioria dos materiais, podem ser considerados os valores da $\tan(\delta)$ em função da frequência do *Cloreto de Sódio* à temperatura de 358,15K segundo (HIPPEL, 1954) descrito na tabela A.1 dos Anexos. De posse destes valores da $\tan(\delta)$, pôde ser feito na Figura 3.4 a curva da $\tan(\delta)$ em função da frequência ω para tais dados e na mesma figura as curvas para a $\tan(\delta)$ em função de τ e α considerando os modelos propostos por Debye e Cole-Cole.

Para a obtenção das curvas da $\tan(\delta)$ para os modelos de Debye e Cole-Cole foi considerada a frequência inicial de 100Hz e a de 1000Hz com os seus correspondentes experimentais da $\tan(\delta)$ para assim serem obtidos os parâmetros τ e α de cada um dos modelos propostos.

Com relação a curva dos dados experimentais e das curvas para a $\tan(\delta)$

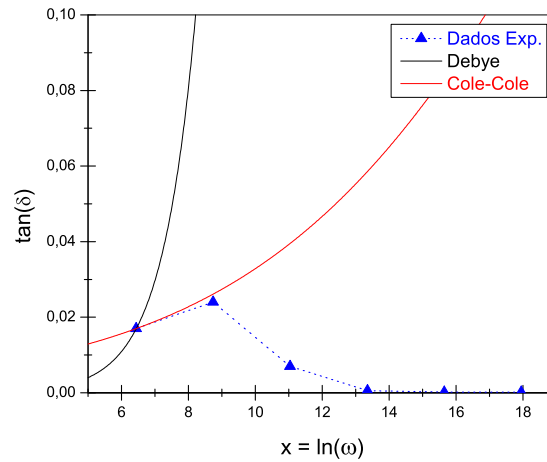


Figura 3.4: Gráfico comparativo da $\tan(\delta)$ do *Cloreto de Sódio* à 358,15K obtida experimentalmente segundo (HIPPEL, 1954), com as curvas obtidas por meio dos modelos de Debye e Cole-Cole.

propostas pelos modelos, fica evidente que ao considerar um único tempo de relaxação τ associado ao material dielétrico, o modelo de Debye descreve que a $\tan(\delta)$ tem comportamento linear em função da frequência, o que não ocorre. No modelo proposto por Cole-Cole a curva é determinada pelos parâmetros τ e α , onde ambos são ajustados de modo a se obter um melhor ajuste aos dados experimentais, porém, de mesma forma que no modelo de Debye, tal modelo não caracteriza materiais os quais a $\tan(\delta)$ diminui com a frequência como é o caso considerado na Figura 3.4, apesar de no modelo proposto por Cole-Cole a curva ter uma certa aproximação com alguns dados experimentais, o seu comportamento não descreve por completo o comportamento observado da $\tan(\delta)$ em função frequência para este material.

Das discussões anteriores surge naturalmente o questionamento sobre a aplicabilidade dos modelos de Debye e Cole-Cole para a descrição do comportamento dielétrico de materiais dielétricos. Em estudo realizado sobre o processo de relaxação da água a temperaturas entre 273,15K e 308,15K, (BUCHNER; STAUBER, 1999) identificaram por meio dos dados experimentais que o comportamento da permissividade real $\varepsilon'(\omega)$ e imaginária $\varepsilon''(\omega)$ com a frequência variando de 0,2GHz até 410GHz apresentavam um comportamento que poderia ser mapeado por meio de um modelo o qual considera uma sobreposição de duas equações de Debye, ou seja, onde:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_2} + \varepsilon_\infty \quad (3.19)$$

A consideração de uma sobreposição de duas equações de Debye é de que

há dois picos de absorção na faixa de frequência observada e conseqüentemente dois tempos de relaxação τ_1 e τ_2 associados ao material. Na Figura 3.5 são apresentados os gráficos com as componentes real e a imaginária da permissividade elétrica de acordo com a frequência para a água à 273,35K, na ilustração os símbolos representam os dados experimentais, a linha pontilhada a curva para o modelo de Debye considerando um único tempo de relaxação e a linha contínua a curva para o modelo proposto na equação (3.19).

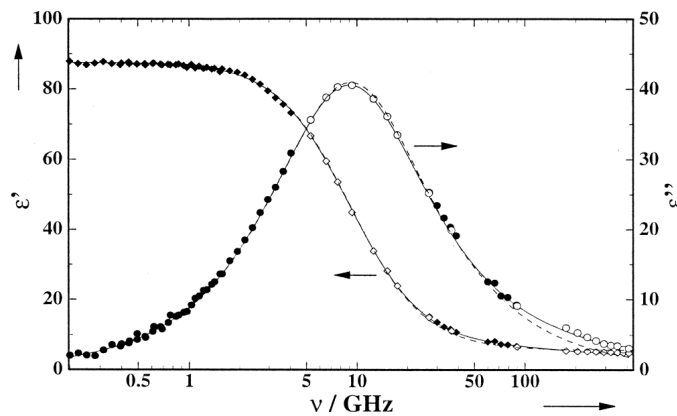


Figura 3.5: Gráfico da dispersão dielétrica $\varepsilon'(\omega)$ e o espectro de perda $\varepsilon''(\omega)$ da água à 273,35K (BUCHNER; STAUBER, 1999).

A partir da equação (3.19) e do gráfico da Figura 3.5 foi possível obter a curva da $\tan(\delta)$ para os dados experimentais e compará-los com a curva da $\tan(\delta)$ que pela equação (3.19) é da forma:

$$\tan(\delta) = \frac{(1 + \omega^2\tau_2^2)(\varepsilon - \varepsilon_2)\omega\tau_1 + (1 + \omega^2\tau_1^2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty)\omega\tau_2}{(\varepsilon - \varepsilon_2)(1 + \omega^2\tau_2^2) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty)(1 + \omega^2\tau_1^2)} \quad (3.20)$$

Neste caso τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação característicos aos dois picos de absorção, ε , ε_2 e ε_∞ são a permissividade dielétrica da água, a permissividade para frequências intermediárias entre um pico de absorção e outro e a permissividade no equilíbrio assintótico, respectivamente. Na Figura 3.6 pode ser observado o gráfico da $\tan(\delta)$ com a frequência dos dados experimentais obtidos pela Figura 3.5 e a curva da $\tan(\delta)$ pela frequência por meio da equação (3.20).

Neste último exemplo pode ser observado que o comportamento dielétrico da água a baixas temperaturas pode ser mapeado por meio da equação Debye e que o fato de não considerar uma distribuição de tempos de relaxação, pode mesmo assim descrever o comportamento dielétrico de alguns líquidos e gases a baixas temperaturas, como observado neste exemplo.

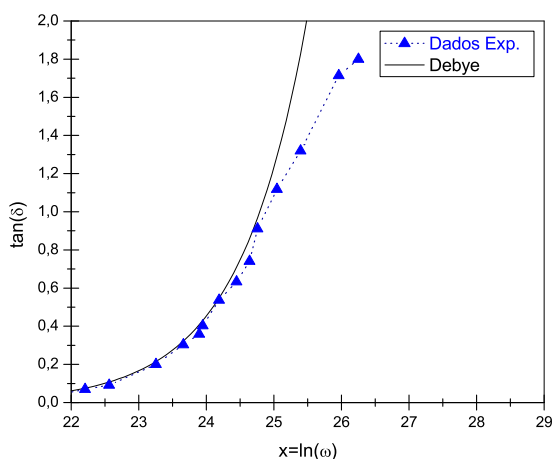


Figura 3.6: Gráfico com os valores experimentais para a $\tan(\delta)$ obtidos da Figura 3.5 e a curva da $\tan(\delta)$ por meio da Equação (3.20) da água á 273, 35K(BUCHNER; STAUBER, 1999), ambas em função da frequência.

Um ponto que deve ser frisado é que estes modelos caracterizam bem algumas substâncias na fase líquida, porém conforme será discutido posteriormente, substâncias sólidas como cristais, cerâmicas e polímeros não são descritas adequadamente por este tipo de formalismo, uma vez que podem apresentar mais do que um pico de absorção na componente imaginária da permissividade, algo que ambos os modelos não conseguem descrever.

No capítulo seguinte são apresentados os principais aspectos do modelo proposto por MAKOSZ; URBANOWICZ (2002), o qual assume uma descrição baseada na dinâmica de um oscilador harmônico amortecido em conjunto com uma distribuição de tempos de relaxação para o comportamento dielétrico, descrevendo e justificando a existência de mais de um pico de absorção na componente imaginária identificados em alguns materiais.

4 DINÂMICA DE RELAXAÇÃO EM MEIOS DIELÉTRICOS: UMA APLICAÇÃO ENVOLVENDO OSCILADORES HARMÔNICOS

4.1 INTRODUÇÃO

Conforme discutido no capítulo anterior, muitas funções resposta surgiram ao longo dos anos com o objetivo de descrever de forma adequada o comportamento dielétrico apresentado pelos materiais. Inicialmente com Debye, a função assumia a existência de um único tempo de relaxação τ e que a resposta dos dipolos ao campo elétrico se dava de forma idêntica e sem interação entre os mesmos. Com o passar dos anos várias outras funções foram propostas de modo a considerar ajustes no modelo de Debye, sob a premissa fundamental de que a dinâmica de polarização e relaxação não era governada por um único tempo de relaxação, devido a influência entre os dipolos e a existência de fenômenos inerentes a matéria. A consideração de uma distribuição de tempos de relaxação para a função resposta levou a uma melhor descrição do comportamento dielétrico observado.

Fenômenos oscilatórios são de extremo interesse em todos os campos da Engenharia e Física. A título de exemplificação de sistemas físicos que são governados por uma equação do tipo oscilador harmônico amortecido e forçado é um circuito RLC submetido a uma tensão periódica. Neste capítulo será explorado um modelo para descrição da polarização de alguns meios dielétricos baseado em uma distribuição de tempos de relaxação na dinâmica de relaxação de um oscilador amortecido sujeito a ação de uma força harmônica.

O movimento da agulha da bússola sob o efeito da ação de um campo magnético harmônico pode ser utilizado para ilustrar o movimento orientacional de um dipolo elétrico sujeito a ação de forças dissipativas, desta forma é aproveitado os tópicos abordados para que se promova a interpretação dos parâmetros que surgem na equação de Debye descrita no Capítulo 3. Com o objetivo de ilustrar a aplicabili-

dade das ideias associadas as oscilações harmônicas forçadas na descrição de sistemas mais complexos, são apresentados os aspectos gerais do modelo (MAKOSZ; URBANOWICZ, 2002), onde é assumido justamente uma descrição baseada na dinâmica de um oscilador harmônico amortecido para o comportamento da polarização orientacional de algumas substâncias que apresentam propriedades dielétricas (DOFF et al., 2011).

4.2 O OSCILADOR AMORTECIDO E FORÇADO REVISITADO

É notada a importância e o interesse de fenômenos oscilatórios em se tratando de sistemas físicos envolvendo forças harmônicas. Como nestes sistemas físicos há dissipação de energia, a equação responsável pela dinâmica do movimento será a de um oscilador harmônico amortecido sujeito a uma força externa dependente do tempo denotada por $F(t)$, dada por:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{m'} \quad (4.1)$$

onde pode ser identificado que $\gamma = \frac{b}{m'}$, $\omega_0^2 = \frac{c}{m'}$, sendo ω_0 a frequência natural de oscilação do sistema, c a constante elástica da mola, m' a massa acoplada ao oscilador e b o coeficiente de amortecimento. A solução geral desta equação pode ser escrita com uma combinação linear formada pela solução homogênea $x_h(t)$, obtida assumindo $F(t) = 0$ e pela solução particular $x(t)_p$. Se considerada a força externa $F(t)$ como sendo harmônica, ou seja, supondo $F(t) = F_o \cos(\omega t)$, pode-se obter uma forma para a solução particular considerando o método empregado por (FEYNMAN; SANDS, 2008), substituindo na última expressão, $x(t)$ pelo equivalente complexo $z(t)$, sendo então a solução da equação particular identificada como $x_p(t) = Re[z(t)]$. Neste caso, tem-se $F(t) = F_o \exp(i\omega t)$ e a equação (4.1) pode ser reescrita na seguinte forma

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{F_0}{m'} e^{i\omega t}. \quad (4.2)$$

Propondo uma solução da forma $z(t) = z_0 e^{i\omega t}$ substituindo na equação (4.2) é obtido

$$z_0 = \left(\frac{F_0}{m'} \right) \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (4.3)$$

Portanto, a solução para a equação (4.2) pode ser escrita na forma

$$z(t) = \left(\frac{F_0}{m'} \right) \frac{e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (4.4)$$

A introdução da força harmônica externa $F(t)$ deverá compensar a dissipação devido a atuação da força de atrito e o sistema deverá oscilar harmonicamente, todavia, esperasse que o movimento resultante esteja defasado em relação a força harmônica aplicada ao oscilador, uma vez que os efeitos devido a dissipação resultarão em um atraso do movimento frente a força aplicada. A constante de fase φ pode então ser incorporada a solução descrita na equação (4.4). Como a constante z_0 pode ser escrita em termos de uma nova constante, definida segundo $z_0 = Ae^{i\varphi}$, da equação (4.3) tem-se

$$Ae^{i\varphi} = A(\cos(\varphi) + i\sin(\varphi)) = \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)} - i \frac{\omega\gamma}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)} \right] \left(\frac{F_0}{m'} \right). \quad (4.5)$$

Desta última equação é identificado que

$$\tan(\varphi) = -\frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (4.6)$$

A partir da equação (4.5) é possível determinar $|z_0|^2 = A^2$ e o quadrado da amplitude A^2 assume a forma

$$A^2 = \left(\frac{F_0}{m'} \right)^2 \frac{1}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)}, \quad (4.7)$$

e finalmente, a solução particular $x_p(t) = Re[z(t)]$ pode ser escrita como

$$x_p(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi(\omega)). \quad (4.8)$$

Na Figura 4.1, no quadro superior à direita é identificado o gráfico da componente real de z_0 , $Re[z_0] = A \cos(\varphi)$ em função da frequência ω , no quadro principal é descrito o comportamento da componente imaginária $Im[z_0] = A \sin(\varphi)$ em termos da frequência. Para obtenção destes gráficos foi considerada a seguinte troca de variável $x = \ln(\omega\gamma)$, de modo a ser obtida uma melhor visualização e os valores a seguir foram os atribuídos nos parâmetros que surgem nestas expressões: $\frac{F_0}{m'} = 1[m.s^{-2}]$, $\omega_0 = 2[rad.s^{-1}]$ e $\gamma = 2[s^{-1}]$.

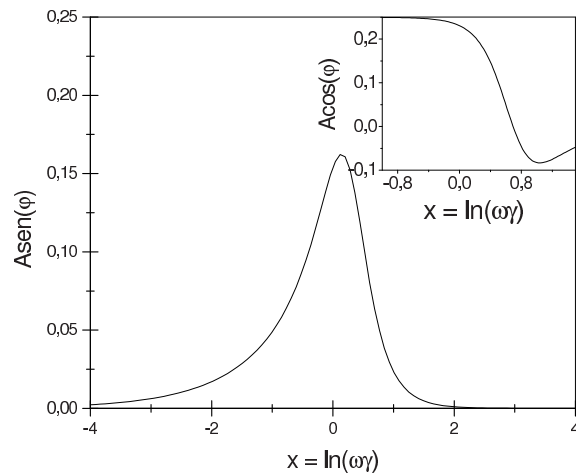


Figura 4.1: Gráfico da componente real e imaginária de z_0 em função da frequência da força harmônica aplicada.

