UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"CONDUTIVIDADE E MOVIMENTO DE CARGA ESPACIAL EM MATERIAIS DESORDENADOS"

SANDRA CRISTINA COSTA

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada"

USP/IFSC/SBI
8-2-001358

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira (IFSC-USP)
Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)
Prof. Dr. Nelson Studart Filho (UFSCar)
Prof. Dr. Renê Armando Moreno Alfaro (UNESP)
Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski (UFPr)

São Carlos – São Paulo
2000

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Costa, Sandra Cristina

"Condutividade e movimento de carga espacial em materiais desordenados"/ Sandra Cristina Costa – São Carlos, 2000

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000 – páginas: 116
Área: Física Aplicada
Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

1. Condução elétrica, 2. Carga espacial, 3. Condutividade dependente

I. Título

À Deolinda e ao Paulo,

À Vanessa e ao Sérgio.

Não somos de muitas palavras,

mas de muito carinho, sim.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SANDRA CRISTINA COSTA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE SETEMBRO DE 2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Nelson Studart Filho/UFSCar

Prof. Dr. Renê Armando Moreno Alfaro/UNESP

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski/UFPr

Agradecimentos

Agradeço:

ao Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira pela proposta do tema e pela orientação segura, dedicada e afável. Sinto-me honrada pela oportunidade que tive de trabalhar com uma pessoa tão admirada em nosso meio;

à Prof. Dr. Mariângela Tassinari Figueiredo que efetivamente me co-orientou, sempre prestativa e atenciosa. Sua participação no início do trabalho foi fundamental;

ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti e, novamente, à professora Mariângela por me apresentarem ao professor Guilherme;

ao Prof. Dr. Valter Luiz Líbero pelo apoio e comprensão na mudança do projeto;

ao Dante, à Silvia, ao X-Ponja, à Mirna, ao Marletta pelas sugestões na correção do texto e na organização das figuras, sempre dispostos a ajudar;

ao Ademir pelo suporte técnico em informática (e por alguns *bugs);*

a todo pessoal do grupo de polímeros pela simpatia.

À Nilva e à Helena fica difícil agradecer pois uma dormiu no chão enquanto eu dormia em sua cama e a outra me deixa completamente à vontade em sua casa (melhor impossível). Como, também, é difícil agradecer à Rachel por ser tão prestativa e amorosa cuidando do Mick, da Billie e das plantas sempre que precisei.

Agradeço à CAPES pelo suporte tecnológico e financeiro.

Sumário

Resumo **10**

Abstract **11**

1 Introdução **12**

2 Condução Elétrica por Saltos em Meios Desordenados Homogêneos **16**

2.1 Processos dispersivos 18

2.2 Fotocorrentes dispersivas experimentais 27

2.3 Função de distribuição de tempos de salto de Scher e Montroll 29

2.4 Funções de distribuição de tempos de salto propostas 31

3 Movimento Dispersivo de Carga Espacial **32**

3.1 Processos dispersivos como respostas atrasadas 35

4 As Funções Dielétricas **37**

4.1 Princípio de superposição e absorção dielétrica 37

4.2 Constante dielétrica complexa 39

4.3 Respostas dielétricas 41

4.3.1 Funções de Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami 43

4.3.2 Funções de Kohlrausch-Williams-Watts 47

4.3.3 Função de Dyre 48

4.3.4 Função de Scher e Montroll 49

4.3.5 Funções dielétricas dispersivas e muito dispersivas 51

4.4 Conseqüências do emprego de funções dielétricas como HTDF em processos condutivos 52

4.5 Conclusões 54

5 Determinação do Tempo de Trânsito e do Movimento da Frente de Cargas 55

6 Equações e Ferramentas 63

6.1 Método da substituição funcional 64

6.2 Inversão da transformada de Laplace 66

6.2.1 Método de Widder e de Gross 66

6.2.2 Inversões Widder e Gross truncadas: teste e comparação 67

7 Condutividade Dependente do Tempo 70

7.1 Resposta dielétrica 70

7.2 Resposta condutiva 71

7.3 Resultados 75

7.3.1 Sistema com duas freqüências de salto 75

7.3.2 FRC muito dispersivas - SM, CC e HN 76

7.3.3 FRC dispersivas - Dyre e DC 79

7.4 Conclusões 82

8 Processos Usuais para Estudo da Condução Elétrica com Carga Espacial 83

8.1 Amostras carregadas por descarga corona 84

8.1.1 Potencial de superfície 87

8.1.2 Densidade de carga 94

8.2 Amostra carregada com corrente constante 98

8.2.1 Potencial de superfície 100

8.2.2 Densidade de carga 103

8.3 Conclusões 107

9 Conclusões Gerais 108

Apêndices 109

A Fórmula de inversão de Widder 110

A.1 Método de inversão de Widder 110

A.2 Método alternativo de inversão - generalização de sugestão de Gross 111

Lista de Figuras

2-1 Carga total junto ao eletródio de entrada para um material dispersivo dado pela equação (2.11). 25

2-2 "Rastro" de cargas do processo dispersivo dado pela equação (2.11) em campo alto. 26

2-3 (a) Traços de corrente dispersivos estudados por SM [7]. (b) caso não-dispersivo no qual a corrente é constante até que os portadores abandonem a amostra. O fator t_τ, tempo de trânsito, será definido no capítulo 5. 27

2-4 Evolução no tempo da distribuição de portadores se deslocando em um sólido amorfo, segundo SM [7]. 29

4-1 Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de CC. Para $\alpha \approx 0.3$ há uma mudança no comportamento da distribuição: o pico na freqüência crítica diminui até desaparecer. 45

4-2 Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de DC. Para $\beta \approx 0.5$ há uma mudança no comportamento da distribuição. Este modelo possui uma freqüência mínima de relaxação. 45

4-3 Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de HN. 46

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

4-4 Distribuição de freqüências de relaxação para o modelo de KWW. Este modelo não possui freqüências nulas. 47

4-5 Distribuição de freqüências de relaxação para o modelo de SM. Neste modelo, as freqüências altas não são importantes. 50

4-6 Das distribuições acima, a de SM se diferencia por não ter freqüências infinitas, mas possui freqüências nulas como a de CC. A de DC e de KWW possuem uma freqüência mínima. O limite inferior de freqüência para a distribuição de freqüência de DC é Ω_0. 53

5-1 Quando tomamos o caso SM aproximado para tempos grandes, desbalanceamos a distribuição e ela diverge para $t = 0$. 61

6-1 Inversas de Laplace aproximadas para a função $1/\sqrt{s}$ usando a fórmula de Widder com $k = 10$, a fórmula de Gross para com $k = 10$ e $k = 20$ e a primitiva exata. O método de Widder converge mais rápido que o de Gross. 68

6-2 Inversas de Laplace aproximadas para a função $\exp(-\sqrt{s})$ usando a fórmula de Widder com $k = 10$, Gross com $k = 10$ e $k = 20$ e a primitiva exata. O método de Widder converge mais rápido que o de Gross. 69

6-3 Inversas de Laplace para a função $1/(1 + s^{3/4})$ usando a fórmula de Widder com $k = 4$ e $k = 5$ e a de Gross para $k = 5$ e $k = 12$. 69

7-1 Esquema da corrente de condução (acima) após a aplicação de um campo elétrico unitário (abaixo) em $t = 0$ e sua descontinuidade depois um tempo longo t_0, de acordo com o PS. Note a corrente de retorno que aparece em t_0. 74

7-2 (a) Combinação ponderada de resistores em paralelo, dando a condutância inicial. (b) Combinação ponderada de resistores em série dando a condutividade dc. 76

7-3 $\log F_{HN}$ x $\log t'$ para (a) $\alpha = 0.1$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9; (b) $\alpha = 0,3$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9 e (c) $\alpha = 0.7$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9. 78

7-4 $\log F_{tDyre}(t)$ x t' e $\log \Psi_{Dyre}(t)$ x t' para $\lambda = 100$, 1000 e 10000. 79

7-5 $\log F_{tDC}(t)$ x t' para $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9. 80

7-6 $\log F_{tKWW}(t)$ x $\sqrt{t'}$para $k = 6$ e 8. 81

8-1 Amostra (de espessura ℓ, aterrada e carregada por um pulso de cargas) em dois instantes: $t = 0$ e t. $y(t)$ é a posição da frente de cargas. 85

8-2 Densidade de carga espacial em função da posição e o potencial em função do tempo, para o caso não-dispersivo. 86

8-3 Decaimento do potencial de superfície para um sistema dispersivo que obedece à HTDF de SM (a), CC (b) e HN (c), (d) e (e). Em (a) podemos ver que quanto maior o parâmetro A, menor é a dispersão e que mesmo para tempos pequenos já há atraso dos portadores; usamos k = 4 derivadas. Em (b) as freqüências altas são importantes; para tempos longos, os portadores se atrasam porque a presença de freqüências tendendo a zero torna o processo cada vez mais lento; usamos k = 10 derivadas e vários valores do parâmetro α; Em (c), (d) e (e) vale o mesmo que para o caso CC; usamos k = 5 derivadas e vários valores de α e β. 90

8-4 Decaimento do potencial superfície para um isolante que obedece à HTDF de DC (a) e Dyre (b). O decaimento acentuado é devido às freqüências altas que são importantes e à ausência de freqüências nulas; usamos k = 5 derivadas para o DC e k = 3 derivadas para o Dyre. 91

8-5 Comportamentos assintóticos do decaimento do potencial de superfície das funções de SM (a), CC (b), HN (c), (d) e (e), DC (f) e Dyre (g). Para as três primeiras funções, SM, CC e HN, a forma do decaimento é diferente do ND. Já para as duas últimas, DC e Dyre, o decaimento é similar ao caso ND. . . 93

8-6 Densidade de carga do caso ND exato e obtido pelo método de Widder para vários instantes. O método é impreciso na posição da frente de cargas. 94

8-7 Acima, densidade de carga para a função de SM para $t' = 0.5$, 5 e 10 . No gráfico acima à esquerda vemos que a frente de cargas possui muito poucos portadores. No da direita vemos que para t' grande o comportamento é diferente do ND: ao invés de ser constante em cada ponto, a amostra vai acumulando carga. Abaixo, densidade de carga para a função de CC para $t' = 0.5$ e para $t = 5$ em que se vê que o comportamento é diferente do ND. Para o caso SM usamos k = 6 derivadas; para o caso CC com $\alpha = 0.1$ usamos k = 50 derivadas e para os outros valores de α, k = 6 derivadas. 96

8-8 Acima, densidade de carga para a função de DC que possui uma freqüência mínima em seu espectro. O efeito da dispersão desaparece para tempos grandes como podemos ver no gráfico da direita: para t' grande o caso DC se comporta de maneira similar ao ND. Abaixo, densidade de carga para a função de Dyre. O perfil não é constante no início mas para tempos grandes tende a ficar constante como o ND. Usamos k = 10 derivadas para os dois casos. 97

8-9 Amostra de espessura ℓ sendo carregada por uma corrente constante j_0 em dois instantes. $y(t)$ é a posição da frente de cargas. 99

8-10 Evolução do potencial e da densidade de carga no processo de carregamento por corrente constante. 100

8-11 Subida do potencial de superfície para um sistema desordenado que obedece à HTDF de SM (a), CC (b) e HN (c), (d) e (e). Em (a) quanto maior for B, menor é a dispersão; usamos k = 6 derivadas. Em (b) resultados para alguns valores de α; usamos k = 10 derivadas. Em (c), (d) e (e) resultados para alguns valores de α e β; neste caso usamos k = 5 derivadas. Nestes 3 casos, o material acumula carga sem atingir o estado estacionário. 102

8-12 Subida do potencial de superfície para um sistema desordenado que obedece à HTDF de DC (a) e de Dyre (b). Para t grande o comportamento desses casos é similar ao ND, com o sistema atingindo o estado estacionário. Usamos k = 6 derivadas para o caso DC e k = 3 para o caso Dyre. 103

8-13 Densidade de carga do caso ND exato e obtido pelo método de Widder para vários instantes. O método é impreciso na posição da frente de cargas. 104

8-14 Perfil de carga para $t' = 0.5$, 5 e 10 para os casos SM, acima, e CC, abaixo. A amostra vai acumulando carga com o tempo. Usamos k = 6 derivadas para os dois casos. 105

8-15 Perfil de carga para $t' = 0.5$, 5 e 10 para os casos DC, acima, para vários valores de β e Dyre, abaixo, para vários valores de λ. A densidade de carga, num dado ponto tende, a um valor contante, como é no caso ND. Usamos k = 6 derivadas para o caso DC e k = 3 derivadas para o Dyre. 106

Resumo

Na condução por saltos dispersiva, os portadores de carga são caracterizados por tempos de residência não exponenciais. Como uma conseqüência, efeitos hereditários aparecem e o problema deve ser conduzido no espaço de Laplace. Distribuições dielétricas conhecidas e algumas outras foram usadas como possíveis funções capazes de descrever o meio desordenado. Um estudo cuidadoso de seus espectros de freqüência foi realizado. O método de inversão de Widder truncado foi desenvolvido para possibilitar a volta do espaço de Laplace para o do tempo real. Dois tipos de problemas práticos foram abordados: condução dispersiva na qual o campo elétrico das cargas móveis pode ser desprezado e o caso de carga espacial para o qual essa aproximação não pode ser feita. Duas configurações de interesse foram escolhidas: decaimento do potencial de superfície de amostras carregadas por descarga corona e a subida do potencial no carregamento por corrente constante.

Abstract

Dispersive conductive processes are characterized by non-exponential residence times of the hopping carrier. As a consequence, hereditary effects appear and the problem must be conducted in the Laplace space. A bunch of known dielectric distributions functions and others were used as possible functions describing the disordered medium. A careful study of their frequency spectrum was carried out. The truncate Widder inversion was developed in order to allow returning from the Laplace to the real time space. Two kind of practical problems were studied: dispersive conduction in which the electric field of the mobile charge may be neglected and the space charge ones when that approximation cannot be made. Two configurations of interest were selected: the corona discharge potential decay and the constant current potential build-up.

Capítulo 1

Introdução

Quando cresceu o interesse por sólidos amorfos na década de 60, a Física do Estado Sólido já tinha avançado no estudo da condução por bandas em sólidos cristalinos por causa das facilidades trazidas para a análise teórica pela rede periódica de átomos ou íons. Justamente por não possuírem essa periodicidade, o estudo dos sólidos amorfos ainda não tinha tido o mesmo avanço. No que concerne à condução por saltos (*hopping*), o seu estudo teve que esperar as sugestões vindas de observações experimentais.

Uma dessas observações é o comportamento tipo ω^s, onde ω é a freqüência e s é próximo de 1, da condutividade $\sigma(\omega)$ de materiais amorfos (para valores moderados de freqüências) [1, 2]. Scher-Lax (SL) [1] aplicaram a aproximação do passeio aleatório contínuo no tempo - CTRW (*Continuous-Time Random Walk)* de Montroll-Weiss [3] e obtiveram uma expressão para a condutividade em situações onde a condução se dá tipicamente por saltos. SL puderam ajustar muitos dados experimentais mas sua análise foi posteriormente criticada por Tunaley [4] e Dyre [5, 6].

Um outro exemplo típico de resultado experimental para materiais amorfos é o dos

traços de foto-corrente, chamados anômalos, obtidos na década de 60. Para descrevê-los, Scher e Montroll [7] propuseram um modelo no qual o material desordenado é imaginado como um meio ordenado no qual ocorrem saltos de portadores com uma cinética que caracterizaria o meio desordenado através de uma função adequada, $\Psi(t)$, denominada função de distribuição de tempos de salto - HTDF (*Hopping-Time Distribution Function*). Quando essa função é um única exponencial, o transporte é não-dispersivo, caso contrário, é dispersivo. SM propuseram que uma HTDF com decaimento hiperbólico e puderam descrever as correntes anômalas. Porém, Carrano de Almeida e Leal Ferreira, seguindo a aproximação do CRTW de SM, obtiveram uma expressão inconsistente para a corrente dispersiva [8, 9, 10].

