Polarização orientacional

Desprezando a polarização das cargas espaciais, P_{ce}, a polarização total num dielétrico (não-ferroelétrico) é dado por:

$$P = P_e + P_a + P_o \tag{26}$$

sendo P_e a polarização espontânea, P_a a polarização atómica e P_o a polarização orientacional.

Em termos relativos, as polarizações atómica e eletrónica são várias ordens de grandeza mais rápidas a responder ao campo elétrico alternado, pelo que se pode considerar que a sua contribuição é constante, P_∞ (termo de altas frequências), para medidas na região das radiofrequências:

$$P = P_\infty + P_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \tag{27}$$

sendo ε_∞ a constante dielétrica para frequências muito elevadas, ε_0 a permitividade no vazio e ε_s a constante dielétrica para a frequência zero do campo elétrico aplicado.

Quando o campo elétrico é retirado, a taxa de despolarização é proporcional à polarização:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau_0} \tag{28}$$

sendo τ_0 o tempo de relaxação.

Considerando a condição fronteira $P_0 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E$, é solução da equação (28):

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)Ee^{-\frac{t}{\tau_0}} \tag{29}$$

Para a polarização:

$$P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}\right) \tag{30}$$

Fazendo a convolução da despolarização e do campo elétrico alternado, e usando a equação $P = (\hat{\varepsilon} - 1)\varepsilon_0 E$, obtém-se para a constante dielétrica [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \tag{31}$$

Esta equação denomina-se por equação de Debye.

Na prática, em vez de um único tempo característico de oscilação da polarização, pode existir uma distribuição de tempos de relaxação e por esse motivo, Cole e Cole apresentaram um fator β que permite considerar essa distribuição [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta} \tag{32}$$

sendo que β varia entre 0 e 1. Para $\beta = 1$, recupera-se a equação de Debye.

As componentes real e imaginária da equação (32), são, respetivamente:

$$\varepsilon' = (1 + \omega\tau_{CC})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)\Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty \tag{33}$$

$$\varepsilon'' = (\omega\tau_{CC})^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)\Delta\varepsilon \tag{34}$$

sendo $r(\omega)$ uma função auxiliar definida como:

$$r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta} \tag{35}$$

e,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \tag{36}$$

Tal como na equação (25), adiciona-se à parte imaginária da equação Cole-Cole um termo da condutividade, de acordo com a equação (37):

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 2\pi f^s} \tag{37}$$

Escrevendo-se explicitamente a parte real e imaginária da permitividade, da equação (32), obtém-se uma relação entre elas dada por:

$$\left[\varepsilon'' + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\tan\left((1-\beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2}\right]^2 + \left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right]^2 = \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2\cos\left((1-\beta)\frac{\pi}{2}\right)}\right]^2 \tag{38}$$

Que é uma circunferência com os parâmetros:

$$Raio = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2\cos\left((1-\beta)\frac{\pi}{2}\right)};\ x_0 = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2};\ y_0 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\tan\left((1-\beta)\frac{\pi}{2}\right)}{2} \tag{39}$$

A equação (25) foi generalizada por Havriliak e Negami considerando uma distribuição de tempos de relaxação assimétrica, originando uma curva ε''vs ε'com a forma de uma circunferência distorcida [1], dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} \tag{40}$$

Na equação (32) introduziu-se um novo parâmetro de forma, γ. Considerando $\gamma = \beta = 1$ obtém-se a equação de Debye. Desta forma, a equação de Debye e a equação de Cole-Cole são casos particulares da equação geral de Havriliak-Negami.

Separando as componentes real e imaginária da permitividade dielétrica, obtém-se:

$$\varepsilon' = r(\omega)\cos[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon + \varepsilon_\infty \tag{41}$$

$$\varepsilon'' = r(\omega)\sin[\gamma\psi(\omega)]\Delta\varepsilon \tag{42}$$

sendo $r(\omega)$ e $\psi(\omega)$ funções auxiliares definidas como:

$$r(\omega) = \left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta}\right]^{-\frac{\gamma}{2}} \tag{43}$$

$$\psi(\omega) = \arctan\left(\frac{sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}\right) \tag{44}$$

[1] Kremer F., Schonhals A., Luck W. Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag, 2002.