De modo a interpretar os gráficos obtidos, será efetuado primeiramente o cálculo da potência média fornecida pela força $F(t)$, que é dissipada no meio onde o oscilador está imerso devido a presença das forças de atrito, ou seja

$$\begin{aligned} \overline{P(t)} &= \langle \dot{x}_p(t)F(t) \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{x}_p(t)F(t)dt \\ &= -\frac{\omega}{2}A(\omega)F_0 \sin(\varphi), \end{aligned} \quad (4.9)$$

como $Im[z_0] = A(\omega) \sin(\varphi)$, a equação descrita pode ser reescrita na forma

$$\overline{P(t)} = -\frac{\omega}{2}F_0 Im[z_0] \quad (4.10)$$

a qual leva a

$$\overline{P(t)} = \frac{\gamma\omega^2 F_0^2}{2m'((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)}. \quad (4.11)$$

O gráfico descrito na Figura 4.1 do painel central representa uma figura típica de ressonância, se considerada a equação (4.10) é possível verificar que a componente imaginária de z_0 , $A(\omega) \sin(\varphi)$ está associada a dissipação, uma vez que na condição de ressonância ($\omega = \omega_0$) se tem a taxa máxima de energia sendo transferida para o oscilador e conseqüentemente dissipada no meio onde o oscilador está imerso. Em contraste, o quadro exibido no canto superior direito da Figura 4.1, mostra como se dá a defasagem do movimento em relação a força aplicada, como é possível verificar, a partir desta figura para frequências maiores que a frequência de ressonância, $\omega > \omega_0$, há uma inversão na fase do movimento.

4.3 OSCILAÇÕES AMORTECIDAS E FORÇADAS DA AGULHA DE UMA BÚSSOLA

Antes de ser apresentada uma discussão a respeito de algumas ideias associadas a dinâmica do processo de relaxação em meios dielétricos, nesta seção será considerado o comportamento da agulha de uma bússola na presença de um campo magnético harmônico como análogo ao comportamento de um dipolo a aplicação de um campo elétrico.

Na Figura 4.2, é apresentada uma foto do dispositivo utilizado para aquisição do dados, consistindo de uma bússola convencional disposta em um solenoide. A agulha da bússola se orienta inicialmente de acordo com o campo magnético da terra, designado B_0 .

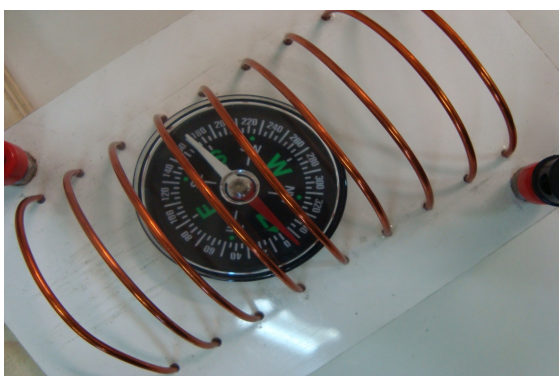


Figura 4.2: Fotografia do dispositivo composto por uma bússola e um solenoide, utilizado para a aquisição dos dados.

No procedimento experimental descrito por (DOFF et al., 2011), o solenoide orientado perpendicularmente ao campo da terra é conectado a um gerador de frequências produzindo um campo harmônico do tipo $B(t) = B_s \cos(\omega t)$, fazendo com que a agulha de bússola passasse a oscilar harmonicamente em função deste campo $B(t)$. Após desligado o gerador, a agulha da bússola passou então a diminuir a sua amplitude de oscilação retornando a posição de equilíbrio, caracterizada por sua orientação com os polos magnéticos da terra na ausência de algum outro campo externo.

Com base na gravação do experimento e por meio do programa *Tracker* (BROWN, 2011) foi possível gerar a Figura 4.3, a qual descreve o tempo de relaxação associado a bússola 1. Na Figura 4.4, são apresentados os resultados obtidos para quatro bússolas similares, de mesmas proporções e visualmente idênticas, porém,

como é possível notar o tempo de relaxação obtido para as quatro bússolas não é o mesmo, uma vez que provavelmente o atrito associado ao movimento oscilatório de cada uma sobre seu eixo de rotação não é o mesmo, tal fato será discutido posteriormente.

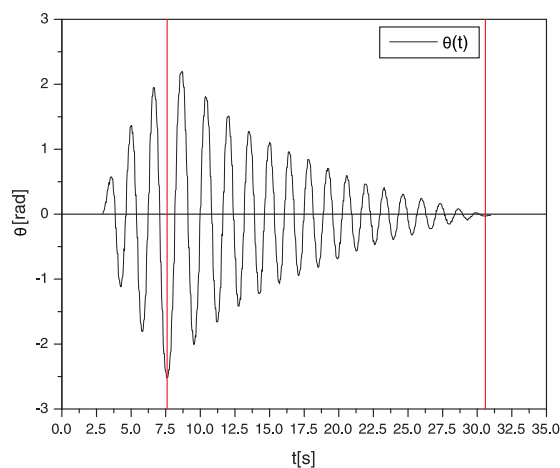


Figura 4.3: Gráfico do tempo de relaxação associado a bússola 1.

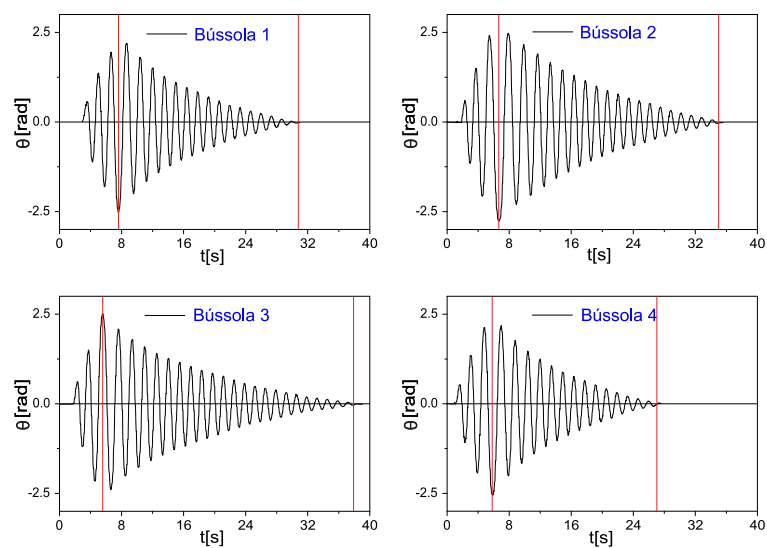


Figura 4.4: Gráficos dos tempos de relaxação associado ao conjunto de quatro bússolas.

4.4 A INTERPRETAÇÃO FÍSICA DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE DEBYE

Na seção 3.2, a equação (3.1) é de primeira ordem, enquanto que a equação (4.1) é uma equação de segunda ordem, que como visto, rege o comportamento de uma agulha de bússola sob a ação de um campo magnético harmônico. Este movimento pode ainda ser entendido como o de um dipolo magnético sujeito a ação das mesmas forças atuantes em um oscilador harmônico amortecido e forçado, se observada a similaridade existente entre os gráficos exibidos nas Figuras 3.1 e 4.1, surge o questionamento se não seria possível descrever a polarização de um determinado dielétrico assumindo uma equação na forma da equação (4.1).

No tratamento clássico da interação da radiação com a matéria, uma boa discussão é apresentada por REZENDE (2004), o qual assume uma interação do tipo oscilador harmônico amortecido para a descrição da polarização atômica induzida frente a aplicação de um campo elétrico harmônico, de forma que então é possível determinar neste caso a dependência com a frequência para a constante dielétrica do material $\varepsilon(\omega)$. Com base na discussão apresentada nos dois últimos parágrafos e aproveitando os resultados descritos na seção 4.2, pode se fazer uma interpretação do significado físico das componentes ε' e ε'' da permissividade elétrica $\hat{\varepsilon}$ apresentadas na Figura 3.1.

A componente complexa ε'' como já discutido anteriormente irá descrever a absorção de energia do campo pelo dielétrico, isso pode ser facilmente percebido comparando o pico descrito na Figura 4.1, que como visto na seção 4.2 corresponde a situação onde se tem a máxima potência sendo transferida pela força externa ao oscilador, com o pico descrito na Figura 3.1 chamado aqui de pico de absorção. No caso da componente real ε' conforme já comentado no Capítulo 2, poderá ser usada para a caracterização das propriedades óticas do material, o índice de refração n_r , uma vez que $n_r^2 = \frac{1}{2}(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon' + \varepsilon''})$, e notadamente a componente ε' apresenta comportamentos distintos para $\omega < \omega_0$ e $\omega > \omega_0$.

Por fim, deve-se notar que o equivalente da equação (4.6), obtida para a descrição da polarização de um meio

$$\tan(\varphi) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.12)$$

pode então ser utilizado para a caracterização das propriedades dielétricas de um dado material, conforme comentado no Capítulo 2, uma vez que, como no caso do oscilador a fase φ irá depender das interações dos dipolos com o meio.

O modelo de Debye fornece uma descrição adequada para o comportamento da polarização orientacional de muitas substâncias, porém, há o conhecimento da existência de uma gama de materiais dielétricos que não são caracterizados apenas por um único tempo de relaxação como proposto por Debye. Desta forma, na seção seguinte será ilustrada a situação considerando um modelo para a polarização de certas substâncias que é então baseado em uma equação do tipo oscilador harmônico amortecido forçado.

4.5 A DINÂMICA DE RELAXAÇÃO EM MEIOS DIELÉTRICOS: UM EXEMPLO ENVOLVENDO OSCILADORES HARMÔNICOS

No Capítulo 2 foi mostrado ser possível de descrever a polarização de um material dielétrico em termos de uma função ϕ_r , denominada de função resposta dielétrica, que refere-se a resposta do meio frente a aplicação de um campo externo $E(t)$ segundo

$$P(t) = \chi \int_{-\infty}^t \phi_r(t-t')E(t')dt'. \quad (4.13)$$

A fim de caracterizar as propriedades dielétricas de muitas substâncias, várias funções resposta foram propostas empiricamente no decorrer dos anos, tais quais as descritas no Capítulo 3. O comportamento orientacional da polarização de muitos dielétricos na fase condensada são bem descrito por distribuições de tempos de relaxação e muitos dos resultados obtidos com o uso de funções resposta empíricas hoje são compreendidos neste contexto (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987; RAJU, 2003). Para ilustrar este fato, por conveniência será assumida a descrição da polarização orientacional apresentada em (MAKOSZ; URBANOWICZ, 2002).

No modelo proposto por MAKOSZ; URBANOWICZ (2002), os autores assumem uma equação do tipo oscilador harmônico amortecido forçado para a descrição da polarização orientacional associada a algumas substâncias, dada por:

$$\ddot{P} + \gamma\dot{P} + \omega_0^2 P = \chi_0\omega_0^2 E(t). \quad (4.14)$$

Esta equação pode ser resolvida empregando o método apresentado na seção 4.2, de

forma que usando novamente a identificação $P(t) = \chi E(t)$, e $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, tem-se

$$\chi' = \frac{\chi_0 \omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)} \quad (4.15)$$

$$\chi'' = \frac{\gamma \chi_0 \omega_0^2 \omega}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2)}. \quad (4.16)$$

Porém, ao invés de considerar uma única constante de amortecimento para todas as moléculas os autores supõem uma distribuição de constantes de amortecimento, que resultam nas seguintes expressões para χ' e χ''

$$\chi' = \sum_i \frac{b_i \chi_0 \omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma_i)^2)} \quad (4.17)$$

$$\chi'' = \sum_i \frac{b_i \gamma_i \chi_0 \omega_0^2 \omega}{((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma_i)^2)} \quad (4.18)$$

onde b_i é uma constante de normalização. Do exemplo envolvendo o oscilador harmônico foi visto que γ define o tempo de relaxação para um dado oscilador, de forma que a distribuição γ_i irá estar associada a uma distribuição de tempos característicos de relaxação. Neste trabalho são assumidas funções de distribuição Gaussianas para as constantes de amortecimento γ_i , com base nesta descrição os autores conseguem ajustar o comportamento de substâncias que exibem dois máximos de absorção em ε'' , tais como o Fluorometano e o Clorometano (MAKOSZ; URBANOWICZ, 2002).

Como visto, o movimento da agulha de bússola descrita na seção 4.3 pode ser vista como o movimento de um dipolo magnético sujeito a ação das mesmas forças atuantes em um oscilador harmônico amortecido e forçado. Devido a analogia que pode ser feita entre os dipolos elétrico \Leftrightarrow magnético, pode-se aproveitar os resultados descritos na seção 4.3 para ilustrar a hipótese aventada por (MAKOSZ; URBANOWICZ, 2002). Obviamente neste caso não poderá ser considerada uma distribuição de tempos de relaxação associada as constantes de amortecimento, visto o pequeno número de medidas dispostas para as relaxações das bússolas utilizadas. Entretanto, pode ser ilustrado o efeito de como a suposição de uma distribuição de tempos de relaxação modifica o comportamento da função resposta dielétrica esperado para a polarização de um material que é descrito por este tipo de modelo, assumindo uma média $\langle \tau \rangle$ dos valores obtidos para os tempos de relaxação.

Na Tabela 4.1, estão apresentados os dados obtidos para as quatro bússolas utilizadas, com base nos mesmos foi efetuado o gráfico da componente complexa da

Tabela 4.1: Resultados das medidas para τ de cada bússola obtidas a partir da Figura 4.4.

bússola	t_i (s)	t_f (s)	τ (s)
1	7,5	30,1	22,6
2	6,6	34,8	28,2
3	5,7	37,5	31,8
4	5,8	27	21,2

susceptibilidade por meio da equação (4.18). Para gerar as curvas de χ'' descritas na Figura 4.5 foram considerados o tempo de relaxação de cada uma das agulhas de bússola, o tempo de relaxação médio e assumidas as normalizações $\chi_0\omega_0^2 = 1$ e $\gamma = \frac{a}{\tau}$, escolhendo o parâmetro $a = 45,2$ de forma a obter $\gamma = 2$ para a bússola 1¹.

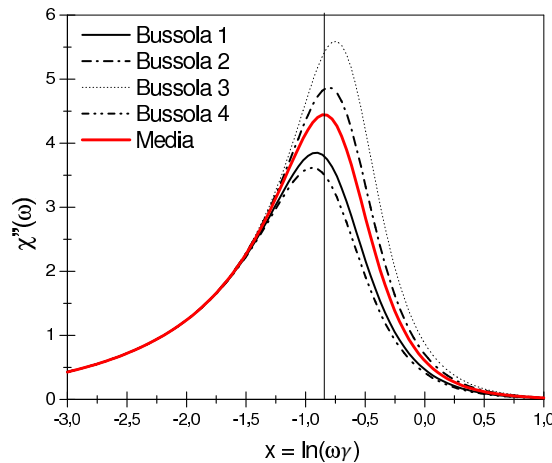


Figura 4.5: Gráfico do comportamento da componente χ'' , descrita na equação (4.18), para o conjunto de dados exibido na Tabela 4.1.

O traçado contínuo em vermelho exibido na Figura 4.5 corresponde a situação onde γ é descrito em termos do valor médio $\langle\tau\rangle$ obtido para os tempos de relaxação, como é possível notar abaixo desta linha há dois picos de absorção que estão ligeiramente deslocadas em relação aos dois picos de maior amplitude. A partir deste exemplo simples é possível então qualitativamente compreender como a suposição de uma distribuição de tempos de relaxação é então capaz de produzir mais de um máximo de absorção para a componente χ'' da susceptibilidade.