Aqui usaremos a aproximação do CTRW de Scher e Montroll e sua descrição do meio dispersivo através de funções de distribuição de tempos de salto e aplicaremos a correção sugerida por Dyre.

Analisaremos, então, outras funções que podem descrever processos dispersivos além da proposta por SM. Estas funções foram buscadas na teoria de dielétricos que produziu várias funções de distribuição como as de Cole-Cole, Davidson-Cole, Havriliak-Negami [11]. Estas funções e algumas outras serão consideradas como HTDF para se obter processos condutivos dispersivos numa abordagem tipicamente fenomenológica. A idéia de se usar funções dielétricas surgiu porque tanto a despolarização dielétrica quanto a condução dispersiva envolvem um tipo de resposta atrasada com as suas funções de relaxação.

Para conhecer o efeito que cada função dielétrica terá quando for usada como função condutiva, estudaremos em detalhes o seu espectro de freqüências. Com esse estudo poderemos identificar a característica que determina o tipo de comportamento do meio dispersivo.

Como se tratam de respostas atrasadas, o tratamento das propriedades elétricas dos

materiais dispersivos envolvem convoluções que tornam complicado o estudo "espaço" (x, t) e precisamos ir para o "espaço" de Laplace (x, s). No "espaço" de Laplace pode-se obter as soluções dispersivas, a partir da solução não-dispersiva, conhecida através do método da Substituição Funcional tanto para funções dependentes apenas do tempo [12] como para funções dependentes do tempo e da posição, como será mostrado nesse trabalho.

Com isso, o problema agora é o de se obter as transformadas inversas de Laplace mas, freqüentemente, nos deparamos com funções que não se encontram nas tabelas. Para resolver este problema desenvolveremos um algoritmo truncado que é uma versão do conhecido método de Widder [13].

Esses estudos sobre condução dispersiva serão abordados em dois tipos de problemas práticos: um onde o campo das cargas móveis pode ser desprezado e outro onde esta aproximação não pode ser feita. No primeiro, obteremos a condutividade do meio dispersivo e no segundo, tomando duas configurações, carregamento por descarga corona e por corrente constante, obeteremos o potencial e a densidade de carga..

No capítulo 2 caracterizaremos o transporte dispersivo analisando um caso simples de dispersão e revisitando o problema de SM. No capítulo 3 daremos as equações que descrevem processos de condução dispersivos ou não. A análise das funções dielétricas propostas para descrever o transporte dispersivo será feita no capítulo 4, que é o capítulo-chave da tese. O capítulo 5 dará uma caracterização adicional para as funções analisadas no capítulo 4 que é aquela do tempo de trânsito, específico da condução. O capítulo 6 contém os métodos que usaremos para obter as soluções dispersivas, método da Substituição Funcional e método de Widder. No capítulo 7 estudaremos a condutividade dispersiva em que a densidade de carga é constante e o campo elétrico das cargas móveis pode ser desprezado. Casos de carga

espacial serão abordados no capítulo 8, no qual estudaremos dois processos empregados no estudo de propriedades de condução: o queda do potencial em amostras carregadas por descarga corona e a subida do potencial no carregamento por corrente constante. Na capítulo 9 concluíremos a tese.

Capítulo 2

Condução Elétrica por Saltos em Meios Desordenados Homogêneos

Este capítulo e dedica a esclarecer o que é a condução por saltos dispersiva e a introduzir as funções que caracterizarão cada tipo de processo de condução. Daremos um exemplo de processo dispersivo simples, introduziremos a descrição de SM através das funções de distribuição de tempos de salto e apresentaremos as funções a serem usadas como possíveis HTDF.

No que se refere à condução elétrica, a maior diferença entre um sistema cristalino (ou ordenado) e um amorfo (ou desordenado) é que a condução não pode mais ser descrita por transporte de portadores pela banda de condução. Conceitos derivados do Teorema de Bloch que simplificam a descrição do sistema não podem ser aplicados. Por causa da falta de ordem estrutural, o sólido possui variações aleatórias na energia dos sítios individuais. Naturalmente, essas variações aleatórias no potencial local influenciam o comportamento dos portadores de carga.

O potencial aleatório pode dar origem tanto aos familiares estados estendidos, que formam as bandas de energia, como a uma distribuição de estados eletrônicos localizados (quanto mais desordenado o sistema, mais aproximado é o tratamento por bandas de energia). No primeiro tratamento, o transporte se dá pelos estados estendidos com os estados localizados atuando como armadilhas e, no segundo, o transporte se dá por saltos de um sítio para outro [33, 14].

O transporte por saltos é o adequado para materias amorfos ou de baixa condutividade. Mesmo que o material possua regiões cristalinas, elas são localizadas e separadas por regiões amorfas que introduzem descontinuidades no movimento do portador (teríamos um meio heterogêneo).

Por outro lado, no processo homogêneo de condução por saltos, o elétron localizado em um sítio salta para o seguinte por ativação térmica. A probabilidade por unidade de tempo de que ocorra um salto depende fortemante da distância entre as entidades entre as quais se dá a transferência de carga. Isto é importante no caso de materiais amorfos, onde a distância flutua grandemente, de tal forma que cada portador no seu percurso de migração pode acabar chegando à situação em que o sítio mais próximo se encontra a uma grande distância, fazendo com que o processo se torne cada vez mais lento. Nessa situação o processo é classificado como dispersivo.

Na próxima seção caracterizaremos o que é um processo condutivo dispersivo em geral e em que sentido particular ele será tomado aqui. Para isto tomaremos como exemplo o comportamento da densidade de carga num meio dispersivo particular. Na seção seguinte revisitamos o problema dos traços de corrente em meios dispersivos, estudados primeiramente por Scher e Montroll [7].

Nestas seções e no corpo todo da tese lidaremos com diferentes funções que caracterizam o tipo de condução. Antes de continuar, mostramos uma listagem dessas funções, seus significados e relações:

Funções usadas para caracterizar o tipo de transporte	
Função	Nome e significado
$\Phi(t)$	Função de residência: probabilidade de um portador permanecer num certo sítio por um intervalo de tempo entre t e $t+dt$.
$\Psi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}$	Função de distribuição de tempos de salto - HTDF (*hopping-time distribuiton function.* Também simboliza a função de relaxação dielétrica.
$\varphi(t)$	Função de relaxação do processo condutivo.
$g(\Omega)$	Espectro de freqüências da função $\Phi(t)$.

Relações entre as função		
$\varphi^*(s) = \frac{s\Psi^*(s)}{1-\Psi^*(s)}$	$\varphi^*(s) = \frac{1}{\Phi^*(s)} - s$	$\Phi(t) = \int_0^\infty g(\Omega)e^{-\Omega t}d\Omega$
em que $F^*(t)$ é a transformada de Laplace de $f(t)$: $F^*(s) = \int_0^\infty f(t)e^{-st}dt$		

2.1 Processos dispersivos

A dispersão acontece se os portadores em idêntica situação inicial se movem subseqüentemente de forma distinta. A forma mais simples de dispersão é a difusão, em que portadores colocados em uma distribuição planar inicial, por exemplo, com o tempo passam a uma distribuição gaussiana cada vez mais aberta.

Tratando-se de movimento de carga em isolantes, as cargas se movem pela ação do campo elétrico e, em geral, as forças elétricas se sobrepõem às de difusão, direcionando o

fluxo. Na aproximação em que nos colocaremos, a difusão será desprezada mas mesmo assim haverá dispersão. Uma causa possível de dispersão, no caso de uma distribuição planar de cargas considerada acima, é a repulsão coulombiana entre as cargas que faz a distribuição infinitamente fina abrir-se uniformemente no "espaço" com o passar do tempo (ver o caso do pulso de descarga corona, capítulo 8).

Mas suponhamos que a densidade de carga é feita cada vez menor e que ela, no interior de uma amostra plana, esteja entre as placas de um condensador plano carregado. Na situação chamada de campo alto, admite-se que a distribuição planar se moverá sob a ação do campo aplicado e, num processo não-dispersivo, ela se moverá sem se deformar até atingir o eletródio oposto. É esta situação que se procura reproduzir nas experiências de fotocondutividade em que um pulso de luz absorvido junto ao eletródio (feito transparente) cria cargas de dois sinais, as de mesmo sinal migrando para o interior da amostra, as de sinal oposto sendo imediatamente absorvidas pelo eletródio, pelo menos em tese. O movimento uniforme do pacote de cargas dá origem a uma corrente externa constante no circuito, através do qual se aplica uma tensão à amostra, até que o pacote seja absorvido pelo eletródio oposto. Mas, na prática, raramente se observa uma corrente constante, antes temos correntes decrescente no tempo. Um caso trivial de processo dispersivo seria aquele em que as cargas do pulso vão sendo aprisionadas em armadilhas durante o trânsito, diminuindo o número de portadores no pacote, dando correntes progressivamente menores. Um processo dispersivo mais sofisticado seria aquele em que estas cargas armadilhadas saem das armadilhas voltando a contribuir para a corrente externa (as cargas podem, eventualmente, voltar a ser armadilhadas).

Na década de 70, Scher e Montroll [7], mostraram que processos dispersivos de outra espécie podem ser definidos para a condução em que o portador migra através de pulos. Se

a função de residência, $\Phi(t)$, do portador em cada local não for uma única exponencial, o processo será dispersivo, isto é, os portadores terão destinos diferentes ao migrarem para o interior da amostra. Os processos dispersivos que estudaremos neste trabalho são do tipo introduzidos por Scher e Montroll e se caracterizam pela expressão da densidade de corrente $i(x,t)$, com memória,

$$i(x,t) = c\int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau)E(x,\tau)d\tau, \tag{2.1}$$

em que c é uma constante, $\varphi(t)$ é a função de relaxação relacionada com a função de residência do portador em cada local, $\rho(x,t)$ e $E(x,t)$ são as densidades de carga e o campo elétrico. Para o caso de ser a função de residência uma única exponencial, a função de relaxação $\varphi(t)$ é uma delta e a densidade de corrente adquire a forma não-dispersiva, sem memória do passado,

$$i(x,t) = \mu\rho(x,t)E(x,t) \tag{2.2}$$

sendo μ a mobilidade.

O movimento das cargas, dispersivo ou não, será especificado pela equação da continuidade

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial i(x,t)}{\partial x}. \tag{2.3}$$

Boa parte do nosso trabalho estará voltada à equação completa, equação (2.1), mas para ilustrarmos os efeitos dispersivos vamos considerar a situação de campo alto constante no tempo, ou seja, a situação típica de fotocondutividade do pulso, mencionada acima. De passagem nos referimos a que se a densidade ρ é considerada constante, mas o campo depende do tempo harmonicamente, a densidade de corrente da equação (2.1) dará lugar à absorção dielétrica, como veremos no capítulo 4.

Na situação de campo alto E_0 temos a densidade de corrente

$$i(x,t) = cE_0 \int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,t)d\tau. \tag{2.4}$$

Para ilustrar o siginificado de dispersividade tomaremos o caso em que a partícula migra num meio composto de dois tipos de sítios, com funções de residência exponenciais diferentes. Se todos os sítios fossem idênticos, a função de residência seria a mesma em todos os sítios e o processo seria não dispersivo; por isso o exemplo escolhido parece ser o caso mais simples de dispersão. A dispersão, como já dissemos, consistirá em que portadores em idênticas condições iniciais e submetidos uma mesma força mover-se-ão de forma diferente. Então suporemos que portadores são criados no tempo $t = 0$ e em $x = 0$ e que vão se mover submetidos a um campo alto, como numa experiência de fotocondutividade. Não justificaremos no que segue agora, todos os resultados apresentados (que foram obtidos com os métodos desenvolvidos no corpo da tese), pois a nossa preocupação imediata é adquirir familiaridade com a convolução na equação (2.4), responsável pela dispersão. Então, na experiência de fotocondutividade por pulso podemos por

$$\rho(x,0) = q_0\delta(x), \tag{2.5}$$

sendo q_0 a carga do pulso por área.

A convolução na equação (2.1) aponta para o uso das transformadas de Laplace (TL) e integrando a equação da continuidade, equação (2.3), com a equação (2.4) e usando a

condição na equação (2.5) obtém-se

$$\rho^*(x,s) = \frac{q_0}{c\varphi^*(s)E_0} e^{-sx/c\varphi^*(s)E_0}, \tag{2.6}$$

sendo $\rho^*(x,s)$ e $\varphi^*(s)$ as TL de $\rho(x,t)$ e $\varphi(t)$, em que

$$f^*(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^\infty f(t)e^{-st}dt, \tag{2.7}$$

$\mathcal{L}$ denotando a tranformada de Laplace.

Brevemente mencionamos que $\varphi^*(s)$ está relacionada com a função de residência $\Phi(t)$ através de

$$\varphi^*(s) = \frac{1}{\Phi^*(s)} - s, \tag{2.8}$$

de maneira que se vê que para um $\Phi(t)$ exponencial (uma única freqüência de salto, Ω),

$$\Phi(t) = e^{-\Omega t}, \tag{2.9}$$

$\varphi^*(s)$ resulta ser Ω e $\rho^*(x,s)$ resulta ser

$$\rho^*(x,s) = \frac{q_0}{c\Omega E_0} e^{-sx/c\Omega E_0} \tag{2.10}$$

que é a TL de uma delta de módulo constante, se propagando através da amostra.

Como dito antes, caso dispersivo mais simples seria o caso em que $\Phi(t)$ é composta de duas freqüências de salto:

$$\Phi(t) = be^{-\Omega_1 t} + (1-b)e^{-\Omega_2 t}. \tag{2.11}$$

DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

com $\Phi(0) = 1$ como deve ser. O que procuramos é o comportamento de $\rho(x,t)$ para essa função de residência dispersiva. Esperamos que se propague ainda uma função delta, de módulo exponencialmente decrescente no tempo, e que atrás desta delta haja uma distribuição de portadores atrasados.

Usando a eqaução (2.8), obtemos TL de $\varphi(t)$ para o $\Phi(t)$ da equação (2.11) que é:

$$\varphi^*(s) = \frac{\Omega_1\Omega_2 + b\Omega_1 s + (1-b)\Omega_2 s}{b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 + s}. \tag{2.12}$$

Em unidades convenientes obtém-se para $\rho^*(x,s)$

$$\rho^*(x,s) = \frac{Y+s}{Z+s}\exp(-sx\frac{Y+s}{Z+s}), \tag{2.13}$$

em que $Y = b\Omega_2 + (1-b)\Omega_1$ e $Z = \Omega_1\Omega_2/(b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2)$. A transformada $\rho^*(x,s)$ na equação (2.13) contém o atraso com que o pulso chega ao ponto x e devemos extrair sua contribuição. Fazendo uma translação no tempo encontra-se que o pulso atingindo o ponto x contém uma função delta amortecida de módulo $e^{-x(Y-Z)}$. A densidade de carga $\rho'^*(x,s)$ do rastro de cargas da delta pode ser obtido subtraindo-se a exponencial amortecida da equação (2.13):

$$\rho'^*(x,s) = \frac{Y+s}{Z+s}\exp\left(-sx\left(\frac{Y-Z}{Z+s}\right)\right) - \exp(-x(Y-Z)). \tag{2.14}$$

A transformada inversa de Laplace de $\rho'^*(x,s)$, $\rho'(x,t)$, é encontrada numericamente.