Como mostrado nesta seção é possível compreender os principais aspectos

¹Normalização escolhida com a finalidade da bússola 1 reproduzir as condições do oscilador descrito na seção 4.2.

tos associados a modelos fenomenológicos como o proposto por MAKOSZ; URBANOWICZ (2002) assumindo apenas alguns conhecimentos elementares. Como visto, o movimento de relaxação da agulha de uma bússola submetida a um campo magnético harmônico $B(t)$ pode ser utilizado para exemplificar o movimento orientacional de um dipolo elétrico na presença de um campo elétrico harmônico $E(t)$. Se for imaginado que em uma dada substância polar os dipolos moleculares são distribuídos em domínios, conforme a proposta apresentada por DISSADO; HILL (1984), podem ser associadas interações distintas entre os dipolos pertencentes a cada domínio, de forma que se terá então um cenário caracterizado por uma distribuição de tempos de relaxação. Foi ilustrado tal efeito considerando um conjunto de quatro bússolas, as quais apresentam tempos distintos de relaxação, uma vez que cada uma naturalmente deve estar submetida a diferentes condições de interações. Finalmente, na situação hipotética de uma disposição de um conjunto de n bússolas similares às aquelas utilizadas para gerar a Tabela 4.1, pode-se enfim vislumbrar o cenário descrito por MAKOSZ; URBANOWICZ (2002), onde de fato o que se tem é uma distribuição de tempos de relaxação e as componentes χ' e χ'' podem então ser descritas pelas equações (4.17) e (4.18).

Uma descrição mais consistente dos mecanismos de polarização e relaxação de meios dielétricos em linhas gerais requer hipóteses e teorias que evidenciem os vários processos e fenômenos que envolvem a polarização e relaxação dielétrica. O progresso mais recente no sentido de um melhor entendimento da descrição do comportamento dielétrico destes materiais foi feito por meio do modelo de dispersão dielétrica da fase sólida proposto por DISSADO; HILL (1984). No modelo proposto, os autores assumem que o sólido é formado por aglomerados denominados **clusters**, que são regiões espacialmente limitadas, com uma certa ordem estrutural e regularidade parcial. Partindo de uma abordagem mais crítica dos mesmos pressupostos que Debye, os autores incluem no modelo os fenômenos envolvendo os dipolos fazendo uso da física quântica e da teoria da segunda quantização. Identificando uma função resposta dielétrica relacionada diretamente com a realidade física do material e das interações existentes, proporcionando uma boa caracterização do comportamento dielétrico observado.

Neste capítulo o objetivo central do estudo do modelo proposto por MAKOSZ; URBANOWICZ (2002) foi identificar que uma distribuição de tempos de

relaxação esta relacionada com as várias interações dos dipolos com o meio material no qual esta imerso. Como enfatizado ao longo do trabalho, a resposta dielétrica é também uma consequência direta das interações dos dipolos com o meio, de forma que características inerentes ao meio como a sua configuração morfológica ou estrutura da rede e a densidade são fatores essenciais e que devem ser levados em conta na elaboração de uma descrição realística da resposta dielétrica. Este é justamente o ponto de partida do modelo proposto por Leonard Dissado e Robert Hill, o qual é apresentado no capítulo seguinte.

5 O MODELO DE DISSADO E HILL

5.1 INTRODUÇÃO

Desde a teoria proposta por Debye para caracterizar a polarização e a relaxação dielétrica de um material dielétrico sob ação de um campo elétrico, muitos modelos surgiram com o objetivo de descrever o comportamento de tais fenômenos. Na grande maioria, estes modelos consistiam de correções ao modelo proposto por Debye por meio da inclusão de parâmetros, de modo a proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais disponíveis. Entretanto, os parâmetros introduzidos nas funções respostas destes modelos não indicavam nenhuma conexão entre o fenômeno físico observado de (polarização ou relaxação) com as propriedades intrínsecas ou morfológicas dos materiais considerados.

Em meados dos anos 80, Leonard Dissado e Robert Hill propuseram um modelo, assumindo como premissa básica a suposição de que materiais são formados por regiões espacialmente limitadas, denominadas *Clusters* que consistem de pequenas regiões limitadas associadas a uma certa ordem estrutural. Neste contexto o modelo proposto por Dissado e Hill incorpora características morfológicas associadas aos materiais de interesse. Na seção introdutória foram citados diversos materiais de interesse para a Engenharia Elétrica, em particular os materiais poliméricos e cerâmicos, em escala macroscópica um dielétrico formado por um material polimérico ou cerâmico contém um grande número de clusters formando uma rede cristalina tridimensional.

No modelo proposto, Dissado e Hill assumem que a rede cristalina é modelada por um arranjo tridimensional de osciladores harmônicos, de forma que neste contexto os dipolos pertencentes a um dado cluster estão sujeitos a um potencial de interação do tipo oscilador harmônico. Do ponto de vista microscópico, a interação da rede com os dipolos constituintes é descrita pelas regras da Mecânica

Quântica, assumindo tal prescrição Dissado e Hill desenvolveram uma função resposta dielétrica adequada a grande parte dos materiais dielétricos. Da mesma forma, das suposições feitas, a partir dos parâmetros da função resposta obtida é possível estabelecer uma relação direta com as características morfológicas dos materiais considerados, proporcionando uma descrição qualitativa das características físicas do material a partir da resposta, conforme proposto por (DISSADO; HILL, 1984). Para esta descrição qualitativa são considerados dois limites extremos de materiais dielétricos idealizados, o de um líquido ideal e de um cristal perfeito.

5.2 OS PRINCIPAIS ASPECTOS DO MODELO DE DISSADO E HILL

Como salientado na seção introdutória, no modelo de Dissado e Hill a principal suposição feita é de que a matéria é formada por pequenos grupos denominados clusters que consistem de regiões espacialmente limitadas sobre a qual uma ordem parcialmente regular se estende e onde a regularidade estrutural dos níveis de organização morfológicos de cada material é interpretado em termos de dois extremos, o de um líquido ideal, onde as interações de curto alcance são fracamente acopladas e a liberdade no movimento de transporte de dipolos no meio é máximo e de um cristal perfeito, cujas interações de curto alcance são fortemente acopladas ao contrário da liberdade no movimento de transporte de dipolos que é mínima, visto a estrutura cristalina ser perfeitamente regular.

Conforme discutido nos capítulos iniciais, a teoria proposta por Debye para a descrição do comportamento dielétrico, ao contrário da proposta por Dissado e Hill, assumia que as unidades dipolares pertencentes ao meio dielétrico respondiam independentemente umas das outras e de igual forma, com um mesmo tempo de relaxação τ , implicando que a relaxação dielétrica do meio era da forma $e^{-t/\tau}$. Neste contexto, a resposta dielétrica do material a aplicação de um campo elétrico dependia apenas das interações entre o campo e os dipolos. Na Figura 5.1 é exemplificado por meio de bússolas uma hipotética disposição dipolar unidimensional de um material dielétrico quando na ausência de um campo aplicado segundo o modelo de Debye.

Na Figura 5.1, por meio de uma disposição aleatória das agulhas de bússola indicando os dipolos do meio, pode ser ilustrada a proposta de Debye, tendo em mente que as agulhas de bússola exibidas na Figura 5.1 representam os dipolos, que por estarem afastados indicam interações fracas entre si, sendo assim desprezadas e

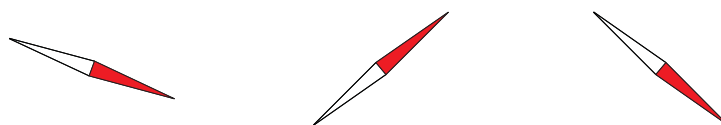


Figura 5.1: Disposição dos dipolos na ausência de um campo aplicado segundo a teoria de Debye.

que quando da aplicação de um campo magnético $B(t)$ a resposta observada à interação com o campo magnético seria a mesma em cada dipolo, conforme representado na Figura 5.2.

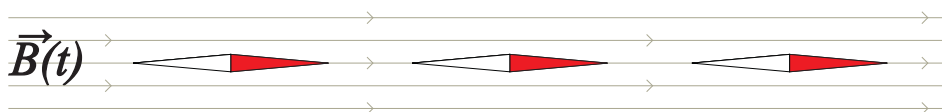


Figura 5.2: Comportamento dos dipolos frente a aplicação de um campo magnético $B(t)$.

Como discutido na revisão bibliográfica e no Capítulo 4, muitos autores sugeriram que a interpretação do fenômeno de relaxação poderia ser baseada na suposição da existência de diferentes tempos de relaxação associado aos dipolos, para isto, em alguns casos, uma distribuição de tempos de relaxação era considerada. A justificativa para esta distribuição era de que cada dipolo está sujeito a diferentes interações, as quais também determinam sua dinâmica de relaxação. No entanto as justificativas para os parâmetros associados as funções resposta devido à estas distribuições não comportavam uma interpretação física e estrutural relacionada ao material observado.

Ao admitir a matéria condensada sendo formada por clusters, cuja disposição é entendida como de uma rede tridimensional de osciladores harmônicos, Dissado e Hill assumem que no processo de relaxação pode ser impossível um dipolo relaxar sem que afete o movimento dos demais dipolos em sua vizinhança. Assim, observam que o comportamento será de carácter intermediário, entre de uma relaxação local e a resposta efetiva do todo, considerando interações que não eram levadas em conta no modelo proposto por Debye.

Tais interações são devido ao fato que a relaxação, definida como a reorganização das moléculas, átomos ou íons a suas orientações ou posições relativas, são determinadas pelo potencial local e pelas modificações das velocidades vibracionais e translacionais da rede, características estas determinadas pela estrutura da matéria

através dos níveis de organização de curto e longo alcance, ou seja, das interações intra-cluster e inter-cluster.

Na Figura 5.3 é apresentado um modelo unidimensional hipotético da estrutura de um cluster segundo a teoria proposta por Dissado e Hill. Nesta figura as bússolas e osciladores descrevem as múltiplas interações as quais os dipolos pertencentes a um mesmo cluster estão sujeitos. Na ilustração as agulhas de bússola indicam os dipolos, que na ausência de um campo aplicado tem suas posições relativas determinadas pelos movimentos dos osciladores indicados pelas molas acopladas, que no caso representam os movimentos inerentes da rede na qual os dipolos estão imersos.

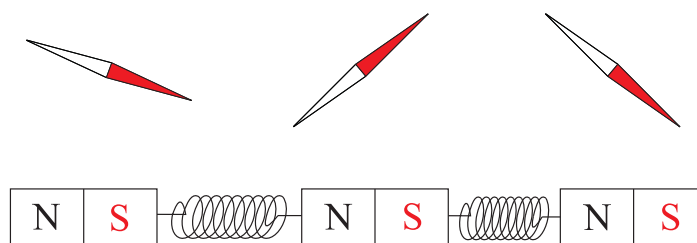


Figura 5.3: Disposição unidimensional dos dipolos na ausência de um campo aplicado segundo a teoria de Dissado e Hill.

Tratando-se de um material dielétrico a sua organização dipolar pode ser entendida como uma disposição tridimensional semelhante àquela apresentada na Figura 5.3. Das considerações anteriores, os autores assumem que no processo de polarização e relaxação os movimentos podem ser de orientação dipolar quando ocorridos num mesmo cluster ou de transporte de cargas quando houver a interação entre clusters vizinhos, por isso a distinção entre as interações intra-cluster e inter-cluster. Desse modo, quando da aplicação de um campo elétrico, a resposta não será unicamente determinada pela resposta dos dipolos ao campo, como proposto por Debye, mas também pelas interações entre os dipolos e os modos de oscilação da rede, ambas ainda sujeitas a ação da temperatura.

A partir dos limites de um líquido ideal e de um cristal perfeito onde a resposta, a estrutura e as interações são conhecidas, é que o modelo de Dissado e Hill é entendido como de carácter morfológico. De acordo com a resposta dielétrica observada, uma classificação quanto aos níveis de organização e regularidade da estrutura morfológica do material podem ser feitas, conseqüentemente um melhor entendimento a respeito da estrutura do dielétrico em termos de sua resposta

dielétrica observada pode ser obtido.

5.3 A FUNÇÃO RESPOSTA DE DISSADO E HILL

No modelo proposto por Dissado e Hill, é assumido a interação entre os dipolos e os modos de oscilação da rede, que é formada por um grande número de clusters. Devido a consideração de múltiplas interações, a resposta é entendida como de carácter intermediário, no sentido que o processo de relaxação associado a um grupo de dipolos localizados numa certa posição depende do processo de relaxação local e da resposta coletiva, necessitando assim de uma mistura completa de deslocamentos (flutuações) com os diferentes vetores de onda \mathbf{q} .

Este efeito é incorporado ao modelo proposto, assumindo que esta superposição é definida via

$$a_{\alpha q} = \sum_l e^{iq \cdot l} a_{\alpha l} \quad (5.1)$$

onde o parâmetro α diz respeito ao tipo de flutuação, como por exemplo relaxação ou transporte devido a difusão térmica, que poderá produzir o deslocamento de dipolos moleculares entre clusters próximos. Desta forma, no modelo proposto por Dissado e Hill, existem basicamente dois tipos de processo, o processo intra-cluster, que envolve a relaxação local de dipolos devido a interação com os modos da rede, e também o processo inter-cluster, que envolve o transporte de dipolos entre clusters próximos, modificando a dinâmica de relaxação dos dipolos pertencentes aos clusters vizinhos. De posse destas considerações DISSADO; HILL (1984) propuseram a seguinte equação para a evolução dinâmica de $a_{\alpha q}(t)$,

$$\frac{d[a_{\alpha q}(t)]}{dt} = (i\omega_q - \gamma_q)a_{\alpha q}(t) - \sum_{\alpha'} \sum_K V_{Kq} a_{\alpha' K}(t) a_{\alpha q}(t) + \theta_{\alpha q}(t). \quad (5.2)$$

onde o primeiro termo da direita é devido a resposta dipolar, e no limite em que interações com a rede são suprimidas, este termo leva a resposta dielétrica prevista pelo modelo de Debye, o segundo se deve ao potencial de interação entre os dipolos e os modos de vibração da rede e o último termo é relativo ao banho térmico.

Fazendo o uso da Mecânica Quântica, as interações envolvendo os modos de oscilação do cluster com os dipolos constituintes podem ser descritas por meio dos operadores de criação e aniquilação, os quais tem a forma descrita abaixo para o caso de um oscilador harmônico

$$\hat{a} = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{x} + \frac{l\hat{p}}{m\omega}\right) \quad (5.3)$$

$$a_l^\dagger = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{x} - \frac{l\hat{p}}{m\omega}\right) \quad (5.4)$$

a evolução no tempo destes operadores pode ser obtida a partir da representação de Heisenberg. Por conseguinte a equação (5.2) se torna uma equação operatorial e pode ser escrita por meio destes operadores como

$$\dot{a}_l^\dagger = (i\bar{E} - \gamma_l)a_l^\dagger - \sum_{l'} \gamma_{ll'} a_{l'}^\dagger - i \sum_{l'} (V_{ll'} a_{l'}^\dagger a_l + V_{ll'}^* a_{l'} a_l^\dagger) a_l^\dagger + \theta_{l'} \quad (5.5)$$

O operador de criação a_l^\dagger descrito na equação acima irá atuar sobre um estado inicialmente preparado, denotado por $|0\rangle$, que representa o sistema em $t = 0$. A evolução do sistema com o tempo é obtida através do cálculo da função de correlação $C(t)$ que é definida segundo (DISSADO; HILL, 1984)

$$C(t) = \frac{1}{2} \left\{ \langle a_0(t) a_0^\dagger(0) \rangle + \langle a_0^\dagger(t) a_0(0) \rangle \right\}, \quad (5.6)$$

assumindo as equações (5.5) e (5.6), para $t\xi \gg 1$, é possível para um processo intra-cluster escrever

$$C(t) = c_1 e^{-\gamma_c t} (\xi t)^{-n} \quad (5.7)$$

sendo c_1 uma constante e onde o fator ξ surge no cálculo da energia $E \propto \hbar\xi$ necessária para a formação de algum cluster, os cálculos intermediários estão sendo omitidos uma vez que sairiam do escopo deste trabalho. Como comentado, o índice n está associado a ordem estrutural do cluster para os processos intra-cluster, isto pode ser verificado notando que $n = E/\xi$, conseqüentemente para meios como um líquido ideal que tem baixa ordem estrutural, não se tem energia associada a formação de um cluster resultando em $n = 0$. Por outro lado, para um cristal perfeito, onde

tem-se uma alta ordem estrutural, $n = 1$.