Antes de observar o comportamento de $\rho'(x,t)$, vamos mostrar um fato bastante não-intuitivo: há sempre cargas aderidas ao eletródio de entrada, de forma decrescente no tempo.

Que isto acontece pode ser visto da equação (2.14) aplicada ao ponto $x = 0$, dando

$$\rho^*(0, s) = \frac{Y - Z}{Z + s}, \tag{2.15}$$

cuja primitiva é uma exponencial no tempo de módulo $Y - Z$ e tempo de relaxação $1/Z$. A razão física para este fato está na criação da delta em $x = 0$ (densidade infinita) fazendo persistir-se os efeitos para tempos finitos. Naturalmente que o módulo $Y - Z$ decresce para Ω_1 e Ω_2 próximos, anulando-se para Ω_1 e Ω_2 iguais, já que essa situação é não-dispersiva (uma única freqüência).

Para quantificar essa carga aderida ao eletródio de entrada, que também quantifica a "dispersão", é melhor mudar as variáveis para:

$$b = \frac{1}{2} + \Delta b \ ; \ \Omega_1 + \Omega_2 = 2\Omega_m \ ; \ \Omega_1 - \Omega_2 = \Omega_m \Delta\Omega \tag{2.16}$$

e com isto, temos

$$\begin{aligned}
\Omega_1 &= \Omega_m \left(1 + \frac{\Delta\Omega}{2}\right), \\
\Omega_2 &= \Omega_m \left(1 - \frac{\Delta\Omega}{2}\right), \\
\Omega_m &= \frac{1}{1 + \Delta b \Delta\Omega}, \\
Z &= \frac{1 - \Delta\Omega^2/4}{(1 + \Delta b \Delta\Omega)^2} \text{ e} \\
Y - Z &= \frac{\Delta\Omega^2(1/4 - \Delta b^2)}{(1 + \Delta b \Delta\Omega)^2}.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

A nossa quantificação da dispersão (outras poderiam ser escolhidas) será feita através da carga contida na delta presa na origem, ou seja, pela equação (2.15). Para trabalhar uma

grandeza só, vamos escolher o parâmetro $D(Y,Z)$

$$D(Y,Z) = \int_0^\infty (Y-Z)e^{-Zt}dt = \frac{Y-Z}{Z} \tag{2.18}$$

que nas novas variáveis é

$$D(\Delta b, \Delta\Omega) = \frac{\Delta\Omega^2(1/4 - \Delta b^2)}{1 - \Delta\Omega^2/4}.$$

É interessante que $D(\Delta b, \Delta\Omega)$ é simétrico em Δb e $\Delta\Omega$, embora $Y - Z$ e Z não o sejam. Das definições de Δb e $\Delta\Omega$ vê-se que $-0,5 < \Delta b < 0.5$ e $-2 < \Delta\Omega < 2$, mas como $D(\Delta b, \Delta\Omega)$ é simétrico nelas, só os intervalos positivos precisam ser considerados. Na figura ?? temos gráficos de $D(\Delta b, \Delta\Omega)$ para $\Delta b = 0.5$, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 e 0 em função de $\Delta\Omega$ (os valores escolhidos devem satisfazer a relação $b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 = 1$ ($\Phi(0) = 1$)). Vê-se que a dispersão aumenta para valores menores de Δb e para diferenças maiores entre as freqüências ($\Delta\Omega$). Além disso, a dependência de $D(\Delta b, \Delta\Omega)$ com $\Delta\Omega$ é mais crítica do que com Δb.

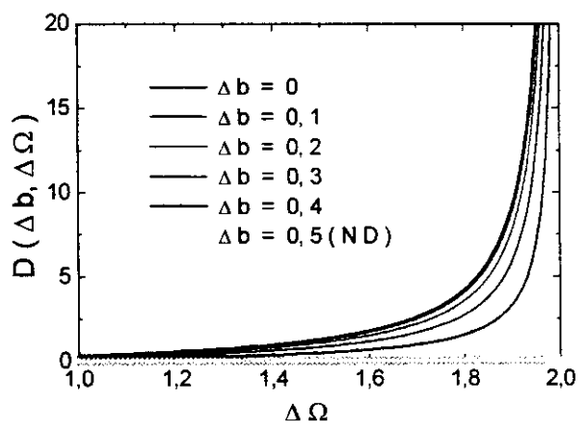

Figura 2-1: Carga total junto ao eletródio de entrada para um material dispersivo dado pela equação (2.11).

Voltando aos resultados para o rastro de cargas que deixam a delta, $\rho(x,t)$, vemos que ele sempre toca o eletródio de entrada. Na figura 2-2 - (a) temos um processo menos dispersivo, $\Delta\Omega = 0.02$ (que é pequeno) para o qual $\rho(x,t)$ é crecente com x, com menor quantidade de carga aderida ao eletródio de entrada. Se o processo for mais dispersivo, $\Delta\Omega = 1.96$ (que é grande), como na figura 2-2 - (c), $\rho(x,t)$ é decrescente com x e maior quantidade de carga fica presa em $x = 0$.

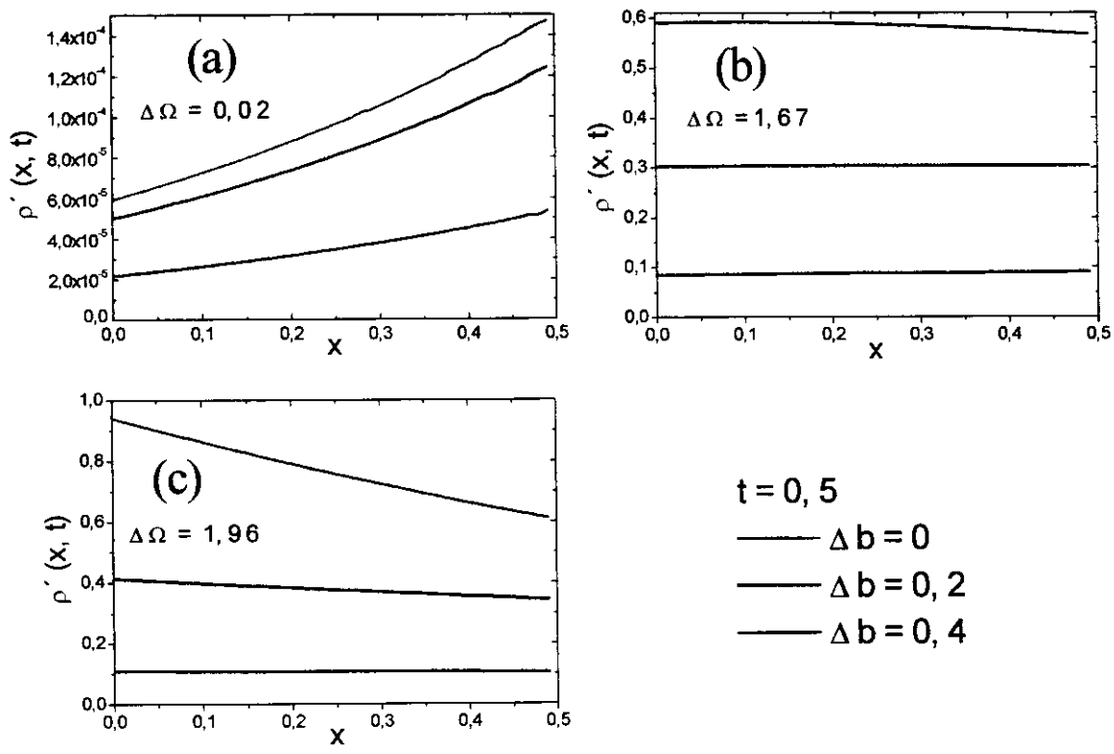

Figura 2-2: "Rastro" de cargas do processo dispersivo dado pela equação (2.11) em campo alto.

2.2 Fotocorrentes dispersivas experimentais

Na figura 2-3 vê-se traços típicos de corrente obtidos para materiais amorfos na situação descrita acima, isto é, na qual um pulso de cargas atravessa a amostra sujeito a um campo elétrico alto; no encarte, temos o perfil da corrente para o caso não-dispersivo. Esse tipo de resultado é conhecido desde a década de 60 mas só obteve alguma explicação em 1975.

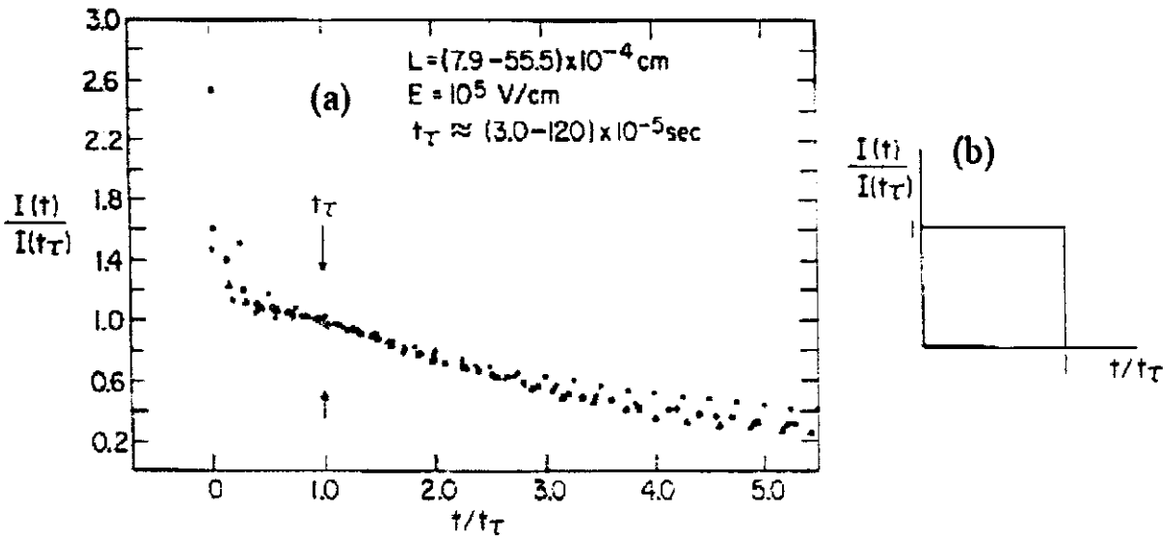

Figura 2-3: (a) Traços de corrente dispersivos estudados por SM [7]. (b) caso não-dispersivo no qual a corrente é constante até que os portadores abandonem a amostra. O fator t_τ. tempo de trânsito, será definido no capítulo 5.

Durante os anos 70, uma detalhada caracterização fenomenológica da dispersão anômala foi realizada primeiramente com os estudos de pesquisadores da Xerox Corporation como Pai, Scharfe, Pfister, Scher e outros (uma das aplicações tecnológicas e comerciais desses filmes amorfos é em máquinas fotocopiadoras). As propriedades observadas não puderam ser entendidas em termos das teorias convencionais de transporte.

O maior avanço no estudo da dispersão anômala ocorreu em 1975 com a publicação por Scher e Montroll [7], do primeiro modelo capaz de prever várias características observadas.

SM propuseram que o transporte dispersivo é conseqüência de uma sucessão de eventos aleatórios com uma distribuição alargada de tempos de ocorrência do evento, que podem se estender até tempos da ordem do tempo de observação. A variável aleatória natural é a distância entre os sítios disponíveis no transporte por saltos. As taxas de transição entre os sítios ou freqüências de saltos dependem fortemente dessas distâncias, e a flutuação destas causará uma forte dispersão estatística, o que levará a uma larga distribuição de tempos de salto média. Tempo de salto é definido como o intervalo entre a chegada e a saída de um portador de um sítio. O pulo é instantâneo.

Para tornar o problema tratável, SM propuseram que a distribuição aleatória dos sítios e, portanto, a desordem do material, estivesse incorporada à função de distribuição de tempos de salto (HTDF), $\Psi(t)$, transferindo, em seguida, o problema para uma rede regular cujo parâmetro fosse a distância média entre os locais disponíveis para salto. $\Psi(t)dt$ é a probabilidade de que, depois de um portador ter chegado a um certo sítio no instante 0, ele salte ao próximo sítio no intervalo de tempo entre t e $t+dt$. O trabalho realizado por SM foi o de generalizar o tratamento matemático do passeio aleatório contínuo no tempo (CTRW) para os casos em que a HTDF deixava de ser exponencial [7].

A figura 2-4 ilustra a evolução no tempo da distribuição dos portadores de cargas para o caso de dispersão quando a função que gera a dispersão é a HTDF de SM [7], que veremos na próxima seção.

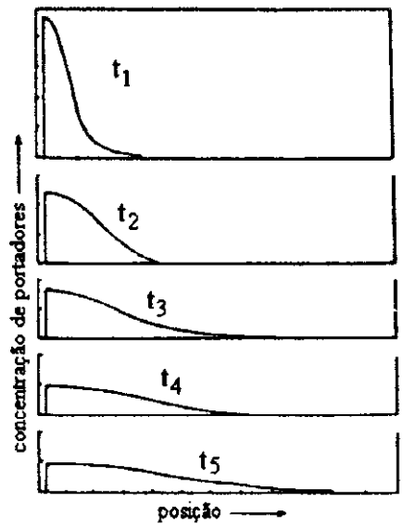

Figura 2-4: Evolução no tempo da distribuição de portadores se deslocando em um sólido amorfo, segundo SM [7].

2.3 Função de distribuição de tempos de salto de Scher e Montroll

Como visto acima, o conceito de função de distribuição de tempos de salto assume importância central no desenvolvimento geral da teoria de transporte dispersivo. Na descrição do CTRW, a quantidade importante é a HTDF, $\Psi(t)$, função decrescente no tempo que é o negativo da derivada no tempo da função de residência, $\Phi(t)$:

$$\Psi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}. \tag{2.19}$$

Segundo SM, para que os tempos de salto apresentem dispersão anômala, numa dada escala de tempo, a função $\Psi(t)$ deve ter decaimento lento ou que, em vez de uma queda tipicamente exponencial, ela seja tipicamente hiperbólica.

Para gerar dispersão anômala nos tempos de salto, no caso de uma situação extrema

(à qual eles se restringiram), SM propuseram a seguinte função:

$$\Psi(t) \propto \text{constante } t^{-(1+a)}, \qquad 0 < a < 1, \tag{2.20}$$

em que a é o parâmetro de desordem que descreveria os detalhes microscópicos do processo. Quanto menor a, maior a dispersão.

O CTRW numa rede regular e essa HTDF foram capazes de explicar os transientes de corrente nos materiais dispersivos. Para o comportamento do parâmetro a, observou-se que ele depende da temperatura, havendo dúvidas sobre a sua dependência com o campo elétrico e com a espessura da amostra [7], [15] - [21].

Assim, o tipo de transporte que ocorre num material seria, em princípio, descrito por sua função de distribuição de tempos de salto, $\Psi(t)$, gerando transportes não-dispersivos, dispersivos ou muito dispersivos, segundo sua natureza. Como já dissemos, para um meio não-dispersivo, o transporte será gerado por $\Psi(t) \propto \Omega e^{-\Omega t}$. Para meios muito dispersivos, $\Psi(t)$ poderá ser do tipo proposto por SM, $\Psi(t) \propto 1/t^{-(1+a)}$.

2.4 Funções de distribuição de tempos de salto propostas

Neste trabalho, vamos propor funções $\Psi(t)$ capazes de descrever processos de condução tanto na categoria muito dispersiva e como na dispersiva. A característica da HTDF que leva à sua classificação em uma ou outra categoria será apresentada no capítulo 4.

As funções que usaremos como HTDF serão as bem sucedidas no estudo de dielétricos desordenados na expectativa de que elas descrevam corretamente, ou aproximadamente, aquele desordenamento das estruturas amorfas na condução. Assim, as funções de Cole-Cole, Davidson-Cole, Havriliak-Negami e Kohlrausch-Williams-Watts [11] serão consideradas e algumas outras como o modelo de Dyre [6] (modelo de barreiras de energia livre aleatórias) com uma distribuição contínua de freqüências de salto.

A idéia de se usar funções emprestadas da teoria de dielétricos se baseia na observação de que, da mesma forma que a polarização, a condução dispersiva também apresenta um tipo de resposta atrasada, como se vê na equação (2.1). Com isso, é concebível que o portador condutivo se comporte como o portador da polarização, com a diferença de lhe ser permitido migrar ao longo da distância em vez de se manter preso a um local ou ao seu parceiro de sinal oposto.

Para traçar a analogia entre as duas situações, condutiva e dielétrica, nos dois próximos capítulos vamos escrever as equações do problema da condução em meios dispersivos, que incluem o não-dispersivo como caso especial e fazer um breve estudo dos dielétricos e seu comportamento.

Capítulo 3

Movimento Dispersivo de Carga Espacial

Aqui daremos as equações gerais de transporte de carga e veremos que elas explicitam a inconsistência no procedimento de SM e, também, o caráter hereditário do transporte dispersivo.

As equações de transporte levando a pacotes gaussianos são descritas pela Equação Mestra de transporte markowiano dada por:

$$\frac{dP(l,t)}{dt} = \Lambda \sum_{l'} \left[p(l-l')P(l',t) - p(l'-l)P(l,t) \right], \tag{3.1}$$

em que l representa um sítio numa rede regular, $P(l,t)$ é a probabilidade de que o mesmo esteja ocupado no instante t, $p(l-l')$ é a probabilidade de transição por unidade de tempo de um portador ir de algum sítio l' para o sítio l e $p(l'-l)$ é a probabilidade por unidade de tempo do portador que está no sítio l ir para outro sítio l'. Com isso, o primeiro termo do

lado direito representa o fluxo para o sítio l a partir dos sítios l' e o segundo termo representa o fluxo do sítio l para algum sítio l'. Λ é uma constante de proporcionalidade.

O processo de transporte não gaussiano geral pode ser descrito por uma Equação Mestra Generalizada (EMG) com uma função de relaxação $\varphi(t)$ dada por [22]:

$$\frac{dP(l,t)}{dt} = \int_0^t \varphi(t-\tau) \sum_{l'} [p(l-l')P(l',\tau) - p(l'-l)P(l,\tau)]\, d\tau, \tag{3.2}$$

em que $\varphi(t)$ está ligada a HTDF $\Psi(t)$ no "espaço" de Laplace como se verá a seguir. l é aqui uma variável discreta referindo-se ao sítio considerado.

A passagem para o contínuo da equação acima fornece [?]

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) \int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau) d\tau + \frac{a_0^2}{6} \int_0^t \varphi(t-\tau) \frac{\partial^2 \rho(x,\tau)}{\partial x^2} d\tau \tag{3.3}$$

que é a equação de transporte de Fokker-Plank generalizada - EFPG. $P(l,t)$ é proporcional a $\rho(x,t)$, a densidade de carga na posição x no instante t. A equação acima foi obtida em simetria planar. $E(x,t)$ é o campo elétrico, a_0 é o parâmetro de rede e b o parâmetro com dimensão de inverso de campo quantificando o aumento relativo dos pulos no sentido do campo; é uma constante que pode ser determinada. O segundo termo do lado direito é o termo de difusão, que pode ser considerado pequeno em comparação com o deslocamento devido ao campo elétrico.

Deve-se notar que na aproximação do CTRW segundo SM, o campo elétrico não está incluído na convolução [8]. Isto está, porém, em desacordo com o teorema da flutuação-dissipação de Kubo, pelo qual fluxos se correlacionam no tempo. Esta falha está associada à escolha de uma rede regular, segundo Dyre [6]. Neste trabalho adotaremos a expressão para

EFPG com o campo elétrico dentro do integrando como sugerido por Carrano de Almeida e Leal Ferreira [10, 9]

A equação (3.3) é a equação da continuidade mais geral que se pode escrever para representar a dinâmica de portadores em sólidos amorfos. A equação para a densidade de corrente corrente de condução generalizada é, então, a equação (2.1):

$$i(x,t) = c\int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau)E(x,\tau)d\tau. \tag{2.1}$$

Tomaremos a equação (2.1), a equação acima, como a equação básica para descrever processos de transporte elétrico de condução. Outra equação básica é a equação de Poisson:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon}, \tag{3.4}$$

em que ε é a permitividade elétrica do meio. Estas duas equações regem a dinâmica de carga espacial em sólidos amorfos e em conjunto com as condições iniciais e de contorno dão a solução matemática do problema.

Da equação da continuidade,

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} \tag{3.5}$$

e da equação de Poisson, equação (3.4), obtemos a densidade de corrente corrente externa:

$$j(t) = 2a_0 b\int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau)E(x,\tau)d\tau + \varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t}. \tag{3.6}$$

Para o caso não-dispersivo, $\varphi(t) = \Omega\delta(t)$, obtém-se o resultado usual para a densidade

de corrente: $i(x,t) = 2a_0 b\Omega\rho(x,t)E(x,t)$, em que $2a_0 b\Omega$ é a mobilidade.

A função de relaxação $\varphi(t)$ se relaciona à HTDF, $\Psi(t)$, através da seguinte relação no "espaço" de Laplace, como mostrado por Kenkre-Montoll-Shlesinger [22]:

$$\varphi^*(s) = \frac{s\Psi^*(s)}{1 - \Psi^*(s)}, \tag{3.7}$$

em que $f^*(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}$, dada na equação (2.7). A equação 3.7 resulta da equivalência entre a descrição da condução dispersiva por meio de uma EMG e sua memória, $\varphi(t)$, e a descrição da dipsersão por meio do CTRW e sua HTDF, $\Psi(t)$.

3.1 Processos dispersivos como respostas atrasadas

A equação (2.1) indica que o efeito da desordem é introduzir hereditariedade pois a corrente agora depende dos valores anteriores do campo elétrico através de uma função $\varphi(t)$.

Nos problemas estudados no capítulo 2 (pulso de carga em campo alto), a hereditariedade está na densidade de carga. No capítulo 7 estudaremos a condutividade onde a densidade de carga é constante e os efeitos hereditários são devidos unicamente ao campo. Casos de carga espacial, em que a hereditariedade está na corrente, isto é, tanto na densidade de carga quanto no campo, serão abordados no capítulo 8.

Portanto, trataremos a condução dispersiva em meios desordenados como um novo tipo de resposta atrasada. Isto é, não apenas dipolos dão origem a correntes de absorção durante o processo localizado de orientação mas o deslocamento de um portador num meio desordenado em relação ao seu companheiro original de sinal oposto também as produz.

Isto é muito similar ao caso dielétrico no qual a HTDF, como uma função de distribuição

de tempos de espera para movimentos localizados, é ela mesma a função de hereditariedade, como mencionado anteriormente. No próximo capítulo, introduziremos e caracterizaremos as funções dielétricas que usaremos como HTDF em sistemas condutivos.

Capítulo 4

As Funções Dielétricas

Neste capítulo faremos um estudo breve dos dielétricos e um estudo cuidadoso dos espectros de freqüências de suas funções de distribuição. Esse estudo levará à classificação das funções que serão empregadas como funções condutivas em dispersivas ou muito dispersivas. Adiantaremos qual será a conseqüência na condução. Ou, vice-versa, veremos que tipo de comportamento das propriedades elétricas inferirá qual é o tipo de função que representa o meio dispersivo.

4.1 Princípio de superposição e absorção dielétrica

Excluindo situações extremas como ruptura e envelhecimento, os sistemas físicos (a maioria, se não todos), não atingem e nem deixam o seu estado de equilíbrio instantaneamente. Esta "demora" para estabelecer ou deixar o estado de equilíbrio é chamada de relaxação e lida-se, então, com respostas atrasadas. Dentro de limites determinados pela observação, o estímulo a um sistema e a sua posterior resposta, de uma forma geral, se relacionam por leis lineares. Em outras palavras, o sistema deve ser descrito por equações

diferenciais lineares ordinárias ou parciais. Quando isto ocorre, diz-se que o sistema obedece ao Princípio de Superposição (PS). O simples fato de se saber que um sistema obedece ao PS permite formular conclusões e leis gerais, comuns a todos os fenômenos lineares, sem que se precise conhecer as equações diferenciais que os descrevem [23].

No caso da absorção dielétrica, o PS se expressa através da seguinte relação:

$$j(t) = \frac{V}{R} + C\frac{dV}{dt} + C_1 \int_{-\infty}^{t} \Psi(t-\tau)\frac{dV}{d\tau}d\tau, \tag{4.1}$$

em que $j(t)$ é a corrente externa, V é o potencial, R é a resistência, C é a capacidade instantânea, C_1 é a capacidade atrasada e $\Psi(t)$ é a função de relaxação. A equação (4.1) nos diz que cada variação da tensão $\frac{dV}{d\tau}d\tau$, ocorrida no tempo τ, gera, no tempo t, uma corrente $C_1\Psi(t-\tau)\frac{dV}{d\tau}d\tau$. De fato, se a tensão unitária é aplicada em $t = 0$, $\frac{dV}{d\tau} = \delta(\tau)$ e a resposta atrasada se torna $C_1\Psi(t)$.

A grandeza física no caso da absorção dielétrica é a polarização elétrica atrasada, $P(t)$, que obedece à relação:

$$P(t) = \frac{C_1}{A}\int_{-\infty}^{t} (1 - \Phi(t-\tau))\frac{dV}{d\tau}d\tau \tag{4.2}$$

com $\Psi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}$, equação (2.19), $\Phi(0) = 1$, sendo $\Phi(t)$ a função residência; A é a área da amostra, em simetria planar.

$\Psi(t)$, no caso da polarização elétrica, é a resposta devida a uma determinada distribuição de tempos de espera (*Waiting Time Distribution Function* - WTDF) fazendo aqui o mesmo papel que a HTDF faz no processo de condução. Por isto, é denotada pelo mesmo símbolo, $\Psi(t)$.

O estudo da absorção dielétrica se faz a partir da equação (4.1), supondo uma tensão

alternada de freqüência ω aplicada a partir de $t = -\infty$ (para que os efeitos devido às condições iniciais tenham desaparecido):

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t}, \tag{4.3}$$

em que j denota o imaginário puro.

4.2 Constante dielétrica complexa

A corrente $j(t)$ pode ser escrita como a soma da corrente de condução e da corrente de deslocamento:

$$j(t) = A\frac{dD(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R} \tag{4.4}$$

com A sendo, em simetria planar, a área da amostra. $D(t)$ é o deslocamento elétrico:

$$D(t) = \widehat{\epsilon}(t)E(t), \tag{4.5}$$

em que $\widehat{\epsilon}$ é a constante dielétrica complexa:

$$\widehat{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''. \tag{4.6}$$

Mostraremos logo que teríamos um sinal positivo ao invés de negativo na equação (4.6) se tivéssemos escolhido a convenção com sinal negativo no expoente da fórmula (4.3).

Em termos da tensão, a equação (4.4) é separada em:

$$j(t) = \frac{A\widehat{\epsilon}}{\ell}\frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R}, \tag{4.7}$$

em que ℓ é a espessura do capacitor. $A\widehat{\epsilon}/\ell$ incorpora a capacidade instantânea e a capacidade complexa.

Vamos substituir a equação (4.3) na equação (4.1):

$$j(t) = \left(\left(\frac{V_0}{R} + \omega V_0 C_1 \int_0^\infty \Psi(t') sen(\omega t') dt'\right) + \right.$$

$$\left. j\left(\omega C V_0 + \omega V_0 C_1 \int_0^\infty \Psi(t') \cos(\omega t') dt'\right)\right) e^{j\omega t}, \tag{4.8}$$

em que foi feita a mudança de variável $t' = t - \tau$.

Substituindo a equação (4.3) na equação (4.7), encontramos

$$j(t) = \left[\frac{V_0}{R} + \frac{A\widehat{\epsilon}}{\ell} j\omega V_0\right] e^{j\omega t}. \tag{4.9}$$

Comparando a equação (4.8) com a equação (4.9), obtemos:

$$\widehat{\epsilon}(\omega) = \left(\frac{\ell C}{A} + \frac{\ell}{A} C_1 \int_0^\infty \Psi(t')(\cos \omega t') dt'\right) - j\left(\frac{\ell}{\omega R A} + \frac{\ell}{A} C_1 \int_0^\infty \Psi(t')(sen \omega t') dt'\right), \tag{4.10}$$

justificando a equação (4.6) e determinando as partes real e imaginária da constante dielétrica.

As integrais acima incorporam os fenômenos chamados anômalos. Juntando as duas

integrais e denotando a parte "anômala" por $\widehat{\epsilon}_a(\omega)$ temos

$$\widehat{\epsilon}_a(\omega) = \frac{\ell}{A} C_1 \int_0^\infty \Psi(t') e^{-j\omega t'} dt'. \tag{4.11}$$

Uma conexão formal com a transformada de Laplace (TL) pode ser feita:

$$\int_0^\infty \Psi(t') e^{-j\omega t'} dt' = \Psi^*(j\omega). \tag{4.12}$$

Ou seja, a TL da função de relaxação, $\Psi(t)$, determina os fenômenos anômalos com a substituição $s \longrightarrow j\omega$:

$$\widehat{\epsilon}(\omega) = \frac{\ell}{A} \Psi^*(s = j\omega). \tag{4.13}$$

4.3 Respostas dielétricas

No caso mais simples, o caso Debye, a reposta da polarização ao campo elétrico tipo degrau é caracterizada por um decaimento exponencial único: $\Psi(t) = e^{-t/\tau_0}/\tau_0$, onde τ_0 é o tempo de relaxação único. Para este modelo a equação (4.12) dá $\Psi^*(j\omega) = 1/(1 + j\omega\tau_0)$. Para esta função temos uma constante dielétrica cujo gráfico da parte imaginária pela parte real como funções da freqüência fornece um semicírculo. Esse tipo de gráfico é chamado de diagrama de Cole-Cole [11].

Referimo-nos aos diagramas de Cole-Cole porque foi neles que se detectaram as deformações que acabaram gerando outras funções respostas. O diagrama pode apresentar, em vez de semi-círculo, arcos, deformados ou não. As funções dielétricas são generalizações da $\Psi^*(j\omega)$ de Debye inferidas na tentativa de se obter os diagramas de Cole-Cole observados.

Numa interpretação microscópica, $\Psi(t)$ resultaria ou de uma distribuição de tempos de relaxação ou de processos que não são intrinsecamente exponenciais, ou seja, não-Debye (tal problema não será importante para nós aqui).