Para processos inter-cluster o cálculo da função de correlação $P(t)$ é análogo, e neste caso o resultado é

$$P(t) = c_2(\eta t)^{-m} \quad (5.8)$$

conforme o comentário feito na seção anterior, o processo inter-cluster envolve o transporte dipolar entre clusters próximos, tal processo é afetado pela ordem estrutural do cluster e neste caso, tal fato é levado em conta pelo fator m . O transporte inter-cluster é máximo para o limite em que temos um líquido ideal, já que neste caso os dipolos estão livres para transitar de um ponto a outro, levando a $m = 1$. O outro extremo consiste da situação em que o meio corresponde a um cristal ideal, neste caso $m = 0$.

A função resposta dielétrica no contexto do modelo proposto por Dissado e Hill é então obtida como um valor médio $\langle \phi_c(t) \rangle$ atribuído a probabilidade que estes processos ocorram no tempo, ou seja

$$\langle \phi_c(t) \rangle = \frac{\int_0^t C(t-t')P(t')dt'}{\int_0^t P(t-t')P(t')dt'}. \quad (5.9)$$

Após a integração da equação acima, a função resposta dielétrica para o modelo de (DISSADO; HILL, 1984) é obtida no domínio do tempo

$$\langle \phi_c(t) \rangle = k \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)(1+m)} e^{-\gamma t} (\gamma_c t)^{-n} {}_1F_1(1-m; 2-n; \gamma_c t), \quad (5.10)$$

sendo k uma constante e ${}_1F_1(a; b; x)$ uma função hipergeométrica confluyente, onde a e b são constantes, x é uma função variável e Γ é a função Gama. Aplicando a transformada de Fourier na função resposta $\langle \phi_c(t) \rangle$ pode-se escrever que no domínio da frequência, a função que descreve a susceptibilidade elétrica é dada por

$$\chi(\omega) = kF(\omega/\gamma_c) \quad (5.11)$$

onde

$$F(\omega/\gamma_c) = \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)} [1 + i(\omega/\gamma_c)]^{n-1} {}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; [1 + i(\omega/\gamma_c)]^{-1}), \quad (5.12)$$

na qual ${}_2F_1(a, b; c; x)$ é uma função hipergeométrica Gaussiana, na expressão descrita, os efeitos da temperatura não são consideradas diretamente na função, porém veremos ao longo do trabalho a dependência dos parâmetros m , n e γ_c com a temperatura. Esta última expressão na equação (5.12) é a função resposta dielétrica proposta por Dissado e Hill. Muitas aplicações desta função para a descrição da resposta de um meio dielétrico tem apresentado melhores ajustes aos dados experimentais, do que quando utilizadas as funções propostas por outros autores (DISSADO; HILL, 1984).

O diferencial do modelo proposto por Dissado e Hill reside no fato que os parâmetros da função resposta, os quais são então associados a variações na forma da susceptibilidade elétrica, são parâmetros que incorporam à função resposta os efeitos das interações intra e inter-cluster, proporcionando consequentemente uma interpretação quanto as características físicas e morfológicas do material.

Conforme a discussão apresentada, verifica-se que para um líquido ideal $n = 0$ e $m = 1$ e neste limite o modelo de Debye é recuperado, uma vez que não há interação entre os dipolos e meio material, ou seja, os modos de oscilação da rede onde estão imersos, como não há formação de clusters devido a liberdade de movimento e a grande distância molecular, o transporte de dipolos ocorre de forma ideal. Para o caso limite de um cristal ideal, tem-se $n = 1$ e $m = 0$, os dipolos estão fortemente acoplados entre si e aos modos de oscilação da rede onde estão imersos, consequentemente devido a este forte acoplamento não há transporte de dipolos para clusters vizinhos e intuitivamente o material pode ser entendido como sendo formado por um único cluster.

Dadas as condições limites descritas acima, pode-se observar que os parâmetros n e m , estão diretamente associados as interações intra-cluster e inter-cluster respectivamente. Consequentemente, quando $n \rightarrow 0$ indica que os dipolos estão fracamente acoplados aos modos de vibração da rede, quando $n \rightarrow 1$ sugere-se um forte acoplamento entre os dipolos e o cluster. Para o caso do parâmetro m , quando $m \rightarrow 1$ o transporte de dipolos ocorre de forma ideal, caracterizando uma forte interação inter-clusters, no entanto quando $m \rightarrow 0$ esta interação é fraca, não havendo transporte de dipolos entre clusters vizinhos.

Para o caso de materiais reais, os parâmetros m e n ficam compreendidos no intervalo $[0, 1]$, entre os valores dos limites definidos. Os autores descrevem que

de forma geral líquidos e soluções apresentam $n \rightarrow 0$ e $m \rightarrow 1$. Para fluídos como plásticos, ceras e líquidos viscosos observa-se $n \simeq \frac{1}{2}$ e $m \simeq \frac{1}{2}$. No caso de materiais apresentando impurezas topológicas, bem como materiais imperfeitamente cristalizados, vidros e sistemas poliméricos amorfos tem-se $n \rightarrow 1$ e $m \rightarrow 0$. No capítulo seguinte, fazendo uso dos dados experimentais das componentes real e imaginária da permissividade elétrica de alguns materiais e com base nas discussões aqui propostas, o modelo proposto por Dissado e Hill será utilizado em conjunto com os parâmetros m e n de modo a descrever de forma adequada a resposta dielétrica observada para estes materiais.

6 ALGUNS RESULTADOS DO MODELO DE DISSADO E HILL

6.1 INTRODUÇÃO

Ao longo deste trabalho, surgiram algumas discussões e alguns modelos foram apresentados. De todas as discussões e modelos apresentados, o modelo proposto por Dissado e Hill mostrou-se o mais adequado para a descrição do comportamento dielétrico relacionando as peculiaridades de cada material.

Conforme discutido nas seções anteriores, a resposta dielétrica proposta por Dissado e Hill difere das demais, no sentido que, além de apresentar uma melhor concordância com os dados experimentais, os parâmetros acoplados a função resposta, responsáveis pela forma da susceptibilidade, apresentam relação direta com as características do material observado, fornecendo informações quanto aos níveis de organização morfológica do dielétrico considerado. Dos dados experimentais de alguns materiais dielétricos a serem apresentados, das formas previstas pelo modelo para o comportamento dielétrico destes materiais e das discussões precedentes, podem ser relacionados e identificados alguns fatores determinantes na resposta dielétrica observada.

6.2 OS PARÂMETROS DO MODELO E A DESCRIÇÃO DA RESPOSTA DIE-LÉTRICA

No trabalho publicado por (HILL, 1981), muitos materiais dielétricos de interesse em diversas áreas foram mapeados no contexto do modelo e tiveram seus parâmetros m e n identificados e tabelados. Neste artigo o autor analisa os dados experimentais de uma centena de materiais e suas respectivas propriedades dielétricas. A fim de identificar os parâmetros m e n associados a cada material tabelado, o autor primeiramente assumiu as expansões em torno de $\frac{\omega}{\gamma_c} \gg 1$ e $\frac{\omega}{\gamma_c} \ll 1$ na

equação (5.11) levando as seguintes expressões

$$\chi''(\omega) \approx k \left(\frac{\omega}{\gamma_c} \right)^m, \quad \frac{\omega}{\gamma_c} \ll 1 \quad (6.1)$$

$$\chi''(\omega) \approx k \left(\frac{\omega}{\gamma_c} \right)^{-(1-n)}, \quad \frac{\omega}{\gamma_c} \gg 1. \quad (6.2)$$

Portanto, considerando os dados experimentais disponíveis para um dado material dielétrico na região de altas frequências, $\omega \gg \gamma_c$, e em baixas frequências $\omega \ll \gamma_c$, as equações (6.1) e (6.2) permitem a identificação dos parâmetros m e n da equação (5.12). Na tabela A.2 é apresentado para alguns materiais os valores dos parâmetros m e n extraídos da tabela descrita no Anexo A2, e que serão empregados neste capítulo.

Tabela 6.1: Valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais segundo (HILL, 1981).

Material	m	n	Comentários	Referência
Poliacrilato de Metila	0,74	0,75		(FERRY J. D. WILLIAMS; FITZGERALD, 1955)
Polipropileno	0,37	0,76		(WORK R. N. MCCAMMON; SABA, 1964)
Cloroacetato de Polivinila	0,60	0,57		(MEAD; FUOSS, 1941)
Estearato de butila	0,56	0,23	$\omega_p < 10^9\text{Hz}$	(DRYDEN, 1957)
Estearato de butila	1,0	0,67	$\omega_p > 10^9\text{Hz}$	(DRYDEN, 1957)
Triciclo-hexil carbinol	1,0	0,26	$\omega < 10^6\text{Hz};$ $T < 108\text{K}$	(MEAKINS, 1956)
Brometo n-docosil	0,47	0,37		(DRYDEN; DASGUPTA, 1955)
M.B.B.A.	0,85	0,27		(AGARWAL V. K. ARORA; MANSINGH, 1977)
Pentaclorotolueno	0,87	0,36		(TURNEY, 1953)
BaTi ₇ MgO ₁₆	0,68	0,45		(DRYDEN; WADSLEY, 1958)
H ₂ O	0,78	0,24	181K	(GOUGH; DAVIDSON, 1970)

Neste contexto, fazendo uso dos dados experimentais da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno*, $C_7H_3Cl_5$ pode ser verificada a viabilidade do modelo e a consistência dos parâmetros propostos na tabela A.2. Para esta análise foram utilizados os dados experimentais descritos por (TURNEY, 1953), onde o comportamento da permissividade elétrica do material foi aferida às temperaturas de 246, 65K, 293, 15K e 333, 15K na faixa de frequência de 50Hz à 10^7Hz . Na função resposta

empregada para a comparação com os dados experimentais foi assumido os valores de $m = 0,87$ e $n = 0,36$ segundo A.2. Na Figura 6.1 são apresentadas as componentes real e imaginária do *Pentaclorotolueno* e os ajustes previstos pelo modelo para estas componentes, neste caso $\varepsilon_\infty = 2,7$.

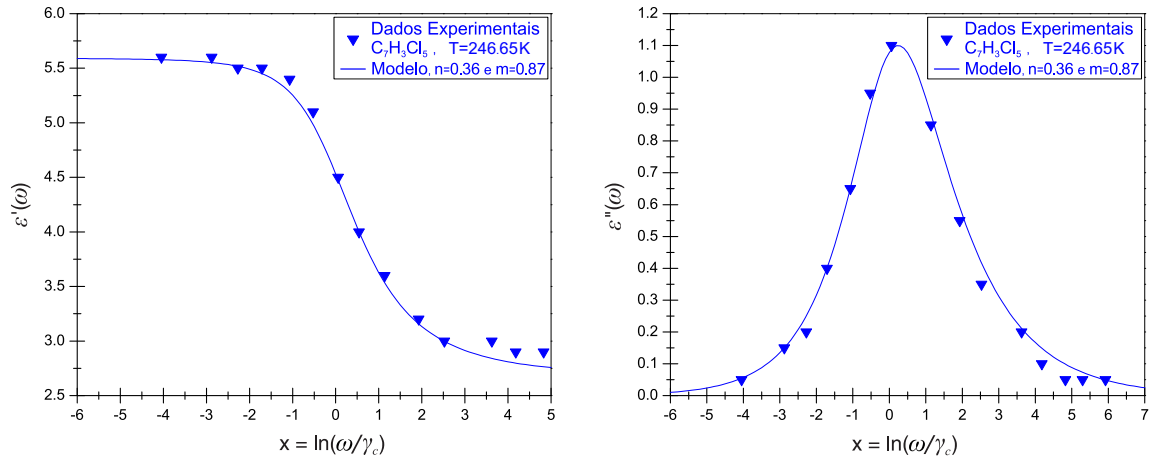


Figura 6.1: Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* à temperatura de 246,65K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 3,2 \cdot 10^3 \text{ Hz}$ e $k = 0,23$.

As figuras e simulações realizadas foram feitas com o auxílio dos softwares *Wolfram Mathematica 8*© e *OriginPro 8*©. Os procedimentos para a disposição dos dados experimentais e para a realização das simulações em cada material são os descritos a seguir. Por meio do software *OriginPro 8*©, os dados experimentais já normalizados assumindo cada coordenada de abscissa como $x = \ln(\omega/\gamma_c)$ com a frequência de pico γ_c referente a cada temperatura do material, puderam ser dispostos graficamente como observado nas figuras. Simultaneamente por meio do software *Wolfram Mathematica 8*© e dos valores de ε_∞ , m e n identificados para cada material é que as simulações das componentes real e imaginária da função resposta descrita na equação (5.12) puderam ser realizadas e exportadas ao *OriginPro 8*© para efeito de comparação. Desta forma o ajuste necessário a ser feito era o da constante k , de modo a aproximar aos dados experimentais as curvas propostas pelo modelo com os parâmetros característicos, ainda nas simulações foi assumida a troca de variável $e^x = \omega/\gamma_c$. Em todas as figuras que serão apresentadas ao longo deste capítulo, os triângulos representarão os dados experimentais e os traçados contínuos os ajustes proporcionados pelo modelo para cada material.

Na Figura 6.1 pode ser observado que o comportamento das partes, real e

imaginária da função resposta prevista pelo modelo se ajustam muito bem em comparação com os dados experimentais da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* para a temperatura em questão. A partir do comportamento da componente imaginária deste material e por meio da expansão proposta na equação (6.1), pode-se calcular um valor aproximado para m no contexto do modelo utilizado. Assumindo que a baixas frequências, onde $\ln(\omega/\gamma_c) = -6$ tem-se $\varepsilon'' = 0,015$, como $k = 0,23$ e $\varepsilon'' = 4\pi\chi''$ obtemos

$$m = \frac{\ln(0,00119) - \ln(0,23)}{-6} = 0,876 \quad (6.3)$$

Para as simulações realizadas do *Pentaclorotolueno* foi utilizado $m = 0,87$, cabe lembrar que as expansões são válidas para frequências muito baixas ou muito altas.

Nas Figuras 6.2 e 6.3 a comparação entre os dados experimentais e a previsão do modelo para o *Pentaclorotolueno* são feitas para as temperaturas de 293,15K e 333,15K.