Historicamente, a interpretação por distribuições veio primeiro. Então, um processo "deformado" não tem um único tempo de relaxação, mas sim um espectro deles e escreveu-se:

$$\Psi(t) = \int_0^\infty G(\ln(\tau))\frac{e^{-t/\tau}}{\tau}d(\ln(\tau)) \tag{4.14}$$

e o problema é como obter $G(\ln(\tau))$ de suas TL inferidas de medidas em voltagem alternada. Mas para evitar os $\ln(\tau)$ na equação (4.14) preferimos considerar a distribuição em freqüências de relaxação, $f(\Omega)$, correspondente à função $\Psi(t)$, com o que

$$\Psi(t) = \int_0^\infty f(\Omega)e^{-\Omega t}d\Omega. \tag{4.15}$$

Para a nossa finalidade, é mais interessante trabalharmos com o espectro de $\Phi(t)$, $g(\Omega)$, que pela equação (2.19) resulta ser $f(\Omega)/\Omega$,

$$\Phi(t) = \int_0^\infty g(\Omega)e^{-\Omega t}d\Omega. \tag{4.16}$$

Para obter-se $g(\Omega)$ de $\Phi(t)$ achamos

$$\Phi^*(u) = \mathcal{L}\left\{\Phi(t)\right\} = \int_0^\infty \Phi(t)e^{-ut}dt. \tag{4.17}$$

Das equações (4.16) e (4.17) segue que a transformada iterada de Laplace (transformada

de Stieltjes) de $\Phi(t)$ é:

$$\Phi^*(u) = \int_0^\infty \frac{g(\Omega)}{\Omega + u} d\Omega, \tag{4.18}$$

cuja inversão é dada por [24]:

$$g(\Omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im}(\Phi^*(\Omega e^{j\pi})) \tag{4.19}$$

ou por

$$g(\Omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im}[\lim_{\gamma \to 0}(\Phi^*(-\beta + i\gamma))] \tag{4.20}$$

Para obter $\Phi^*(s)$ de $\Psi^*(s)$ usamos a relação abaixo que vem diretamente da equação (2.19):

$$\Phi^*(s) = \frac{1 - \Psi^*(s)}{s} \tag{4.21}$$

Damos a seguir algumas funções de relaxação, ou melhor, suas transformadas de Fourier, propostas na teoria de dielétricos.

4.3.1 Funções de Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami

As funções de relaxação de Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN) são, respectivamente [11]:

$$\Psi^*_{CC}(j\omega) = \frac{1}{1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} \tag{4.22}$$

$$\Psi^*_{DC}(j\omega) = \frac{1}{(1 + j\omega\tau_0)^{\beta}} \tag{4.23}$$

$$\Psi^*_{HN}(j\omega) = \frac{1}{\left(1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}\right)^{\beta}} \tag{4.24}$$

em que α, β são parâmetros a ajustar e que devem satisfazer a condição $\lim_{s\to 0}(s\Psi^*(s)) \to 0$, ou seja, $\Psi(\infty) = 0$ $(j\omega \to s)$.

O modelo de CC representa um dielétrico cujo diagrama de Cole-Cole é um arco de círculo. Sua função de residência é obtida aplicando-se a equação (4.22) na equação (4.21) e o espectro de sua função de residência pode ser obtido pela equação (4.19):

$$g_{CC}(\Omega) = \frac{1}{\pi\Omega_0} \frac{sen(\pi\alpha)}{\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{2-\alpha} \left\{ \left[1 - \left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\alpha-1} \cos(\pi\alpha)\right]^2 + \left[\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\alpha-1} sen(\pi\alpha)\right]^2 \right\}}. \tag{4.25}$$

A função acima constitui a distribuição de freqüências de salto para o modelo de CC e pelo seu gráfico, figura 4-1, vemos que há uma mudança gradual de comportamento da distribuição com o pico localizado em torno de $\frac{\Omega}{\Omega_0} = 1$ para valores pequenos de α se deslocando para freqüências menores até desaparecer para $\alpha \geqslant 0.3$. A área sob cada curva é, naturalmente, igual a 1. Para $\alpha = 0$, recupera-se o caso Debye.

O modelo de Davison-Cole (DC) representa um dielétrico cujo diagrama de Cole-Cole é um arco de círculo deformado, isto é, assimétrico. A figura 4-2 mostra o espectro de sua função de residência que é dado por:

$$g_{DC}(\Omega) = \frac{1}{\pi\Omega_0} \frac{sen(\pi\beta)}{\frac{\Omega}{\Omega_0}\left(\frac{\Omega}{\Omega_0} - 1\right)^{\beta}}, \qquad \Omega > \Omega_0 \tag{4.26}$$

$$g_{DC}(\Omega) = 0, \qquad \Omega < \Omega_0 \tag{4.27}$$

Para $\Omega = \Omega_0$, a freqüência de relaxação crítica, a distribuição se torna infinita, mas a

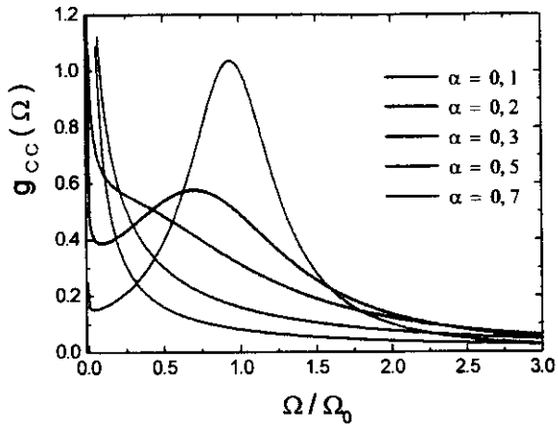

Figura 4-1: Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de CC. Para $\alpha \approx 0.3$ há uma mudança no comportamento da distribuição: o pico na freqüência crítica diminui até desaparecer.

área sob a curva é igual a 1. Para $\frac{\Omega}{\Omega_0} < 1$ a distribuição se anula. O caso Debye é recuperado para $\beta = 1$. Para $\frac{\Omega}{\Omega_0} > 1$, observa-se que para β decrescente de 1 a 0.5, $g_{DC}(\Omega/\Omega_0)$ cresce, mas para β de 0.5 a 0, $g_{DC}(\Omega/\Omega_0)$ decrecse. A área sob as curvas é unitária, embora, às vezes, isto não fique claro no gráfico mostrado.

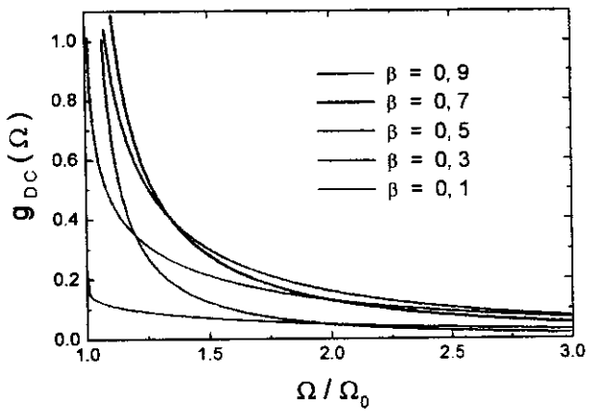

Figura 4-2: Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de DC. Para $\beta \approx 0.5$ há uma mudança no comportamento da distribuição. Este modelo possui uma freqüência mínima de relaxação.

O caso HN é uma generalização dos modelos de CC e DC. A distribuição $g_{HN}(\Omega)$ é[11]:

$$g_{HN}(\Omega) = \frac{1}{\pi\Omega_0} \frac{sen(\beta\Theta(\Omega))}{\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{1-\beta(1-\alpha)} \left[\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{2\alpha-2} + 2\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\alpha-1} \cos(\pi(1-\alpha)) + 1\right]^{\beta/2}} \tag{4.28}$$

em que

$$\Theta(\Omega) = arctg\left(\frac{sen(\pi(1-\alpha))}{\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^{\alpha-1} + |\cos(\pi(1-\alpha))|}\right) \tag{4.29}$$

Na literatura, o termo em cosseno na expressão de $\Theta(\Omega)$ aparece sem o valor absoluto o que faz com que $g_{HN}(\Omega)$ fique negativa em certos casos. Com a imposição do valor absoluto, $g_{HN}(\Omega)$ nunca se torna negativo e, além disso, a sua integral em $d\Omega$ se torna unitária. na figura 4-3, damos $g_{HN}(\Omega)$ para alguns valores de α e β.

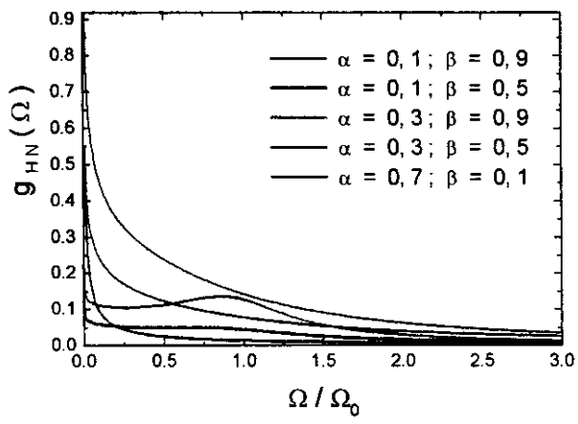

Figura 4-3: Distribuição de freqüências de relaxação (espectro de $\Phi^*(s)$) para o modelo de HN.

4.3.2 Funções de Kohlrausch-Williams-Watts

A função de Kohlrausch-Williams-Watts [11] corresponde à função de residência

$$\Phi_{KWW}(t) = e^{-(\Omega_0 t)^\beta}, \qquad 0 < \beta < 1 \tag{4.30}$$

chamada de exponencial estendida (*stretched exponential*). Para $\beta < 1$, $\Phi(t)$ cai mais rapidamente para $\Omega_0 t < 1$ e mais lentamente para $\Omega_0 t > 1$, comparando com o caso $\beta = 1$, que é o caso exponencial puro.

Sabemos que para conseguir a distribuição de freqüências de relaxação de $\Phi\,(t)$.precisamos de sua TL. A única TL disponível para $\Phi\,(t)$ na equação acima é para $\beta = 1/2$ e nós ficaremos com esse caso particular. O espectro de $\Phi^*\,(s)$ com $\beta = 1/2$ é:

$$g_{KWW}(\Omega) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Omega_0} \frac{e^{-\Omega_0/(4\Omega)}}{\frac{\Omega}{\Omega_0}\sqrt{\frac{\Omega}{\Omega_0}}} \tag{4.31}$$

e está mostrado na figura 4-4.

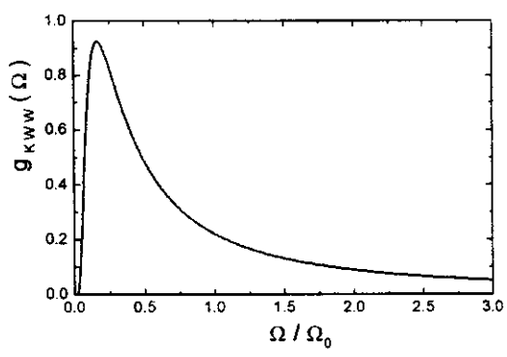

Figura 4-4: Distribuição de freqüências de relaxação para o modelo de KWW. Este modelo não possui freqüências nulas.

4.3.3 Função de Dyre

O modelo de barreiras de energia livre aleatórias de Dyre [6] e Macdonald [25] para dielétricos foi primeiro proposto por Gevers e Du Pré [26]. Este modelo pode ser visto como uma generalização do tratamento para duas barreiras de energia (ou duas freqüências de relaxação) da seção 2.1 para o qual $\Phi(t) = be^{-\Omega_1 t} + (1-b)e^{-\Omega_2 t}$. Aqui, ao invés de duas barreiras apenas, o sistema possui barreiras de potencial com energia se distribuindo aleatoriamente entre a energia mínima, $U_{\min}$, e a energia máxima, $U_{\max}$. Ou seja,

$$h(U) = \frac{1}{U_{\max} - U_{\min}}, \qquad U_{\min} < U < U_{\max} \tag{4.32}$$

$$h(U) = 0, \qquad \text{para } U \text{ fora do intervalo } (U_{\min}, U_{\max}) \tag{4.33}$$

Como queremos a distribuição $g(\Omega)$ em freqüências, impomos

$$g(\Omega)d\Omega = h(U)dU \tag{4.34}$$

e como

$$\Omega = \Omega_0 e^{-U/KT} \tag{4.35}$$

obtemos

$$g_{DM}(\Omega) = \frac{1}{\Omega_{\min}\ln(\lambda)}\frac{1}{\frac{\Omega}{\Omega_{\min}}}, \qquad \Omega_{\min} < \Omega < \Omega_{\max} \tag{4.36}$$

$$g_{DM}(\Omega) = 0, \qquad \text{para } \Omega \text{ fora do intervalo } (\Omega_{\min}, \Omega_{\max}) \tag{4.37}$$

em que

$$\lambda = \frac{\Omega_{\max}}{\Omega_{\min}}, \qquad \Omega_{\max} = \Omega_0 e^{-U_{\min}/KT}, \qquad \Omega_{\min} = \Omega_0 e^{-U_{\max}/KT}. \tag{4.38}$$

Para esse $g(\Omega)$, $\Phi_{DM}(t)$ é

$$\Phi_{DM}(t) = \frac{1}{\ln(\lambda)} \int_{\Omega_{\min}}^{\Omega_{\max}} \frac{e^{-\Omega t} d\Omega}{\Omega}, \tag{4.39}$$

cuja TL é

$$\Phi^*_{DM}(s) = \frac{1}{\ln(\lambda)} \int_0^{\infty} \int_{\Omega_{\min}}^{\Omega_{\max}} \frac{e^{-\Omega t} e^{-st}}{\Omega} d\Omega dt \Rightarrow \Phi^*_{DM}(s) = \frac{1}{\ln(\lambda)} \ln\left(\frac{1 + s/\Omega_{\min}}{1 + s/\Omega_{\max}}\right) \tag{4.40}$$

Dyre fez uma suposição adicional de que as barreiras de energias menores estão na região de energia do infravermelho e que as altas são da ordem de eV (no entanto, veja referência [27]). Com essa suposição, $\Omega_{\max} \gg \Omega_{\min}$ e $\Phi^*_{Dyre}(s)$ para $s \ll \Omega_{\max}$ é

$$\Phi^*_{Dyre}(s) = \frac{\ln(1 + \frac{s}{\Omega_{\min}})}{s \ln(\lambda)} \tag{4.41}$$

Com esta simplificação, Dyre é capaz de explicar regularidades observadas em respostas a.c. condutivas para vários materiais.

4.3.4 Função de Scher e Montroll

A função proposta por Scher e Montroll para processos condutivos dispersivos que corresponde à TL da função de relaxação para um processo de despolarização é dada por

[7]:

$$\Psi^*_{SM}(i\omega) = \frac{1}{\left(1+\sqrt{j\omega\tau_0}\right)^2}. \tag{4.42}$$

Há alguma semelhança entre entre as funções de SM e de HN mas não são a mesma pois teríamos $\beta = 2$ na de HN. Porém isso não pode ser feito pois temos que ter $\beta < 1/(1-\alpha)$ para que a transformada de Laplace $\Psi^*(j\omega)$ seja sempre decrescente.

A função de residência de SM é obtida aplicando a equação (4.42) na equação (4.21) e o espectro de freqüências é dado por

$$g_{SM}(\Omega) = \frac{1}{\pi\Omega_0}\frac{2}{\sqrt{\frac{\Omega}{\Omega_0}}\left(1+\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^2}. \tag{4.43}$$

A figura 4-5 mostra o gráfico dessa função. A área sob a curva é 1.

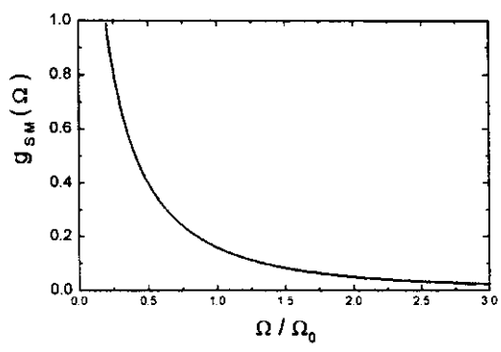

Figura 4-5: Distribuição de freqüências de relaxação para o modelo de SM. Neste modelo, as freqüências altas não são importantes.

4.3.5 Funções dielétricas dispersivas e muito dispersivas

Comparando as seis funções apresentadas nas últimas três seções, vemos que para CC, HN, SM, o espectro de $\Phi(t)$ possui freqüências variando de zero a infinito enquanto DC, KWW e Dyre, possuem uma freqüência limite abaixo da qual a distribuição se anula.

Nas figuras 4-2 e 4-4, que mostram o caso DC e o KWW, pode-se observar a presença dessa freqüência abaixo da qual a distribuição se anula. O modelo de Dyre também estabelece um limite inferior nas equações (4.36) e (4.37) para a distribuição de freqüências. A conseqüência de haver uma freqüência mínima é que não haverá tempos de relaxação infinitos. Vamos chamar esse caso de dispersivo.

Por outro lado, nas figuras 4-1, 4-3 e 4-5 que apresentam as distribuições de CC, HN e SM, respectivamente, vemos que a distribuição se torna muito grande quando a freqüência tende a zero. Isso significa que as freqüências próximas de zero, que correspondem a tempos de relaxação infinitos, são importantes e a despolarização será progressivamente mais lenta do que no caso com dispersivo. Vamos chamar esses casos de muito dispersivos.

Observando o comportamento assintótico das funções de relaxação, vemos que a diferença entre os dois tipos de dispersão é que as muito dispersivas possuem comportamento assintótico hiperbólico enquanto as dispersivas não, como podemos observar no quadro abaixo:

$$\Psi_{2B}(t) = b\Omega_1 e^{-\Omega_1 t} + (1-b)\Omega_2 e^{-\Omega_2 t}, \qquad (\text{ a })$$

$$\Psi_{DC}(t) = \frac{\Omega_0}{\Gamma(\beta)} (\Omega_0 t)^{\beta-1} e^{-\Omega_0 t}, \qquad (\text{ b })$$

$$\Psi_{Dyre}(t) = \delta(t) + \frac{\Omega_0}{\ln(\lambda)} (\Omega_0 t)^{-1} e^{-\Omega_{\min} t}, \qquad (\text{ c })$$

$$\Psi_{KWW}(t) = \frac{\Omega_0}{2}(\Omega_0 t)^{-1} e^{-\sqrt{\Omega_0 t}}, \qquad (\text{d}) \qquad (4.44)$$

$$\Psi_{SM}(t \to \infty) = \frac{\Omega_0}{2\sqrt{\pi}}(\Omega_0 t)^{-3/2}, \qquad (\text{e})$$

$$\Psi_{CC}(t \to \infty) = \frac{-\Omega_0}{\Gamma(\alpha - 1)}(\Omega_0 t)^{\alpha - 2}, \qquad (\text{f})$$

$$\Psi_{HN}(t \to \infty) = \frac{-\beta\Omega_0}{\Gamma(\alpha - 1)}(\Omega_0 t)^{\alpha - 2}. \qquad (\text{g})$$

As funções (4.44 a - d) são transformadas inversas de Laplace exatas [28, 29, 30] e as funções (4.44 e - g) são aproximações obtidas pelo método de Heaviside [31], mostrado no próximo capítulo.

4.4 Conseqüências do emprego de funções dielétricas como HTDF em processos condutivos

Os processos dispersivos sob campo constante darão origem a processos condutivos, com corrente não nula para tempos suficientemente longos, enquanto que para os muito dispersivos a corrente tenderá a zero, como veremos no capítulo 7. No capítulo 8, aplicaremos as funções discutidas acima a sistemas condutivos com carga espacial. Por exemplo, uma das grandezas físicas de interesse é a queda do potencial de superfície no problema da descarga corona. Veremos que as funções muito dispersivas levam a uma queda do potencial que se tornará progressivamente mais lenta, enquanto que os de dispersivos terão comportamento semelhante ao não-dispersivo para tempos grandes com a dispersividade do meio influindo mais na parte inicial do processo.

A característica de ter ou não condutividade está ligada à presença de uma freqüência

mínima de relaxação (ou de salto, na condução). Então, as funções que darão origem a processos condutivos permanentes são as de DC, Dyre e KWW. Já as que não possuem freqüência mínima, SM, CC e HN, representam sistemas com condutividade nula para tempos suficientemente longos.

No próximo capítulo estudaremos o tempo de trânsito, um parâmetro que os sistemas condutivos podem ou não possuir e que está ligado ao comportamento da distribuição em freqüêcias altas. Na figura 4-6 temos juntos os gráficos das distribuições de freqüências de SM, CC, DC e KWW onde vemos que o caso SM cai mais rapidamente para freqüências altas do que os demais. Com isso para tempos pequenos o processo é mais lento e levará à existência de um tempo de trânsito não zero, ao contrário das demais.

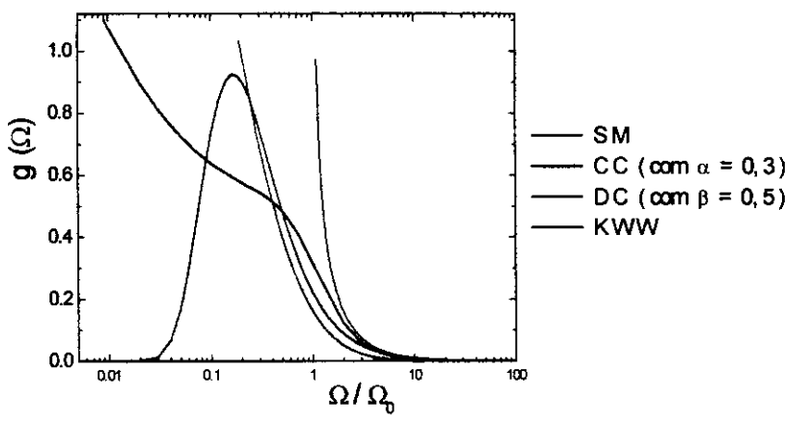

Figura 4-6: Das distribuições acima, a de SM se diferencia por não ter freqüências infinitas, mas possui freqüências nulas como a de CC. A de DC e de KWW possuem uma freqüência mínima. O limite inferior de freqüência para a distribuição de freqüência de DC é Ω_0.

Deve-se ressaltar que os fenômenos dielétricos são localizados e as funções dieléricas espelham a ordem média nos locais onde a polarização elétrica se produz. Esperamos que elas possam também representar a ordem média em materiais condutivos, embora, eventualmente com auxílio de parâmetros diferentes daqueles do caso dielétrico.

4.5 Conclusões

A tabela a seguir resume os resultados do estudo das funções dielétricas feito neste capítulo.

Resumo das propriedades das funções dielétricas que atuarão como funções condutivas dispersivas				
Função dielétrica	Espectro de freqüências	Comportamento para $t \to \infty$	Comportamento para $t \to 0$	Classificação
$\Psi^*_{DC}(s) = \frac{1}{(1+s/\Omega_0)^\beta}$	Possui freqüência mínima	possui condutividade tende a um comportamento ND	Freqüências altas são importantes	dispersivas
$\Phi_{KWW}(t) = e^{-(\Omega_0 t)^\beta}$				
$\Phi^*_{Dyre}(s) = \frac{\ln(1+s/\Omega_{min})}{s\ln(\lambda)}$				
$\Psi^*_{CC}(s) = \frac{1}{1+(s/\Omega_0)^{1-\alpha}}$	Não possui freqüência mínima	não possui condutividade		Muito dispersivas
$\Psi^*_{HN}(s) = \frac{1}{(1+(s/\Omega_0)^{1-\alpha})^\beta}$				
Função condutiva de SM $\Psi^*_{SM}(s) = \frac{1}{(1+\sqrt{s/\Omega_0})^2}$			Freqüências altas não são importantes $\Rightarrow$ Possui tempo de trânsito	

Capítulo 5

Determinação do Tempo de Trânsito e do Movimento da Frente de Cargas

Aqui desenvolveremos um procedimento para se obter o tempo de trânsito (definido abaixo) para meios dispersivos. Como no capítulo 2, faremos uso das técnicas que serão dadas no capítulo 6.

Na maioria dos processos em que se estuda o transporte de cargas elétricas, elas migram de um eletródio para o outro como, por exemplo, no caso de um pacote de portadores sob a ação de um campo alto, que é o caso mais simples. No caso não-dispersivo, ND, os portadores de carga avançam com velocidade uniforme $v = \mu E$, sendo μ a mobilidade. O tempo $\frac{\ell}{\mu E}$ necessário para que a frente de cargas atinja o outro lado da amostra (de largura ℓ) [32] é chamado de tempo de trânsito, t_τ.

Vamos ver como obtemos t_τ no caso dispersivo (no qual se trabalha no "espaço" de Laplace), exemplificando com o problema da queda de potencial de uma amostra carregada

por descarga corona:

$$V_a(t) = V_0 - \frac{\mu}{2}\left(\frac{V_0}{\ell}\right)^2 t, \qquad 0 \leq t \leq \frac{\ell^2}{\mu V_0} \tag{5.1}$$

$$V_d(t) = \frac{\ell^2}{2\mu t}, \qquad t \geq \frac{\ell^2}{\mu V_0} \tag{5.2}$$

Segundo a metodologia que veremos no próximo capítulo, devemos tomar a TL e substituir μ por $c\varphi^*(s)$. Se estivermos interessados no que acontece até t_τ, podemos usar apenas a TL da equação (5.1). Mas o problema é saber até que valor de tempo, isto é, o tempo de trânsito, tal primitiva tem sentido, para as várias funções φ^*.

Vamos escrever a TL das equações (5.1) e (5.2):

$$\begin{aligned} V^*(s) &= \int_0^{\frac{\ell^2}{\mu V_0}} V_a(t)e^{-st}dt + \int_{\frac{\ell^2}{\mu V_0}}^{\infty} V_d(t)e^{-st}dt = \\ &= \frac{V_0}{s}(1 - e^{-\frac{\ell^2}{\mu V_0}s}) + \frac{\mu V_0^2}{2\ell^2 s^2}\left[1 - e^{-\frac{\ell^2}{\mu V_0}s}\left(\frac{s\ell^2}{\mu V_0} + 1\right)\right] + \frac{\ell^2}{2\mu}E_1\left(\frac{\ell^2}{\mu V_0}s\right), \end{aligned} \tag{5.3}$$

onde $E_1(y)$ é a integral exponencial definida por $E_1(y) = \int_y^\infty \frac{e^{-x}}{x}dx$.

É a presença do argumento $\left(\frac{\ell^2}{\mu V_0}s\right)$ nas exponenciais que indica a validade de (5.2) em vez de (5.1) a partir de t_τ. Vamos ver como fica este argumento depois da substituição de μ por $c\varphi^*(s)$ com o exemplo das duas barreiras de energia para o qual (equação (2.12)),

$$\varphi^*(s) = \frac{\Omega_1\Omega_2 + b\Omega_1 s + (1-b)\Omega_2 s}{b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 + s} \tag{5.4}$$

O argumento é:

$$\frac{s\ell^2}{c\varphi^*(s)V_0} = \frac{s\ell^2}{cV_0}\frac{b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 + s}{\Omega_1\Omega_2 + b\Omega_1 s + (1-b)\Omega_2 s} \tag{5.5}$$

As primitivas de $e^{-\frac{s\ell^2}{cV_0}\frac{b\Omega_1+(1-b)\Omega_2+s}{\Omega_1\Omega_2+b\Omega_1 s+(1-b)\Omega_2 s}}$ e de $E_1(\frac{s\ell^2}{cV_0}\frac{b\Omega_1+(1-b)\Omega_2+s}{\Omega_1\Omega_2+b\Omega_1 s+(1-b)\Omega_2 s})$ não se encontram nas tabelas, mas sabemos que a primitiva de

$$e^{-as}g(s) \qquad \text{é} \qquad \begin{cases} 0, & 0 < t < a \\ f(t-a), & t > a \end{cases} \tag{5.6}$$

e de

$$E_1(as) \qquad \text{é} \qquad \begin{cases} 0, & 0 < t < a \\ \frac{1}{t}, & t > a \end{cases} \tag{5.7}$$

onde $f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{g(s)\}$.

Devemos extrair em (5.5) um termo equivalente a as em (5.6). A fração multiplicando $\left(\frac{-\ell^2}{cV_0}s\right)$ em (5.5) é do tipo $\frac{A+s}{B+Cs}$ e podemos escrevê-la como $H + \frac{G}{D+Fs}$, onde

$$H = \frac{1}{b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2}. \tag{5.8}$$

Assim, (5.5) é reescrita como:

$$\frac{s\ell^2}{c\varphi^*(s)V_0} = \frac{\ell^2}{cV_0}\left(\frac{1}{b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2}\right)s + \frac{\ell^2}{cV_0}\left(\frac{G}{D+Fs}\right)s. \tag{5.9}$$

Comparando com a equação (5.6), somos levados a tomar o tempo de trânsito como:

$$t_\tau = \frac{\ell^2}{c[b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2]V_0}. \tag{5.10}$$

É preciso verificar se a função que resta multiplicando o termo $e^{-\frac{\ell^2}{cV_0}\left(\frac{1}{b\Omega_1+(1-b)\Omega_2}\right)s}$ em cada um dos termos da equação (5.3) é uma TL. Para que seja uma TL deve tender a zero quando s tender ao infinito. Isto de fato ocorre para os três termos onde a exponencial aparece na equação (5.3).

Vamos ver como interpretamos a equação (5.10). Notemos que $\overline{\Omega} = b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2$ é a freqüência de salto média do processo $\Phi(t)$, dada por:

$$\overline{\Omega} = \frac{\int_0^\infty g(\Omega)\Omega d\Omega}{\int_0^\infty g(\Omega)d\Omega}, \tag{5.11}$$

em que $g(\Omega)$ é denominada, como sabemos (capítulo 4), de espectro de $\Phi(t)$. O denominador $\int_0^\infty g(\Omega)d\Omega = 1$ porque $\Phi(0) = 1$.

Para o processo dado na equação (5.4), o espectro é

$$g(\Omega) = b\delta(\Omega - \Omega_1) + (1-b)\delta(\Omega - \Omega_2). \tag{5.12}$$

Então,

$$\overline{\Omega} = \int_0^\infty [b\delta(\Omega - \Omega_1) + (1-b)\delta(\Omega - \Omega_2)]\Omega d\Omega = b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 \tag{5.13}$$

e a equação (5.10) pode ser escrita, de modo geral, como

$$t_\tau = \frac{\ell^2}{c\overline{\Omega}V_0} \tag{5.14}$$

Por outro lado, podemos ver que se

$$\Phi(t) = \int_0^\infty g(\Omega)e^{-\Omega t}d\Omega \tag{5.15}$$

e

$$\Psi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} \tag{5.16}$$

então

$$\Psi(t) = \int_0^\infty g(\Omega)\Omega e^{-\Omega t}d\Omega \tag{5.17}$$

e

$$\Psi(0) = \int_0^\infty g(\Omega)\Omega d\Omega = \overline{\Omega}. \tag{5.18}$$

Mas, pelo Teorema do Valor Inicial,

$$\Psi(0) = \lim_{s\to\infty} s\Psi^*(s). \tag{5.19}$$

Para o caso das duas barreiras,

$$\Psi^*(s) = \frac{b\Omega_1}{s+\Omega_1} + \frac{(1-b)\Omega_2}{s+\Omega_2} \tag{5.20}$$

e

$$\Psi(0) = b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 \tag{5.21}$$

como encontrado na equação (5.13).