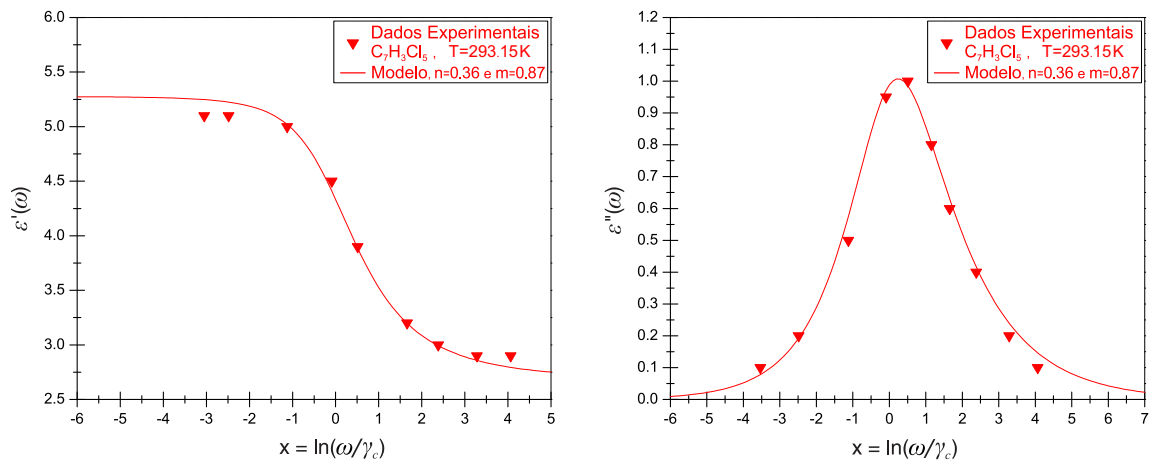


Figura 6.2: Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* à temperatura de 293,15K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$ e $k = 0,205$.

Como pode ser observado nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, as curvas previstas pelo modelo caracterizam o comportamento apresentado pela resposta dielétrica. Na Figura 6.4 os três comportamentos da parte real da permissividade elétrica do material são apresentados, neste caso os dados foram normalizados com relação ao material à 293,15K, onde $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$.

Na Figura 6.5 são apresentados o comportamento da componente imaginária

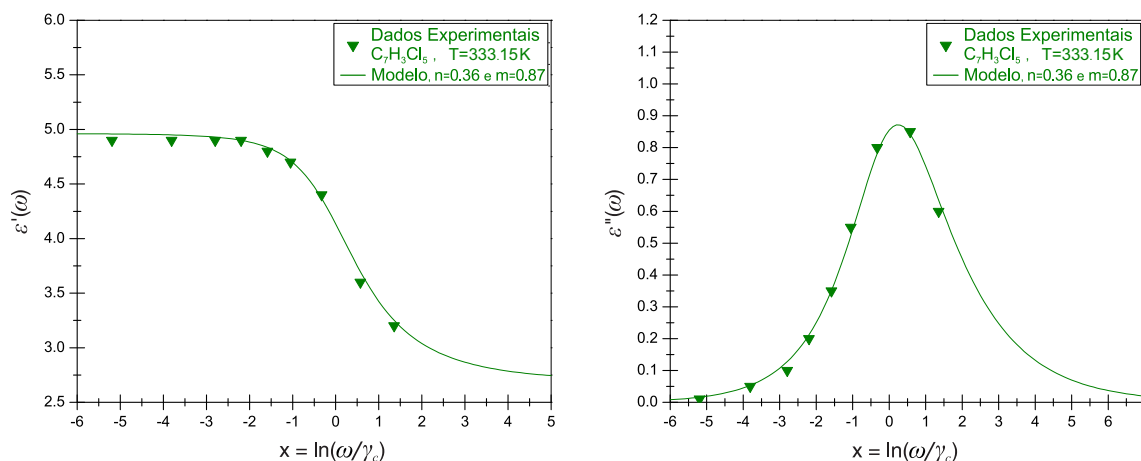


Figura 6.3: Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* à temperatura de 333,15K e os ajustes proporcionados pela equação (5.11), onde $\gamma_c = 1,8 \cdot 10^6 \text{Hz}$ e $k = 0,18$.

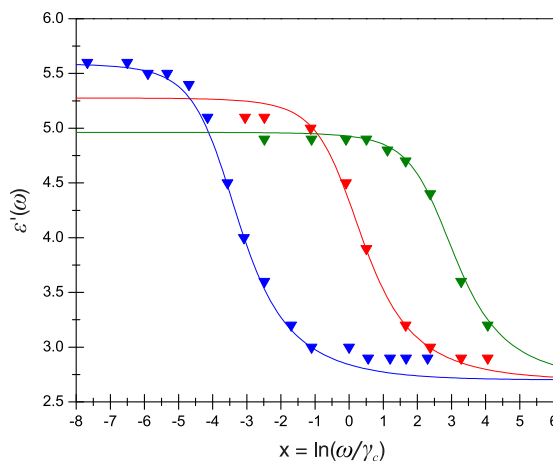


Figura 6.4: Gráfico do comportamento da componente real da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 246,65K, 293,15K e 333,15K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizados em frequência com $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$.

e os ajustes previstos pelo modelo de Dissado e Hill referentes a perda dielétrica do *Pentaclorotolueno* para as três temperaturas, como no caso da parte real os dados foram normalizados em frequência com relação ao material à 293,15K, onde $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$.

De mesma forma que na parte real, a parte imaginária para as três temperaturas mostrou-se dependente da temperatura. Pode ser observado na Figura 6.5 que a medida que a temperatura aumenta, o deslocamento da componente imaginária com relação a frequência aumenta, diferentemente dos respectivos valores destas

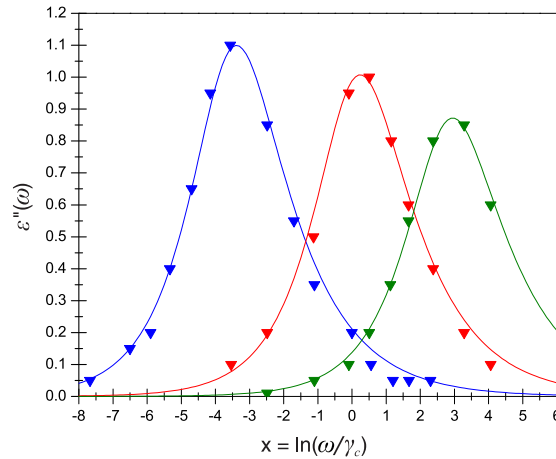


Figura 6.5: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do *Pentaclorotolueno* e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 246,65K, 293,15K e 333,15K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizados com $\gamma_c = 1,2 \cdot 10^5 \text{Hz}$.

componentes, que diminuem com a temperatura.

Neste mesmo contexto, fazendo uso dos dados experimentais da permissividade elétrica do *Cloroacetato de Polivinila*, $(C_4H_5ClO_2)_n$, apresentados por (MEAD; FUOSS, 1941), pode ser verificada a viabilidade do modelo e a consistência dos parâmetros propostos na tabela A.2. Nas Figuras 6.6 e 6.7 são apresentados os dados experimentais da componente real e imaginária da permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ em função da frequência, variando de 60Hz à 6kHz para as temperaturas de 339,15K e 343,15K em comparação com a curva prevista pela equação (5.11).

Em ambas as Figuras 6.6 e 6.7 contendo os dados experimentais do *Cloroacetato de Polivinila*, o traçado contínuo representando o ajuste proporcionado pela equação (5.11) foi realizado utilizando $m = 0,60$ e $n = 0,57$. Na região assintótica $\omega \rightarrow \infty$, que caracteriza o equilíbrio do processo de relaxação com o campo aplicado, os dados experimentais são consistentes com $\varepsilon' = \varepsilon_\infty = 3,00$ em ambos os casos.

Na Figura 6.8 são apresentadas as formas dos dados experimentais e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) da componente real às temperaturas de 339,15K e 343,15K, normalizadas em $\gamma_c = 350 \text{Hz}$ para as duas temperaturas. Como pode ser notado, nos dois casos, à 339,15K e 343,15K o valor máximo da componente real não mostrou-se variar significativamente com a temperatura, diferentemente de γ_c , que como observado variou significativamente.

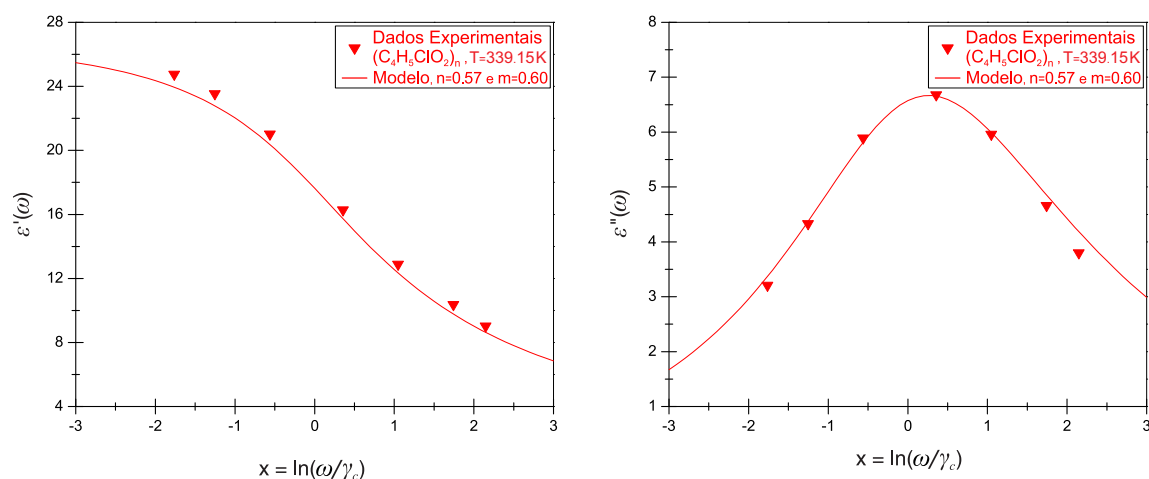


Figura 6.6: Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para o *Cloroacetato de Polivinila* à 339,15K, onde $\gamma_c = 350\text{Hz}$ e $k = 1,89$.

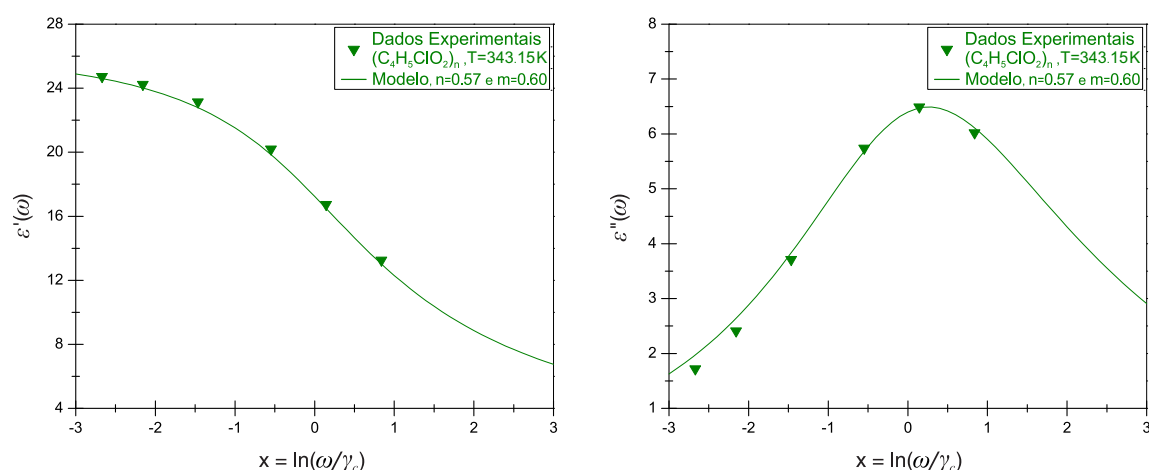


Figura 6.7: Gráficos do comportamento da componente real e imaginária da permissividade elétrica e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para o *Cloroacetato de Polivinila* à 343,15K, onde $\gamma_c = 865\text{Hz}$ e $k = 1,84$.

Na Figura 6.9 são apresentadas as componentes imaginárias para as duas temperaturas para o *Cloroacetato de Polivinila* em conjunto com os ajustes proporcionados pelo modelo. Nesta figura pode ser observado uma pequena variação quanto ao valor de pico e o deslocamento da resposta em frequência devido a variação de γ_c .

Para as duas temperaturas observadas na Figura 6.9, pode ser verificada uma boa aproximação para a resposta dielétrica do *Cloroacetato de Polivinila* prevista pelo modelo com os valores de m e n assumidos em relação aos dados experimentais. Uma característica que merece destaque no comportamento apresentado

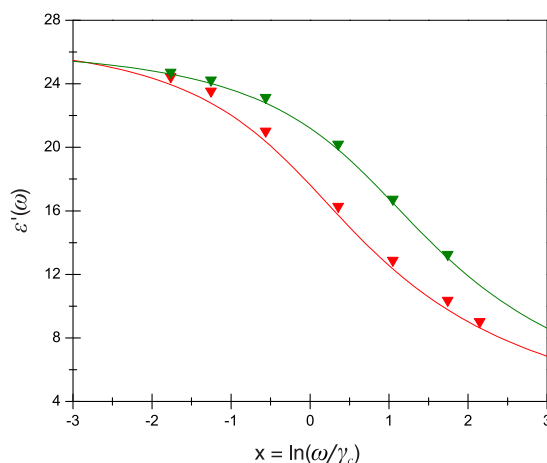


Figura 6.8: Gráfico do comportamento da componente real da permissividade elétrica do *Cloroacetato de Polivinila* e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as duas temperaturas, em vermelho à 339,15K e em verde à 343,15K, normalizadas em $\gamma_c = 350\text{Hz}$.

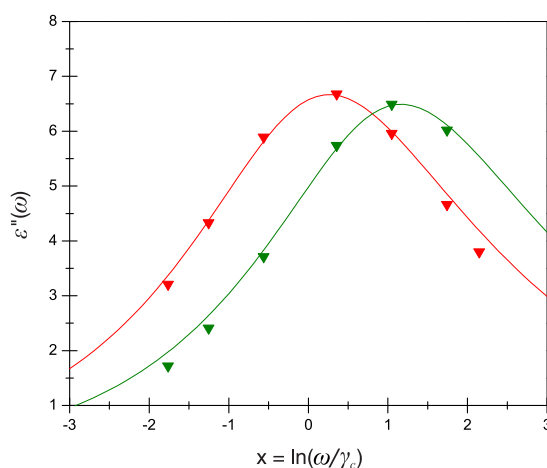


Figura 6.9: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do *Cloroacetato de Polivinila* e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as duas temperaturas, em vermelho à 339,15K e em verde à 343,15K, normalizadas em $\gamma_c = 350\text{Hz}$.

por este material é a variação considerável de γ_c com a temperatura, diferente de k , que apresentou certa estabilidade com a variação deste parâmetro.

Outro material o qual teve seu comportamento analisado em comparação com a forma da função resposta proposta por Dissado e Hill foi *Polipropileno*, $(C_3H_6)_n$, nas Figuras 6.10 e 6.11 são apresentados os dados experimentais da componente imaginária da permissividade elétrica, de 100Hz à 20kHz para as temperaturas de 285K, 290K e 295K apresentado por (WORK R. N. MCCAMMON; SABA, 1964). Nestas figuras os ajustes proporcionados pelo modelo para os dados experimentais

foram realizados utilizando $m = 0,37$ e $n = 0,76$ segundo (HILL, 1981).

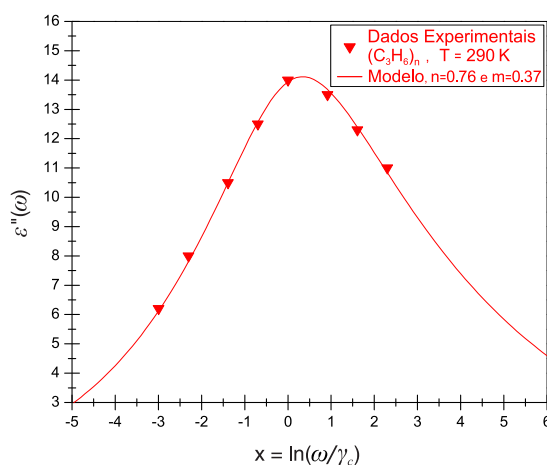


Figura 6.10: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do *Polipropileno* e o ajuste proporcionado pela equação (5.11) para a temperatura de 290K, onde $\gamma_c = 2 \cdot 10^3 \text{Hz}$ e $k = 6,25$.