Vamos testar esse procedimento de se obter o tempo de trânsito para o processo SM,

para o qual o espectro é dado pela equação (4.43),

$$g_{SM}(\Omega) = \frac{1}{\pi\Omega_0} \frac{2}{\sqrt{\frac{\Omega}{\Omega_0}}\left(1+\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)^2}. \tag{5.22}$$

O tempo de trânsito neste caso é dado por $\frac{\ell}{c\Omega_0 E_0}$ [12]. Portanto, se a hipótese for correta, devemos encontrar $\overline{\Omega} = \Omega_0$ e, de fato, o valor médio da freqüência de salto, pela equação (5.11) dá

$$\overline{\Omega} = \Omega_0. \tag{5.23}$$

Então, para conhecer t_τ, calculamos $g(\Omega)$ e $\overline{\Omega}$, ou, de outra forma, calculamos

$$\Psi_{SM}(0) = \lim_{s\to\infty} s\Psi^*_{SM}(s) = \lim_{s\to\infty} \frac{s}{\left(\sqrt{\frac{s}{\Omega_0}}+1\right)^2} = \Omega_0. \tag{5.24}$$

Antes de abordarmos o caso do tempo de trânsito das funções dielétricas apresentadas no capítulo anterior, vamos aplicar o resultado acima para a aproximação da $\Psi^*_{SM}(s)$ válida apenas para tempos grandes (muito maiores que t_τ), que é dada, da equação (5.24), por $\Psi^*_{SM_{s\to 0}}(s) = \sqrt{\Omega_0}/(2\sqrt{s}+\sqrt{\Omega_0})$. Esta função deve fornecer um valor infinito para t_τ:

$$\overline{\Omega} = \Psi_{SM_{t\to\infty}}(0) = \lim_{s\to\infty} s\Psi^*_{SM_{s\to 0}}(s) = \lim_{s\to\infty} \frac{s\sqrt{\Omega_0}}{2\sqrt{s}+\sqrt{\Omega_0}} \to \infty. \tag{5.25}$$

Com essa aproximação, estamos observando o sistema depois da chegada da frente de cargas ao eletródio oposto. Porém, como se verá no capítulo 8, a frente de cargas contém tão poucos portadores que sua chegada ao eletródio oposto não surte efeito no transporte. O momento para o qual uma quantidade significativa de portadores começa a abandonar a

amostra desordenada é que se considera o tempo de trânsito efetivo. Isto porque esta queda de portadores se reflete na resposta, voltagem ou corrente, mudando seu comportamento e podendo, portanto, ser assinalada.

A figura 5-1 mostra a HTDF de SM completa, $\Psi_{SM}(t)$, e a aproximada para tempos grandes, $\Psi_{SM_{t\to\infty}}(t)$, obtidas pelo método de Widder (capítulo 6).

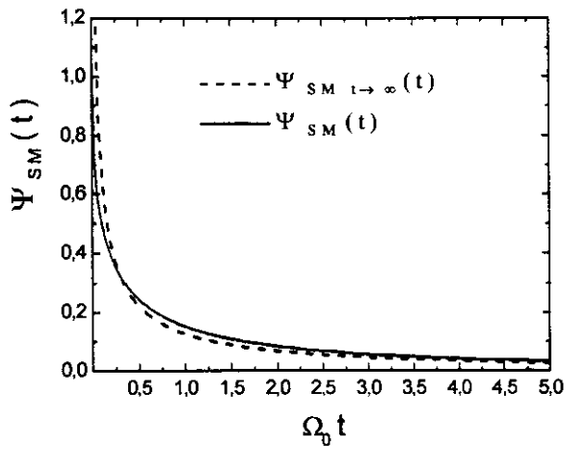

Figura 5-1: Quando tomamos o caso SM aproximado para tempos grandes, desbalanceamos a distribuição e ela diverge para $t = 0$.

Para observar o que ocorre quando passamos de uma para outra, podemos obter os seus comportamentos para $t \to 0$ e $t \to \infty$. Para isso, usamos a regra de Heaviside [31] que consiste em expandir a função $sf^*(s)$ para $s \to 0$ em potências ascendentes e realizar a substituição

$$s^n \to \frac{t^{-n}}{\Gamma(1-n)}. \tag{5.26}$$

E expandir para $s \to \infty$, em potências descendentes e realizar a substituição

$$\frac{1}{s^n} = \frac{t^n}{\Gamma(1+n)} \tag{5.27}$$

Para $t \to \infty$ ($s \to 0$) as duas fornecem a mesma expressão. Mas para $t \to 0$ ($s \to \infty$), $\Psi_{SM}(t)$ é bem comportada enquanto $\Psi_{SM_{t\to\infty}}(t)$ possui termos do tipo $1/\sqrt{t}$. Então, a função aproximada diverge para $t \to 0$, mostrando que não é adequada para tempos curtos.

Para as outras funções dielétricas que vimos no capítulo anterior, a equação (5.18) fornece freqüência média não finita, isto é, encontramos para a média:

$$\overline{\Omega} = \Psi(0) = \infty \tag{5.28}$$

como ocorre para a função aproximada de SM. Com isso, essas funções não possuem tempo de trânsito e não são adequadas para descrever o material para tempos muito pequenos. Porém, na prática, essas funções são capazes de detectar a mudança de comportamento do transporte quando os portadores começam a abandonar a amostra.

Capítulo 6

Equações e Ferramentas

Nesta capítulo daremos as técnicas usadas e desenvolvidas nesta tese.

Como já mencionado, por causa da convolução na equação (2.1)

$$i(x,t) = c\int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau)E(x,\tau)d\tau, \tag{2.1}$$

o estudo do movimento de carga espacial deve ser feito no "espaço" de Laplace, (x,s), já que no "espaço" (x,t) o problema é muito complicado. Além disso, o que dispomos para descrever os processos que vamos estudar são as tranformadas de Laplace das funções de relaxação dielétricas, $\Psi^*(s)$. Neste capítulo veremos como obter os resultados trabalhando no "espaço" (x,s) e como obter as transformadas inversas de Laplace que freqüentemente não se encontram nas tabelas.

6.1 Método da substituição funcional

Como vimos no capítulo 2, as equações básicas para se estudar o transporte de carga em meios desordenados no "espaço" de Laplace são:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) = \rho(x,t), \tag{6.1}$$

$$i(x,t) = c \int_0^t \varphi(t-\tau)\rho(x,\tau)E(x,\tau)d\tau \qquad \text{e} \tag{6.2}$$

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} \tag{6.3}$$

cujas TL são:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} E^*(x,s) = \rho^*(x,s) \tag{6.4}$$

$$i^*(x,s) = c\varphi^*(s)(\rho(x,t)E(x,t))^* \tag{6.5}$$

$$s\rho^*(x,s) = -\frac{\partial i^*(x,s)}{\partial x} = -c\varphi^*(s)\frac{\partial}{\partial x}(\rho(x,t)E(x,t))^* \qquad (\text{com } \rho(x,0)=0) \tag{6.6}$$

Para o caso não-dispersivo, $\varphi^*(s) = \Omega$. Se para condições de contorno bem determinadas obtemos com Ω uma solução, e então a passamos para o "espaço" de Laplace, então se substituirmos Ω por $\varphi^*(s)$ teremos uma solução válida para $\varphi^*(s)$, com aquelas mesmas condições de contorno.

Para verificar o método, vamos tomar, novamente, como exemplo o problema da descarga corona para o qual o campo elétrico e a densidade de carga não-dispersivos são:

$$E_{ND}(x,t) = \begin{cases} \frac{\sigma_0}{\varepsilon} = E_0 = \frac{V_0}{\ell}, & t \leq \frac{x\ell}{\mu V_0} \\ \frac{x}{\mu t}, & t \geq \frac{x\ell}{\mu V_0} \end{cases} \tag{6.7}$$

$$\rho_{ND}(x,t) = \begin{cases} 0, & t \leq \frac{x\ell}{\mu V_0} \quad \text{ou} \quad x > \frac{\mu V_0}{\ell} t \\ \frac{\varepsilon}{\mu t}, & t \geq \frac{x\ell}{\mu V_0} \quad \text{ou} \quad x < \frac{\mu V_0}{\ell} t \end{cases} \tag{6.8}$$

Tomando a TL de $\partial\rho(x,t)/\partial t$ e substituindo μ por $c\varphi^*$ temos:

$$\left(\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t}\right)^* = -\frac{\varepsilon}{\mu}\left(\frac{1}{t^2}\right)^* \longrightarrow -\frac{\varepsilon}{c\varphi^*(s)}\left(\frac{1}{t^2}\right)^*$$

Tomando, agora, a TL da densidade de corrente,

$$(i(x,t))^* = \mu(\rho(x,t)E(x,t))^* = \mu\left(\frac{\varepsilon}{\mu t}\frac{x}{\mu t}\right)^* = \frac{\varepsilon x}{\mu}\left(\frac{1}{t^2}\right)^*$$

e derivando em x, temos:

$$\left(\frac{\partial i(x,t)}{\partial x}\right)^* = \frac{\varepsilon}{\mu}\left(\frac{1}{t^2}\right)^*$$

que depois da substituição de μ por $c\varphi^*$ torna-se:

$$\left(\frac{\partial i(x,t)}{\partial x}\right)^* = \frac{\varepsilon}{c\varphi^*}\left(\frac{1}{t^2}\right)^*$$

verificando a equação da continuidade.

Na obtenção da transformada de Laplace, o limite inferior é $x\ell/\mu V_0$.

O termo $c\varphi^*(s)$ é a mobilidade μ, no caso não-dispersivo. O procedimento de substituir $\mu \longrightarrow c\varphi^*(s)$ na TL da solução não-dispersiva e em seguida aplicar a função $\varphi^*(s)$ de interesse foi chamado de Substituição Funcional (SF) e foi primeiramente provado para grandezas dependentes apenas do tempo [12].

Com a introdução do campo elétrico $E(x,t)$ no integrando, pudemos mostrar que o método pode ser aplicado tanto para grandezas "integrais", como o potencial ou a corrente

externa como para grandezas dependentes do tempo e do "espaço" como nas equações (6.4) e (6.6).

Com isto, o estudo do transporte dispersivo se faz mais simplesmente no "espaço" de freqüências de Laplace no qual se opera com a transformada de Laplace da HTDF e devemos depois voltar ao "tempo usual". Mas é comum ocorrer que a transformada inversa de Laplace não seja encontrada nas tabelas. Nesta situação usaremos um método de inversão que será descrito na próxima seção.

6.2 Inversão da transformada de Laplace

6.2.1 Método de Widder e de Gross

Sempre que possível nós usamos tabelas para inverter as TL encontradas nos cálculos [28, 29, 30]. Quando a análise numérica foi necessária, nós empregamos uma versão truncada da fórmula de inversão de Widder [13]. Nesta fórmula, a primitiva de $f(t)$ é obtida da sua TL $f^*(s)$ através do algoritmo:

$$f_k^W(t) = \frac{(-1)^k}{k!}\left(\frac{k}{t}\right)^{k+1} f^{*(k)}\left(\frac{k}{t}\right) \tag{6.9}$$

no limite $k \to \infty$. O superescrito em $f^*(s)$ indica que estamos tomando a k-ésima derivada.

A idéia que levou à fórmula (6.9) é devida a E. L. Post (1930) e suas origens encontram-se numa carta de Stieltjes a Hermite em 29 de agosto de 1893 [13]. A abordagem teórica encontrada em Widder é mostrada no apêndice A.

Pode-se obter uma forma fórmula alternativa de inversão fazendo-se uso de uma suges-

tão do Prof. Gross em seu livro "*Mathematical Structure of the Theory of Viscoelasticity, Hermann Éditeurs, Paris (1953)*" dada por:

$$f_k^G(t) = \frac{k}{k+1}\frac{(-1)^{k+1}}{k!}\frac{k^{k+1}}{t^{k+2}}f^{*(k+1)}\left(\frac{k}{t}\right) \tag{6.10}$$

O procedimento para encontrar a fórmula (6.10) também está mostrada no apêndice A.

6.2.2 Inversões Widder e Gross truncadas: teste e comparação

Para testar as fórmulas (6.9) e (6.10), usaremos as funções $f^*(s) = 1/s^2$, $f^*(s) = 1/\sqrt{s}$, $f^*(s) = e^{-\sqrt{s}}$ e $f^*(s) = 1/(1+s^{3/4})$. As inversas das três primeiras são t, $1/\sqrt{\pi t}$ e $e^{-1/(4t)}/2\sqrt{\pi t^3}$, respectivamente e a última não possui inversa exata.

A inversa de $f^*(s) = 1/s^2$ é t. Pela primeira fórmula, obtemos $f_k(t) = \frac{k+1}{k}t$ e pela segunda, $f_k(t) = \frac{k+2}{k+1}t$. Podemos dizer que os métodos dão resultados próximos. As outras três foram invertidas numericamente e os resultados estão mostrados nas figuras 6-1, 6-2 e 6-3.

Em geral, a inversão de Widder é mais rápida que a de Gross. Na figura 6-1 vemos que a transformada inversa, $f(t)$, converge para $k = 10$ usando o método de Widder enquanto que usando o de Gross converge para $k = 20$; na figura 6-2 o método de Widder converge para $k = 20$ e o de Gross para $k = 70$. Por ser mais rápido, usaremos o método de Widder neste trabalho, embora, pela sua simplicidade, o método de Gross seja atrativo.

Os testes práticos mostraram que em muitos casos, para valores relativamente baixos de k, os gráficos para $f_k(t)$ e de $f_{k+1}(t)$ coincidem como, por exemplo, na figura 6-3, para

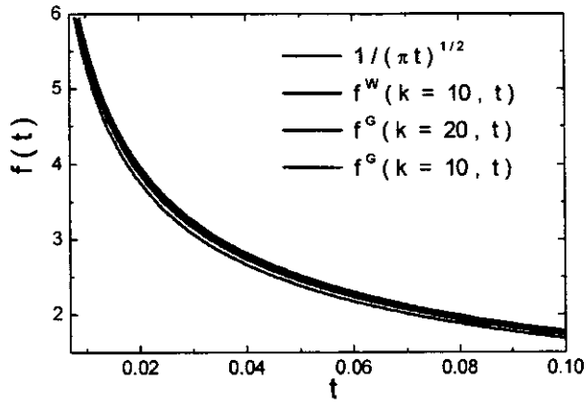

Figura 6-1: Inversas de Laplace aproximadas para a função $1/\sqrt{s}$ usando a fórmula de Widder com $k = 10$, a fórmula de Gross para com $k = 10$ e $k = 20$ e a primitiva exata. O método de Widder converge mais rápido que o de Gross.

$f^W_{k=4}(t)$ e$f^W_{k=5}(t)$. Quando isto ocorre, consideramos que uma boa aproximação foi obtida.

Para estes cálculos, usamos o *software Maple.*

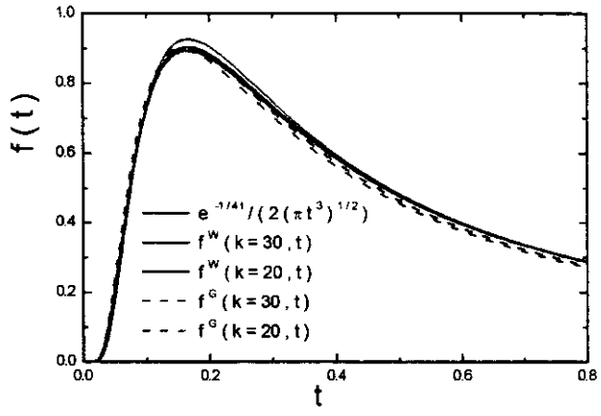

Figura 6-2: Inversas de Laplace aproximadas para a função $\exp(-\sqrt{s})$ usando a fórmula de Widder com $k = 10$, Gross com $k = 10$ e $k = 20$ e a primitiva exata. O método de Widder converge mais rápido que o de Gross.