Como pode ser observado na Figura 6.10 o comportamento do *Polipropileno* à temperatura de 290K pode ser bem descrito pelo modelo fazendo uso dos valores de m e n sugeridos por (HILL, 1981), transcritos na tabela A.2. Uma aproximação satisfatória também pode ser identificada nos gráficos da Figura 6.11, na qual as componentes imaginárias do *Polipropileno* são analisadas para as temperaturas de 285K e 295K, respectivamente.

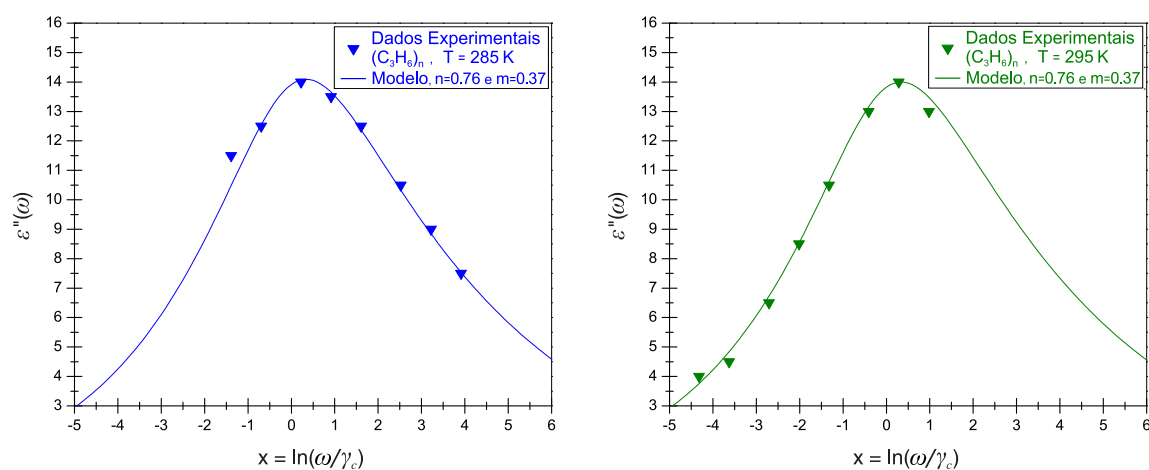


Figura 6.11: Gráficos dos comportamentos da componente imaginária da permissividade elétrica do *Polipropileno* e os ajustes proporcionados pela equação (5.11) para as temperaturas de 285K e 295K. Para a temperatura de 285K, $\gamma_c = 400 \text{Hz}$ e $k = 6,24$. Para a temperatura de 295K, $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^3 \text{Hz}$ e $k = 6,20$.

Na Figura 6.12 são apresentados os dados experimentais e os ajustes pro-

porcionados pelo modelo para as três temperaturas descritas, nesta representação os dados experimentais e os ajustes proporcionados foram normalizados em frequência de acordo com o material à 290K.

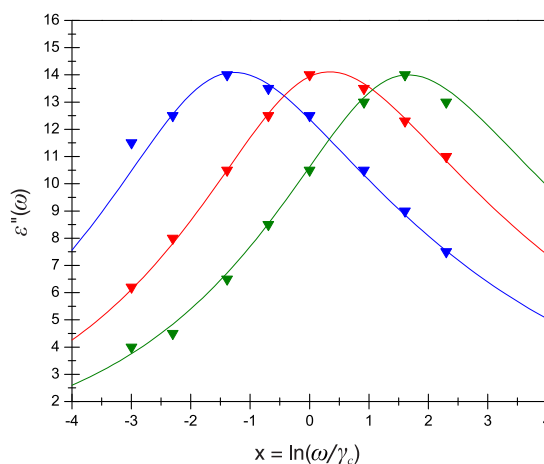


Figura 6.12: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do *Polipropileno* e o ajuste proporcionado pela equação (5.11) para as temperaturas de 285K, 290K e 295K, em azul, vermelho e verde, respectivamente. Os dados foram normalizados em frequência com $\gamma_c = 2 \cdot 10^3 \text{Hz}$.

Da Figura 6.12 pode ser feito um comparativo com relação a resposta do *Polipropileno* às variações de temperatura e conseqüentemente perceber a influência deste fator com relação a amplitude do pico em frequência da parte imaginária da permissividade elétrica. É notado também a ocorrência de um deslocamento dos dados experimentais devido ao efeito da temperatura, tal característica não é isolada, como no caso do *Pentaclorotolueno*, *Cloroacetato de Polivinila* e do *Polipropileno*, outros materiais apresentam comportamentos semelhantes, as quais serão discutidas ao longo e ao final desta seção.

O próximo material cujo comportamento foi analisado, foi o *Brometo n – docosil*, $C_{22}H_{45}Br$, para as temperaturas de 243,15K, 273,15K e 293,15K segundo (DRYDEN; DASGUPTA, 1955). Foram analisados os comportamentos para este material à três temperaturas com a frequência variando de $1 \cdot 10^8 \text{Hz}$ à $4 \cdot 10^{10} \text{Hz}$.

Na Figura 6.13 é descrito o comportamento apresentado pelo material à temperatura de 273,15K onde no ajuste proporcionado pelo modelo, conforme a tabela A.2, são assumidos os valores de $m = 0,47$ e $n = 0,37$. Como pode ser observado nesta figura o ajuste dos dados experimentais proporcionado pelo modelo é adequado.

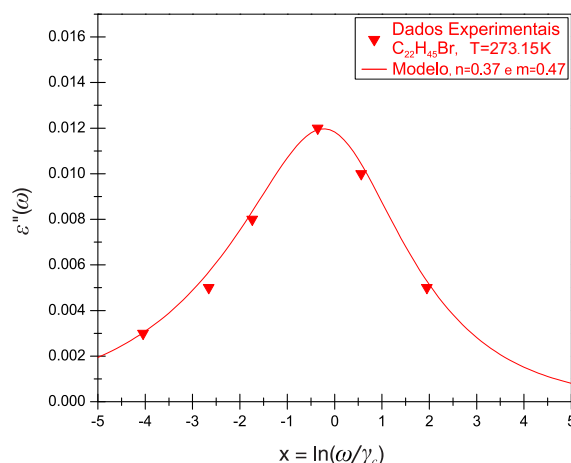


Figura 6.13: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica à temperatura de 273,15K do *Brometo n – docosil* e o ajuste do modelo, para $\gamma_c = 5,7 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,0032$.

Na Figura 6.14 é exposto o comportamento da componente imaginária do *Brometo n – docosil* para as temperaturas de 243,15K e 293,15K, em conjunto com os ajustes proporcionados pela equação (5.11).

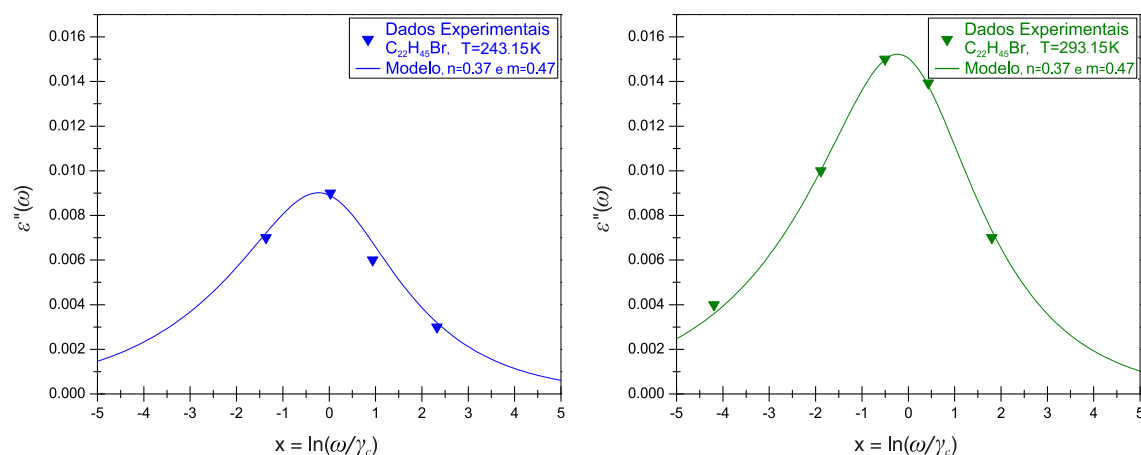


Figura 6.14: Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica às temperaturas de 243,15K e 293,15K para o *Brometo n – docosil* em conjunto com os ajustes do modelo. Para a temperatura de 243,15K, $\gamma_c = 3,9 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,00241$. Para a temperatura de 293,15K, $\gamma_c = 6,6 \cdot 10^9 \text{Hz}$ e $k = 0,00407$.

Na Figura 6.14 pode ser observado uma significativa diferença entre os comportamentos apresentados pelo *Brometo n – docosil* para temperaturas distintas. Na Figura 6.15 o comportamento do material às três temperaturas é descrito considerando os dados normalizados em frequência de acordo com o material a temperatura de 273,15K, onde $\gamma_c = 5,7 \cdot 10^9 \text{Hz}$.

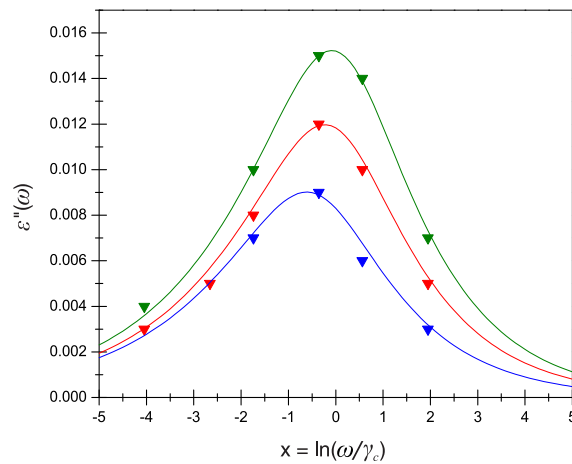


Figura 6.15: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do *Brometo n – docosil* e os ajustes do modelo para as três temperaturas, em azul à 243,15K, em vermelho à 273,15K e em verde à 293,15K, normalizadas com $\gamma_c = 5,7 \cdot 10^9$ Hz.

Com base na Figura 6.15 é possível notar que no caso do *Brometo n – docosil* o valor assumido pela componente imaginária da permissividade elétrica sofre um aumento apreciável devido ao aumento da temperatura.

Dentre os materiais dielétricos que apresentam uma ampla aplicação na indústria, destaca-se o Titanato de Bário, $BaTiO_3$. Com a descoberta do $BaTiO_3$ as cerâmicas dielétricas começaram a ser amplamente utilizadas e acredita-se que o desenvolvimento de sistemas de comunicação sem fio e a miniaturização de circuitos eletrônicos e de componentes tenha se dado graças a sua descoberta (ROY, 2002).

Vista a importância do $BaTiO_3$, analisamos também o comportamento da componente imaginária do $BaTi_7MgO_{16}$ para as temperaturas de 213,15K, 230,15K e 248,15K em função da frequência, variando de $1 \cdot 10^5$ Hz à $4 \cdot 10^7$ Hz segundo (DRYDEN; WADSLEY, 1958). Na Figura 6.16 pode ser observado o comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do material à temperatura de 230,15K e a forma prevista pelo modelo considerando $m = 0,68$ e $n = 0,45$ (vide tabela A.2).

Na Figura 6.17 o comportamento das duas componentes e os ajustes proporcionados pelo modelo para o $BaTi_7MgO_{16}$ são descritas para as temperaturas de 213,15K e 248,15K.

Para o caso do $BaTi_7MgO_{16}$, pode ser observado das figuras anteriores que com o aumento da temperatura os valores de γ_c e k também aumentam. Na

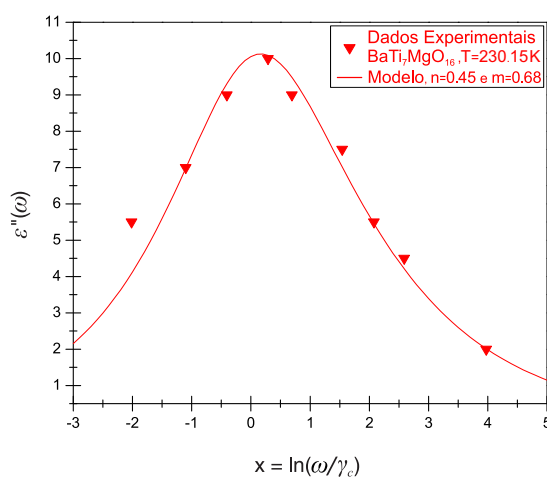


Figura 6.16: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica para o $BaTi_7MgO_{16}$ e a forma prevista pelo modelo para a temperatura de 230,15K, onde $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^5$ Hz e $k = 2,45$.

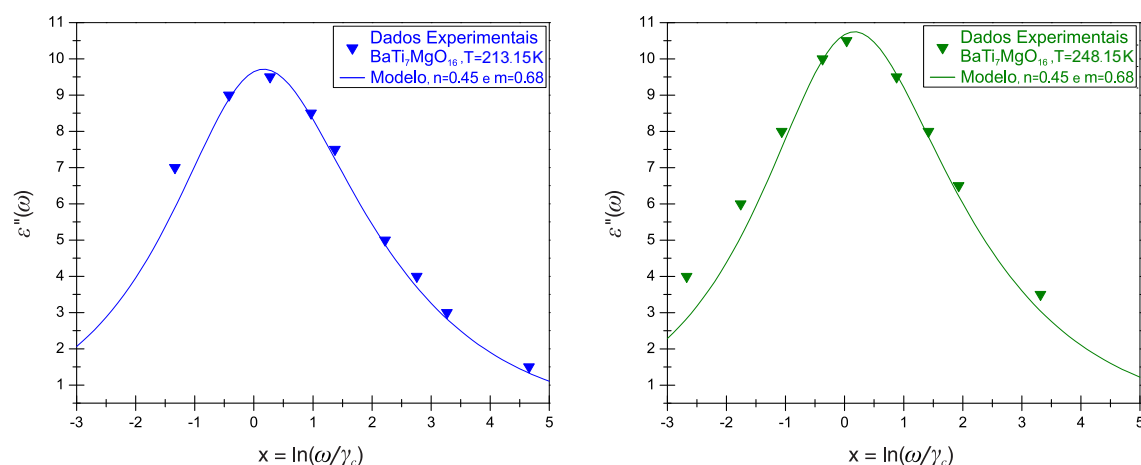


Figura 6.17: Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica às temperaturas de 213,15K e 248,15K para o $BaTi_7MgO_{16}$ e os ajustes do modelo. Para a temperatura de 213,15K, $\gamma_c = 3,8 \cdot 10^5$ Hz e $k = 2,35$. Para a temperatura de 248,15K, $\gamma_c = 1,45 \cdot 10^6$ Hz e $k = 2,6$.

Figura 6.18 são apresentados os resultados para $\varepsilon''(\omega)$ em função da frequência para as três temperaturas, onde os dados experimentais e os ajustes do modelo para cada temperatura foram normalizados de acordo com o material à 230,15K, onde $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^5$ Hz.

A partir dos materiais analisados e dos ajustes proporcionados pelo modelo, ficou evidente a possibilidade de o comportamento dielétrico ser descrito por meio da função resposta descrita na equação (5.11). Outra consequência das simulações realizadas é a possibilidade de ser relacionada qualitativamente a forma da resposta

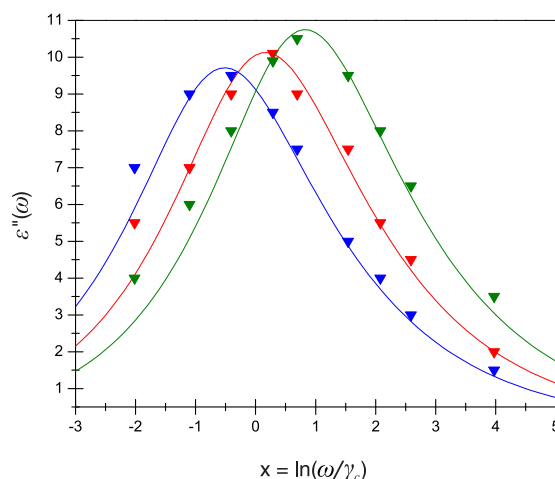


Figura 6.18: Gráfico do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica do $BaTi_7MgO_{16}$ e os ajustes do modelo para as três temperaturas, em azul à 213,15K, em vermelho à 230,15K e em verde à 248,15K, normalizadas com $\gamma_c = 7,5 \cdot 10^5$ Hz.

observada de acordo com os parâmetros a ela associados. Dos comportamentos observados no *Pentaclorotolueno* e no *Brometo n – docosil*, cujos valores de n associado a cada um, tiveram valores muito próximos, 0,36 e 0,37 respectivamente, as variações na resposta observada são uma consequência da variação de m .

Na Figura 6.19 são apresentadas duas curvas hipotéticas cujos valores de n associado a função resposta são os mesmos e as distinções nas formas observadas são devido as variações em m indicando diferentes formas para a componente imaginária da permissividade elétrica. No primeiro caso, onde $m = 0,40$ e $n = 0,40$, o pico de perda é menor e ligeiramente mais distribuído se comparado ao segundo caso, onde $n = 0,40$ e $m = 0,60$.

Considerando as formas apresentados por estas figuras para um mesmo n e para valores distintos de m , torna-se evidente a hipótese aventada pelos autores de que o parâmetro n está associado a estrutura cristalina do material, uma vez que estas figuras apresentam a mesma forma já que o dipolos apresentam as mesmas interações intra-cluster. Porém é possível notar que a perda dielétrica é maior para o caso em que $m = 0,60$. Da análise da Figura 6.19 podemos concluir que, materiais possuindo valores de n da mesma ordem, provavelmente apresentam organização estrutural semelhante, porém variações no parâmetro m indicam perdas dielétricas diferentes, devido ao transporte de dipolos entre os clusters e caracterizando perdas com aumento na amplitude a medida que m torna-se maior.

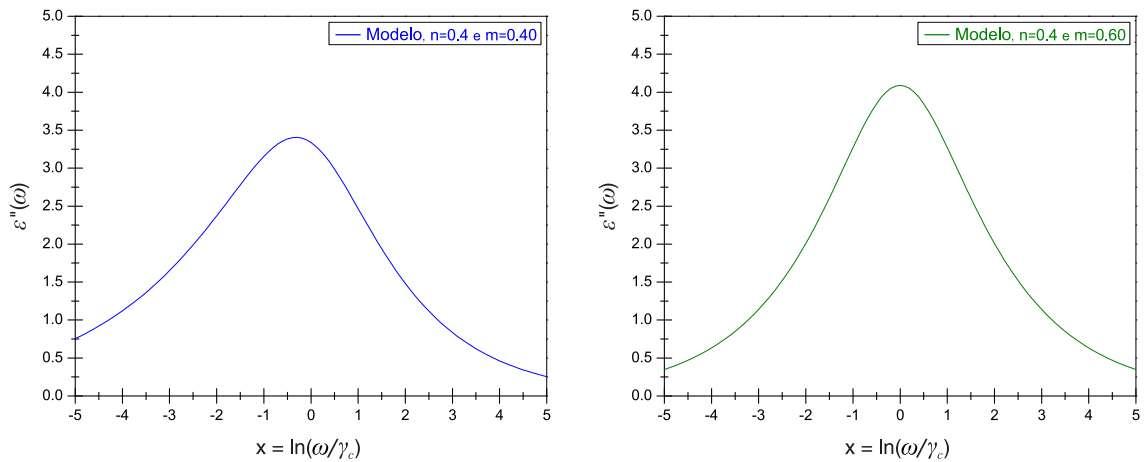


Figura 6.19: Gráficos do comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica prevista pela equação (5.11) para dois casos hipotéticos em que $n = 0,40$. Em azul o comportamento previsto para $m = 0,40$ e em verde o comportamento previsto para $m = 0,60$. Em ambos o valor assumido por k foi o mesmo.

Como identificado nas simulações envolvendo os materiais, ocorreram deslocamentos em relação a γ_c e variações de amplitude nas componentes ε' e ε'' com o aumento da temperatura. A partir das equações (6.1) e (6.2), é possível escrever

$$\ln\left(\frac{\omega}{\gamma_c}\right) \approx \frac{\ln(\varepsilon''(\omega)) - \ln(4\pi k)}{m}. \quad (6.4)$$

e

$$\ln\left(\frac{\omega}{\gamma_c}\right) \approx \frac{\ln(\varepsilon''(\omega)) - \ln(4\pi k)}{n - 1}. \quad (6.5)$$

As expressões acima sugerem que as variações de γ_c com a temperatura podem estar associadas a variações com a temperatura nos parâmetros m e n , uma vez que as interações entre os dipolos pertencentes a um cluster com os modos da rede e as interações inter-cluster de transporte de dipolos são diretamente dependentes da temperatura.

Das discussões anteriores, um estudo quanto a forma com que estes parâmetros devem variar com a temperatura T poderia ser de extrema importância para a descrição do comportamento dielétrico, visto que uma vez identificadas, estas formas poderiam descrever a dinâmica de relaxação de dielétricos para temperaturas distintas daquelas obtidas experimentalmente.

7 CONCLUSÕES

Desde a proposta apresentada por Debye para a caracterização do comportamento dielétrico, muitos modelos foram propostos na literatura com o objetivo de descrever adequadamente a resposta dielétrica de materiais, como polímeros e cerâmicas, que não eram bem descritos pelo modelo proposto por Debye. Ao longo dos capítulos foram apresentados vários modelos e suas considerações para a descrição da resposta dielétrica, analisando os pressupostos de cada um destes modelos pôde ser constatado que a resposta dielétrica é uma consequência direta também das interações dos dipolos com o meio dielétrico e não somente dipolar, sendo assim, as características morfológicas e densidade do meio são elementos fundamentais na elaboração de uma descrição realística da resposta dielétrica. Foi nesse contexto que o modelo de Dissado e Hill foi desenvolvido e por considerar as múltiplas interações envolvendo os dipolos é que o comportamento da maioria dos materiais, assim como aqueles os quais foram identificados são bem descritos por meio do modelo.

Devido aos recentes progressos nas telecomunicações e o aumento na demanda por dielétricos ressonantes DRs, os quais são peças cerâmicas de baixa perda utilizadas em dispositivos de comunicação sem fio (MAILADIL, 2008), a descrição adequada do comportamento dielétrico apresentado por estes e outros materiais tornou-se indispensável no cenário industrial. Com base na forma das curvas para um mesmo n e para valores distintos de m , foi possível notar em termos do modelo de Dissado e Hill que materiais possuindo valores de n da mesma ordem, provavelmente apresentam organização estrutural semelhante e aqueles apresentando diferentes valores no parâmetro m indicam perdas dielétricas distintas, devido ao transporte de dipolos entre os clusters, as quais são maiores e mais concentradas a medida que m torna-se maior.

Com auxílio da tabela descrita no Anexo A2 e da discussão apresentada acima é possível então estabelecer um critério que permite selecionar materiais de

potencial interesse para a área de eletrônica, visto que uma vez determinado os valores de m e n , em princípio, com o auxílio da tabela A2 poderia ser possível selecionar materiais com propriedades dielétricas similares e que potencialmente poderiam ser empregados pela indústria de componentes eletrônicos. Neste sentido a utilização do modelo proposto por Dissado e Hill torna-se uma ferramenta poderosa, não somente por apresentar um melhor ajuste das formas propostas aos dados experimentais, mas também por fornecer informações, as quais podem ser de grande interesse, uma vez que dizem respeito as características e comportamentos apresentados pelos materiais observados.

A partir das simulações realizadas notou-se a dependência dos parâmetros associados a função resposta da equação (5.11) com relação a temperatura, algo esperado, visto que estes parâmetros são relacionados com as características intrínsecas do material e que conseqüentemente modificam-se com a variação da temperatura.

7.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os dados experimentais e os ajustes proporcionados pelo modelo, ficou evidente a dependência dos parâmetros associados a função resposta com a temperatura. Como sugestão para trabalhos futuros, está a realização de um estudo a respeito da dependência com a temperatura dos parâmetros associados a função resposta de Dissado e Hill. Visto que, uma vez identificada a forma com que os parâmetros irão depender da temperatura, poderia ser possível determinar a dinâmica de relaxação de materiais à temperaturas diferentes daquelas cujos dados experimentais já são conhecidos. Do ponto de vista para aplicações envolvendo materiais dielétricos estas informações seriam de grande relevância.

Em paralelo ao estudo da influência da temperatura, poderia ser realizada uma pesquisa a respeito do comportamento dielétrico de materiais atualmente empregados na Engenharia Elétrica e na Eletrônica de modo que, as previsões do comportamento dielétrico do modelo de (DISSADO; HILL, 1984) e dos estudos a serem realizados estimem as formas das componentes real e imaginária para estes materiais em função da frequência e temperatura. Sob esta perspectiva, tais estimativas poderiam proporcionar diferentes possibilidades no que diz respeito da utilização de materiais quando a aplicações sob a ação da temperatura.

Conforme identificado na literatura especializada, atualmente a necessidade por materiais com características e comportamentos específicos tem motivado a realização de estudos a respeito da dopagem de materiais. Conforme identificado por (OGIHARA et al., 2008), a dopagem do $BaTiO_3$ com diferentes compostos e em diferentes níveis de concentrações resultam em compostos cujo comportamento dielétrico difere-se consideravelmente daquele apresentado pelo $BaTiO_3$ puro, um comportamento esperado, visto que a estrutura e a disposição molecular são alteradas. Neste sentido, como o modelo proposto por Dissado e Hill é entendido como de carácter morfológico, provavelmente a resposta dielétrica apresentada pela composição dopada poderia ser prevista, ou seja, os parâmetros associados a função resposta poderiam apresentar uma dependência com as características e com os diferentes níveis de concentração de cada um dos compostos. Assim, uma vez que se tenha mapeado o comportamento dielétrico do composto dopado, n_d e m_d , em princípio seria possível mapear um comportamento intermediário em relação a resposta dielétrica apresentada pelo composto puro n_p e m_p .

REFERÊNCIAS

AGARWAL V. K. ARORA, V. P.; MANSINGH, A. Dielectric studies in solid phase mbba. **J. Chem. Phys**, v. 66, p. 2817–2820, 1977.

ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. **Fundamentos de Circuitos Elétricos**. [S.l.: s.n.], 2003.

BROWN, D. **Tracker: Free Video Analysis and Modeling Tool for Physics Education**. 3 2011. Disponível em: <<http://www.cabrillo.edu/dbrown/tracker>>.

BÖTTECHER, C. J. F.; BORDEWIJK, P. **Theory of Eletric Polarization**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1987.

BUCHNER, J. B. R.; STAUBER, J. The dielectric relaxation of water between 0⁰c and 35⁰c. **Chemical Physics Letters**, v. 306, p. 57–63, 1999.

CANEVAROLO, J. S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. **J. Chem. Phys.**, v. 9, p. 341–351, 1941.

COLE, R. H.; DAVIDSON, D. W. High frequency dispersion in n-propanol. **J. Chem. Phys.**, v. 20, p. 1389–1391, 1952.

COMMONS., W. **Molécula de BF₃**. 4 2011. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Boron-trifluoride-3D-vdW.png>>.

DEBYE, P. **Polar Molecules**. 1. ed. New York: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929.

DISSADO, L. A.; HILL, R. M. Anomalous low-frequency dispersion. near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 2, n. 80, p. 291–319, 1984.

DOFF, A.; FIGUEIRA, J. S.; GENTILINI, J. C. Dinâmica de relaxação em meios dielétricos: uma aplicação envolvendo osciladores harmônicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, scielo, v. 33, p. 01 – 08, 03 2011. ISSN 1806-1117.

DRYDEN, J. S. Dielectric absorption and phase changes in an aliphatic ester in the waxy form. **J. Chem. Phys**, v. 26, n. 3, p. 604–607, 1957.

DRYDEN, J. S.; DASGUPTA, S. Radio frequency absorption in solid aliphatic compounds. **Trans. Faraday Soc.**, v. 51, p. 1661–1667, 1955.

DRYDEN, J. S.; WADSLEY, A. D. The structure and dielectric properties of compounds with the formula $\text{Ba}_x(\text{Ti}_{8-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{16}$. **Trans. Faraday Soc.**, v. 54, p. 1574–1580, 1958.

FERRY J. D. WILLIAMS, M. L.; FITZGERALD, E. R. Electrical relaxation distribution functions in polymers and their temperature dependence. **Trans. Faraday Soc.**, v. 59, p. 403–408, 1955.

FEYNMAN, R. B. L. R. P.; SANDS, M. **Lições de Física de Feynman - Edição Definitiva**. 1. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2008.

FUOSS, R. M.; KIRKWOOD, J. G. Electrical properties of solids. viii. dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 63, n. 2, p. 385–394, 1941.

GOUGH, S. R.; DAVIDSON, D. W. Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperatures. **J. Chem. Phys.**, v. 52, n. 10, p. 5442–5449, 1970.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 4. ed. [S.l.: s.n.], 1996.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 14, n. 1, p. 99–117, 1966. ISSN 1935-3065.

HAYT WILLIAM H., J. **ELETROMAGNETISMO**. 3. ed. [S.l.]: LTC, 1983.

HECHT, E. **OPTICS**. 2. ed. [S.l.]: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, 1990.

HILL, R. M. Characterization of dielectric materials. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 118–124, 1981.

HIPPEL, A. R. V. **Dielectric Materials and Applications**. 1. ed. Cambridge: Technology Press of MIT, 1954.

LABFILTER.COM. **Molécula de água**. 4 2011. Disponível em: <<http://www.labfilter.com/images/watermolecule.jpg>>.

LICARI, J. J. **Coating Materials For Electronic Applications: Polymers, Processes, Reliability, Testing**. Norwich, New York: Noyes Publications/William Andrew Publications, 2003.

MAILADIL, S. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008.

MAKOSZ, J. J.; URBANOWICZ, P. Relaxation and resonance absorption in dielectrics. **Z. Naturforsch.**, v. 57a, p. 119–125, 2002.

MEAD, D. J.; FUOSS, R. M. Electrical properties of solids. xi. polyvinyl acetate and polyvinyl chloroacetate. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 63, p. 2832–2840, 1941.

MEAKINS, R. J. The dielectric properties of crystalline hydroxy-compounds without hydrogen bonding. **Trans. Faraday Soc.**, v. 52, p. 320–327, 1956.

OGIHARA, H.; RANDALL, C. A.; TROLIER-MCKINSTRY, S. Structural and dielectric properties of BaTiO₃ - BiScO₃ ceramics. v. 1, p. 1–4, feb. 2008. ISSN 1099-4734.

RAJU, G. G. **Dielectric in Electric Fields**. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

ROY, R. **Dielectric Materials and Devices**. [S.l.]: The American Ceramic Society, 2002.

TAREEV, B. M. **Physics of dielectric materials**. Moscou: Mir Publishers, 1979.

TURNEY, A. The dielectric properties of certain benzene derivatives in the solid state. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, p. 46–53, 1953.

WILLIAMS, G.; WATTS, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. **Trans. Faraday Soc.**, v. 66, p. 80–85, 1970.

WORK R. N. MCCAMMON, R. D.; SABA, R. G. Effective dipole moment of polypropylene. **J. Chem. Phys.**, v. 41, p. 2950–2951, 1964.

ANEXO A - ANEXOS

Tabela A.1: Valores para a $\tan(\delta)$ multiplicados por 10^4 , em função da frequência em Hz (HIPPEL, 1954).

Cristais	$T^{\circ}C$		1×10^2	1×10^3	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8	3×10^8	3×10^9	1×10^{10}
Lithium	80	ϵ' / ϵ_0	9,11	9,11	9,11	9,11	9,11	9,11	—	—	—	9,11
Fluoride		$\tan(\delta)$	120	20	11	4	<2	<2	—	—	—	3,3
Potassium	87	ϵ' / ϵ_0	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	4,97	—	4,97	—	4,97
Bromide		$\tan(\delta)$	16	7	11	9	5	3	—	2,4	—	3,5
Sodium	85	ϵ' / ϵ_0	6,35	6,11	6,00	5,98	5,98	5,98	—	—	—	—
Chloride		$\tan(\delta)$	170	240	70	6	<2	<2	—	—	—	—
Thallium	25	ϵ' / ϵ_0	31,1	30,3	30,3	30,3	30,3	30,3	—	—	—	—
Bromide		$\tan(\delta)$	1300	128	13,3	2	1	0,4	—	—	—	—
Cerâmicas	$T^{\circ}C$		1×10^2	1×10^3	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8	3×10^8	3×10^9	1×10^{10}
AlSiMag	23	ϵ' / ϵ_0	6,10	5,96	5,89	5,86	5,84	5,80	5,75	—	5,60	—
A-35		$\tan(\delta)$	150	100	70	50	38	35	37	—	41	—
AlSiMag	85	ϵ' / ϵ_0	6,84	6,37	6,11	5,96	5,86	5,80	5,75	—	5,50	—
A-35		$\tan(\delta)$	890	370	175	103	77	50	50	—	47	—
AlSiMag	25	ϵ' / ϵ_0	5,90	5,88	5,84	5,80	5,70	5,65	5,60	—	5,42	5,24
A-196		$\tan(\delta)$	30	59	79,5	55	30,5	19	16	—	18	26
AlSiMag	81	ϵ' / ϵ_0	5,90	5,88	5,84	5,80	5,70	5,65	5,60	—	5,42	—
A-196		$\tan(\delta)$	58	40	46,5	70,5	66	40,5	24	—	18	—
AlSiMag	25	ϵ' / ϵ_0	6,40	6,40	6,40	6,40	6,36	6,30	6,20	—	5,97	5,93
228		$\tan(\delta)$	15,6	20	20	15,6	12,4	11,2	10	—	13	19,5
AlSiMag	85	ϵ' / ϵ_0	6,37	6,37	6,37	6,36	6,32	6,28	—	—	5,88	—
243		$\tan(\delta)$	21	13,7	8,0	< 9	3,7	3,5	—	—	6	—
Steatite	25	ϵ' / ϵ_0	6,55	6,55	6,54	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,52	6,51
Body 7292		$\tan(\delta)$	14	7	4,8	3,9	4,9	5,2	6,2	6,8	9	10,9
Ceramic	25	ϵ' / ϵ_0	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	—	—	28,9
NPOT96		$\tan(\delta)$	12	4,9	3,3	2,5	1,6	1,7	2	—	—	20
Ceramic	25	ϵ' / ϵ_0	83,4	83,4	83,4	83,4	83,4	83,4	83,4	—	—	83,4
N750T96		$\tan(\delta)$	5,7	4,5	3,5	2,5	2,2	2,3	4,6	—	—	14,6
Ceramic	25	ϵ' / ϵ_0	131	130,8	130,7	130,5	130,2	130,2	130	—	—	—
N1400T110		$\tan(\delta)$	6,7	5,5	3,3	1,4	3,0	5,5	7,0	—	—	—
Mica e Vidro	$T^{\circ}C$		1×10^2	1×10^3	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8	3×10^8	3×10^9	1×10^{10}
Mycalex	25	ϵ' / ϵ_0	7,47	7,45	7,42	7,40	7,39	7,38	—	—	—	7,12
400		$\tan(\delta)$	29	19	16	14	13	13	—	—	—	33
Mykroy	25	ϵ' / ϵ_0	6,87	6,81	6,76	6,74	6,73	6,73	6,72	—	6,68	6,96
Grade 8		$\tan(\delta)$	95	66	43	31	26	24	25	—	38	48
Plásticos	$T^{\circ}C$		1×10^2	1×10^3	1×10^4	1×10^5	1×10^6	1×10^7	1×10^8	3×10^8	3×10^9	1×10^{10}
Bakelite	25	ϵ' / ϵ_0	4,87	4,74	4,62	4,50	4,36	4,16	3,95	—	3,70	3,68
BM-120		$\tan(\delta)$	300	220	200	210	280	350	380	—	438	410

A.1 A EQUAÇÃO DE COLE-COLE PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

Como comentado no capítulo 3, o modelo de Debye não é capaz de descrever o comportamento da relaxação observada na maioria das substâncias dielétricas. COLE; COLE (1941) buscando variações do modelo proposto por Debye de modo a descrever, ao menos empiricamente o comportamento dielétrico observado em certas substâncias, propuseram a seguinte expressão empírica para $\hat{\varepsilon}$

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})} \quad (\text{A.1})$$

sendo o parâmetro α um valor compreendido no intervalo $0 \leq \alpha < 1$. Esta expressão foi proposta a fim de ajustar-se ao comportamento dielétrico observado para algumas substâncias, o valor do parâmetro α é escolhido de forma a proporcionar o melhor ajuste para com os resultados experimentais. É possível ainda notar que quando assumido o limite em que $\alpha = 0$, é recuperado o modelo de Debye, como o parâmetro α é um número fracional, a equação proposta por Cole-Cole é entendida no sentido de uma distribuição de tempos de relaxação molecular (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987). Neste ponto se torna evidente a necessidade da incorporação na função resposta das interações entre os dipolos moleculares com o meio onde os quais estão inseridos.

Neste modelo proposto por K. S. Cole e R. H. Cole para serem obtidas as componentes real ε' e imaginária ε'' da permissividade elétrica, deve ser notado que pode se escrever $e^{i\frac{\pi}{2}} = i$, após um pouco de álgebra é possível verificar que

$$(i\omega\tau)^{1-\alpha} = (\omega\tau)^{1-\alpha} \left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right) \quad (\text{A.2})$$

Como visto $\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''$ e considerando a equação anterior, verifica-se que a componente real da permissividade assume a forma

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\infty})(1 + \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) (\omega\tau)^{1-\alpha})}{\left(1 + 2 (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right)}, \quad (\text{A.3})$$

considerando um cálculo similar, a seguinte expressão representa a componente ima-

ginária da permissividade ε''

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) (\omega\tau)^{1-\alpha}}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right)}. \quad (\text{A.4})$$

A.2 O MODELO DE COLE-DAVIDSON

Outro exemplo de modelo proposto na literatura para a descrição do comportamento dielétrico inspirado no modelo de Debye é o modelo de R. H. Cole e D. W. Davidson, neste modelo $\hat{\varepsilon}$ assume a seguinte forma

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\beta}, \quad (\text{A.5})$$

Sendo que para recuperar o modelo de Debye neste modelo basta assumir o valor de $\beta = 1$, onde $0 < \beta \leq 1$. Efetuando a mudança de variável $\tan(\varphi) = \omega\tau$ pode ser escrito que

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\varphi) (\cos(\varphi))^\beta \quad (\text{A.6})$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\varphi) (\cos(\varphi))^\beta. \quad (\text{A.7})$$

De mesma forma que no modelo de Cole-Cole, no modelo de Cole-Davidson o parâmetro β é um número fracional, assim a equação proposta é também entendida no sentido de uma distribuição de tempos de relaxação molecular (BÖTTECHER; BORDEWIJK, 1987). Um diferencial deste modelo consiste em representar picos deslocados em frequência, mesmo sendo ainda uma extensão do modelo de Debye.

Tabela A.2: Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais.

Material	m	n	Comentários
Poliacetaldeído	0,64	0,46	Forma amorfa
Acrilonitrila	0,18	0,67	
Poliétileno	0,82	0,65	$1,3 < T < 17,1$ K Amostra de PE1
Poliétileno	0,66	0,47	$29 < T < 4200$ mK Amostra PE 10Ma
Poliétileno	0,68	0,37	$20 < T < 4200$ mK Amostra PE 14
Poliétileno Tereftalato	0,77	0,72	pico α
Poliétileno Tereftalato	0,42	0,92	pico β
Metacrilato de Metila	0,25	0,67	
Poliacrilato de Metila	0,74	0,75	
Acrílico ou Polimetilmetacrilato	0,66	0,72	$100 < P < 2950$ atm, $283 < T < 363$ K
Acrílico ou Polimetilmetacrilato	0,45	0,83	
Polimetacrilato de butilo	0,71	0,71	
Policloropreno	0,38	0,77	pico α
Policloropreno	0,17	0,84	pico β
Carbonato de Polidiano	0,62	0,79	pico α
Polimetacrilato de etila ou (PEMA)	0,49	0,82	
Polimetacrilato de hexila ou (PHMA)	0,90	0,65	
Polimetacrilato de n-octila	0,84	0,62	
Polimetacrilato de ciclo-hexila ou (PCHMA)	0,068	0,75	
Metacrilato de poli-2-cloro-ciclo-hexila	0,32	0,56	
Metacrilato de poli-4-cloro-ciclo-hexila	0,23	0,69	
Acrilato de poli-4-cloro-ciclo-hexila	0,42	0,75	
Polipropileno	0,37	0,76	
Policarbonato de propileno	0,90	0,55	pico α
Policarbonato de propileno	0,85	0,29	pico β
Poli(Óxido de propileno)	0,39	0,69	
Acetato de polivinila (PVA)	0,83	0,57	
Acetato de polivinila (PVA)	0,76	0,62	Em solução de Galva 15
Acetato de polivinila (PVA)	0,56	0,58	Em solução de Galva 60
Acetato de polivinila (PVA)	0,50	0,71	
Fluoreto de polivinila (PVF)	0,28	0,89	
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	0,07	0,51	pico α
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	0,53	0,87	pico β
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	0,05	0,88	pico γ
Polivinil formal	0,25	0,76	
Cloroacetato de Polivinila	0,57	0,60	
Cloroacetato de Polivinila	0,60	0,57	
Cloro-difenil de polivinila	0,24	0,78	

Tabela A.3: Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais. (Continuação)

Material	m	n	Comentários
Poli- γ -benzil-L-glutamato	0,42	0,19	Forma sólida
Poli- γ -benzil-L-glutamato	0,55	0,49	Em solução de Dicloroetano
Poli- γ -benzil-L-glutamato	0,79	0,45	Em solução de Dioxano
Estearato de Butila	0,56	0,23	$\omega_p < 10^9$ Hz
Estearato de Butila	1,0	0,67	$\omega_p > 10^9$ Hz
Cloreto de ciclo-hexila em poliestireno	0,47	0,70	pico α
Cloreto de ciclo-hexila em poliestireno	0,21	0,92	pico β
Anidrido Ftálico	0,87	0,55	3,72wt%
Poliamida 610 (PA610)	0,60	0,43	$T=483$ K ($T_m=497,8$ K)
Poliamida 610 (PA610)	0,30	0,49	$T=413$ K
Poliamida 610 (PA610)	0,18	0,59	$T=373$ K
P-metóxi-fenil-azoxi-p-butyl-benzeno	0,75	0,23	Fase Nemática
P-metóxi-fenil-azoxi-p-butyl-benzeno	0,60	0,19	Fase Isotrópica
N-heptil-bi-fenil-ciano	0,97	0,32	Em ambas as fases; Isotrópica e Nemática
Ácido Acético	1,0	0,65	$\omega_p > 10^9$ Hz
Bromobenzeno em Decalina	0,71	0,72	
Clorobenzeno com Piridina	0,93	0,65	pico α , concentração de 43,4
Clorobenzeno com Piridina	0,15	0,90	pico β , concentração de 43,4
Cis-decalina e Clorobenzeno	0,89	0,81	pico α
Cis-decalina e Clorobenzeno	0,06	0,85	pico β
2-Metil-3-Heptanol	0,78	0,73	$P=2,5$ kb
2-Metil-3-Heptanol	1,0	0,62	$P=4,4$ kb
3-Metil-3-Heptanol	0,86	0,67	pico α
3-Metil-3-Heptanol	0,49	0,66	pico β
5-Metil-3-Heptanol	0,90	0,33	pico α
5-Metil-3-Heptanol	0,23	0,75	pico β
5-Metil-3-Heptanol	0,65	0,32	$P=3,55$ kb
5-Metil-3-Heptanol	0,98	0,43	$P=1,57$ kb
Triciclo-hexil Carbinol	1,0	0,17	$10^9 < \omega < 10^{11}$ Hz; $T > 176$ K
Triciclo-hexil Carbinol	1,0	0,26	$\omega < 10^6$ Hz; $T < 108$ K
Neo-hexano	0,72	0,05	pico β
Glicerina	0,55	0,54	$P=3,1$ kb
Glicerina	0,50	0,31	$P=4,4$ kb
Mentol	0,99	0,78	
2,4,6-tri-t-butilfenol	1,0	0,34	$10^9 < \omega < 10^{10}$ Hz; $176 < T < 293$ K
Brometo n-docosil	0,47	0,37	
Ácido Pírico	0,85	0,21	

Tabela A.4: Tabela descrita por (HILL, 1981) com algumas modificações, apresenta os valores dos parâmetros m e n da equação (5.12) para alguns materiais. (Continuação)

Material	m	n	Comentários
Polietileno adipato (PEA)	0,06	0,91	
M.B.B.A.	0,85	0,27	
Estearato de Metila	0,57	0,53	$P < 2$ kb; $213 < T < 243$ K
Acetil-polivinila	0,45	0,76	$343 < T < 393$ K
Hidrato de pncola	0,89	0,14	
Pentaclorotolueno	0,87	0,36	
Tricloroetano em Ciclohexano	0,59	0,47	Concentração entre 1:1 a 0,8:1
Tricloroetano em Ciclohexano	0,83	0,26	Concentração entre 0,4:1 a 0,2:1
Suprasil glass	0,15	0,69	$20 < T < 4200$ mK
Impurezas de cátions em quartzo	0,69	0,15	
Monóxido de Silício/Filme Platina-cerâmica	0,54	0,29	
Silício junção p-n	0,83	0,22	
Silício junção p-n	0,16	0,40	
Tântalo anodizado	0,42	0,64	
Alumínio anodizado	0,58	0,08	
Tartarato de Sódio e Potássio	1,0	0,04	
KD ₂ PO ₄	1,0	0,07	
Sulfato de Triglicina (TGS)	0,97	0,01	
M.A.S.D.	0,81	0,25	$138 < T < 200$ K
AgNa(NO ₂) ₂	0,90	0,32	
AgNaNO ₂	1,0	0,17	
BaTi ₇ MgO ₁₆	0,68	0,45	
H ₂ O	0,96(3)	0,04(8)	Seleção de valores publicados para 293K
H ₂ O	0,78	0,24	181K
D ₂ O	0,94	0,05	$T < 262,3$ K