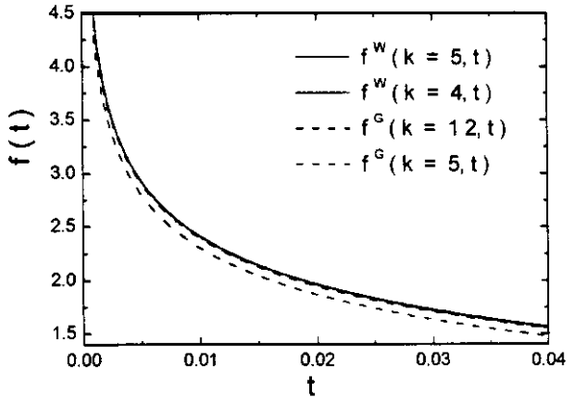

Figura 6-3: Inversas de Laplace para a função $1/(1+s^{3/4})$ usando a fórmula de Widder com $k = 4$ e $k = 5$ e a de Gross para $k = 5$ e $k = 12$.

Capítulo 7

Condutividade Dependente do Tempo

Neste capítulo, abordamos o caso em que o campo elétrico das cargas móveis pode ser desprezado. A grandeza física que obteremos é a condutividade em meios desordenados. Como adiatamos no capítulo 4, as funções muito dispersivas fornecerão condutividade decrescente no tempo até se anular para $t \to \infty$. Já as funções dispersivas fornecerão uma condutividade tendendo a uma constante nesse limite. Com isso, inferimos que as funções dispersivas tendem a um comportamento não-dispersivo. Isso será confirmado no próximo capítulo que trata de problemas de carga espacial.

7.1 Resposta dielétrica

Como vimos no capítulo 4, a resposta atrasada para a densidade de corrente de um dielétrico perfeito (isto é, sem condutividade) é dada por:

$$i_d(t) = C \int_{-\infty}^{t} \Psi(t-\tau) \frac{dE(\tau)}{d\tau} d\tau. \tag{7.1}$$

onde C é uma constante com dimensão de condutividade x tempo.

Pela equação (7.1), a densidade de corrente depende dos efeitos superpostos de todas as variações anteriores do campo elétrico $E(t)$. A função geradora $\Psi(t)$ será chamada de função resposta dielétrica - FRD - quando se referir a uma resposta dielétrica. Mas já sabemos que ela também pode gerar uma resposta condutiva em meios desordenados desempenhando o papel de uma HTDF. A partir da HTDF proprocionada pela FRD, obteremos uma função resposta condutiva - FRC.

7.2 Resposta condutiva

Se considerarmos a densidade de carga espacial móvel em um sistema compensado, isto é, permanentemente neutro, a equação (2.1) torna-se:

$$i_c(t) = A \int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\tau)E(\tau)d\tau \tag{7.2}$$

onde A é uma constante com dimensão de condutividade x tempo. Se o transporte ocorre em um material ordenado, $\varphi(t)$ é o produto de uma frequência por uma função delta, e a equação (7.2) torna-se:

$$i_c(t) = A\Omega E(t) \tag{7.3}$$

com o produto $A\Omega$ definindo a condutividade σ, independente do tempo. Para transporte por saltos, σ é [33]:

$$\sigma = en\Omega d \tag{7.4}$$

onde e é a carga eletrônica, n é a densidade de carga móvel e d é a distância média de saltos

em um campo elétrico unitário.

Para uma dada HTDF, $\Psi(t)$, a função $\varphi(t)$ é conhecida invertendo-se a equação (3.7). Aplicando-se a equação (7.2), obtemos a resposta condutiva para a corrente.

Se quisermos obter uma relação teórica entre a HTDF e a função resposta condutiva, vamos considerar as equações (7.2) e (7.1). Primeiro, notamos que essas equações se relacionam ao campo elétrico de maneiras diferentes. Para que as duas respostas possam ser comparadas diretamente, vamos reescrever $i_c(t)$ como:

$$i_c(t) = A\int_{-\infty}^{t} F(t-t')\frac{dE(t')}{dt'}dt' \tag{7.5}$$

e encontrar $F(t)$ em relação a $\varphi(t)$. Para isso, vamos igualar as TL de (7.2) e (7.5):

$$\varphi^*(t)E^*(t) = sF^*(t)E^*(t) \tag{7.6}$$

Portanto, obtemos:

$$F^*(s) = \frac{\varphi^*(s)}{s} \tag{7.7}$$

Para analisar esse resultado, sabemos que vale

$$\left(\frac{dF(t)}{dt}\right)^* = sF^*(s) - F(0) \tag{7.8}$$

da qual usando a equação (7.7), temos:

$$\left(\frac{dF(t)}{dt}\right)^* = \varphi^*(s) - F(0) \tag{7.9}$$

Invertendo, temos:

$$\frac{dF(t)}{dt} = \varphi(t) - F(0)\delta(t) \tag{7.10}$$

Nesta equação vemos que $\varphi(t)$ sempre incorpora uma função delta. De fato, usando equação (3.7) e encontrando o limite de $s\varphi^*(s)$ para $s \to \infty$, nós obtemos:

$$\varphi(0) = \lim_{s\to\infty} s\varphi^*(s) = \lim_{s\to\infty} s\frac{s\Psi^*(s)}{1-\Psi^*(s)} = s\Psi(0) \to \infty, \tag{7.11}$$

pois o limite de $s\Psi^*(s)$ para $s \to \infty$ é $\Psi(0)$, que é finito para $\Psi(t)$ bem comportada; adicionalmente, $\lim_{s\to\infty} \Psi^*(s) \to 0$. Pode-se mostrar que $F(0) = \Psi(0)$ e, então, a equação (7.10) significa que a derivada no tempo de $F(t)$ é igual à parte regular de $\varphi(t)$.

Retornando à equação (7.7) e escrevendo $F^*(s)$ em termos de $\Psi^*(s)$ usando equação (3.7), temos:

$$F^*(s) = \frac{\Psi^*(s)}{1-\Psi^*(s)} \tag{7.12}$$

$F(t)$ será chamada de função resposta condutiva - FRC - ou, também, condutividade a menos do fator constante A, na equação (7.5).

É conveniente, também, separar de $F(t)$, a parte contendo a condutividade final, σ, para os processos condutivos. A TL da função resultante, $F_t^*(s)$, é:

$$F_t^*(s) = \frac{\Psi^*(s)}{1-\Psi^*(s)} - \frac{\sigma}{s} \tag{7.13a}$$

com $\sigma = \Psi^*(0)/(1-\Psi^*(0))$. A figura 7-1 ilustra as contribuições de $F(t)$, $F_t(t)$ e σ para um campo elétrico unitário aplicado em $t = 0$ e para um tempo longo, seguido de um curto circuito em t_0. Na equação (7.5) aparecerão duas funções delta na derivada do campo:

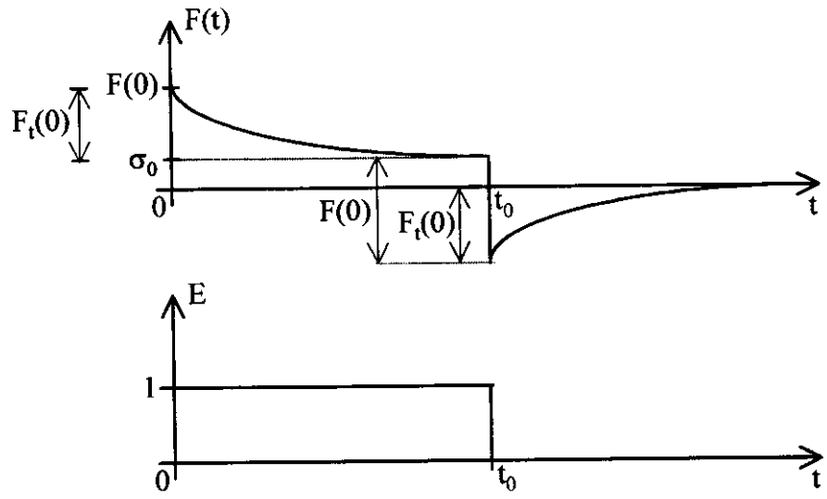

Figura 7-1: Esquema da corrente de condução (acima) após a aplicação de um campo elétrico unitário (abaixo) em $t = 0$ e sua descontinuidade depois um tempo longo t_0, de acordo com o PS. Note a corrente de retorno que aparece em t_0.

uma, positiva, para $t = 0$ e outra, negativa, para $t = t_0$ devido aos dois degraus no campo elétrico (figura 7-1). Portanto, além da corrente decrescente inicial, uma corrente de retorno aparece para $t \geq t_0$, como no caso dielétrico. Para t_0 suficientemente grande, a corrente de retorno é $F_t(t - t_0)$. Observa-se que a superposição de um mecanismo de condução independente da resposta dielétrica pura, equação (7.1), torna difícil distinguir entre uma FRD com condutividade e uma FRC.

Uma comparação direta entre FRD e FRC derivadas de uma mesma HTDF através da equação (7.12) não parece realista já que não se espera que os parâmetros que as determinam sejam os mesmos (movimento localizado e não localizado, respectivamente). Em particular, esperamos que a corrente de retorno na figura 7-1 seja de duração curta quando comparada com a dielétrica e, portanto, o mesmo deve ser verdade para a corrente de absorção correspondente.

Na análise que segue, faremos uso continuado dos resultados do capitulo 4.

7.3 Resultados

7.3.1 Sistema com duas freqüências de salto

Como uma introdução, vamos estudar a HTDF com duas freqüências de salto derivada da equação (2.11):

$$\Psi(t) = b\Omega_1 e^{-\Omega_1 t} + (1-b)\Omega_2 e^{-\Omega_2 t} \tag{7.14}$$

Como uma HTDF, a função acima gera uma FRC, $F(t)$, obtida invertendo-se a equação 7.12 e que é dada por:

$$F(t) = \frac{b(1-b)(\Omega_1+\Omega_2)^2}{\Omega_1(1-b)+b\Omega_2} e^{-[\Omega_1(1-b)+\Omega_2 b]t} + \frac{\Omega_1\Omega_2}{\Omega_1(1-b)+b\Omega_2} \tag{7.15}$$

É interessante analisar este resultado. Se nós associarmos a dois resistores R_1 e R_2 os valores $1/\Omega_1$ e $1/\Omega_2$, respectivamente, a condutância em $t = 0$, $R^{-1}(0)$, é dada pela soma ponderada de dois resistores em paralelo:

$$R^{-1}(0) = \frac{b}{R_1} + \frac{1-b}{R_2} \propto b\Omega_1 + (1-b)\Omega_2 \tag{7.16}$$

como pode ser verificado da equação (7.15). Por outro lado, para $t \to \infty$, a resistência $R(\infty)$ resulta da combinação ponderada de resistores em série:

$$R(\infty) = bR_1 + (1-b)R_2 \propto \frac{b}{\Omega_1} + \frac{1-b}{\Omega_2} \tag{7.17}$$

As combinações resultantes em $R(0)$ e $R(\infty)$ são mostradas na figura 7-2. Nós, então vemos que se R_2 é muito maior que R_1 e $b \approx 1/2$, os caminhos mais rápidos prevalecem

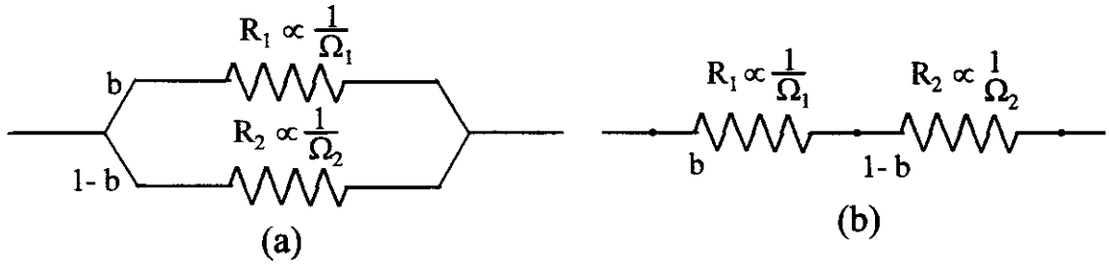

Figura 7-2: (a) Combinação ponderada de resistores em paralelo, dando a condutância inicial. (b) Combinação ponderada de resistores em série dando a condutividade dc.

para tempos curtos ($R^{-1}(0) \approx 1/2R_1$) enquanto os mais atrasados prevalecem para tempos longos ($R(\infty) = R_2/2$).

7.3.2 FRC muito dispersivas - SM, CC e HN

A análise a seguir será mais detalhada do que a da seção 4.3.4.

Quando o comportamento assintótico é hiperbólico, $s\Psi^*(s)$ para $s \longrightarrow 0$ é expresso como:

$$\lim_{s\to 0} s\Psi^*(s) \simeq s(1-(s/\Omega_0)^m), \quad \text{para} \quad 0 \leq m \leq 1 \tag{7.18}$$

a partir da qual se deriva o seguinte comportamento temporal [7, 31]

$$\Psi(t)_{t\to\infty} \simeq -\frac{\Omega_0(\Omega_0 t)^{-(1+m)}}{\Gamma(-m)} \tag{7.19}$$

onde $\Gamma(-m)$ é a função gama com argumento negativo a qual obedece a [28]

$$\Gamma(-m)\Gamma(m) = -\frac{\pi}{m\sin\pi m} \tag{7.20}$$

Para obter a equação (7.19), usamos a regra de Heaviside [31].

Para a FRC, o comportamento assintótico é prontamente obtido a partir das equações (7.12) e (7.18)

$$\lim_{s\to 0} sF^*(s) = \lim_{s\to 0} \frac{s\Psi^*(s)}{1-\Psi^*(s)} = \frac{s(1-(s/\Omega_0)^m)}{(s/\Omega_0)^m} = s((s/\Omega_0)^{-m}-1). \tag{7.21}$$

De acordo com a regra Heaviside [31], isto fornece:

$$F_{t\to\infty}(t) \simeq \frac{\Omega_0(\Omega_0 t)^{-(1-m)}}{\Gamma(m)}. \tag{7.22}$$

Para o caso SM o expoente m é 0.5 e a equação (7.19) resulta na equação (4.44e). A equação (7.22) com $m = 0.5$ é a condutividade para o caso SM.

A FRC para a função muito dispersiva de CC dá:

$$F_{CC}(t) = \frac{\Omega_0(t')^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \tag{7.23}$$

com $t' = \Omega_0 t$, que é a equação (7.22) com $m = 1-\alpha$. Esta expressão é conhecida como lei de Curie-von Schweidler [?].

Para a função de Havriliak-Negami obtém-se os comportamentos extremos:

$$F_{HN}(t) \simeq \frac{\Omega_0(t')^{-(1-\beta(1-\alpha))}}{\Gamma\left(\beta(1-\alpha)\right)} \qquad \text{para } t \to 0 \tag{7.24}$$

e

$$F_{HN}(t) \simeq \frac{\Omega_0(t')^{-\alpha}}{\beta\Gamma(1-\alpha)} \qquad \text{para } t \to \infty \tag{7.25}$$

Obtivemos as primitivas de $F_{HN}(t)$ pelo método truncado de Widder com k menor que 8 para $\alpha = 0.1$, 0.3 e 0.7 e, em cada caso, $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9. Estas primitivas são mostradas na figura 7-3, respectivamente, em gráficos log-log. Vê-se que o comportamento assintótico, equação (7.25), já foi atingido para tempos pequenos com $\alpha \geq 0.3$, enquanto o comportamento inicial, equação (7.24), só se manifesta para $\alpha \approx 0.1$.

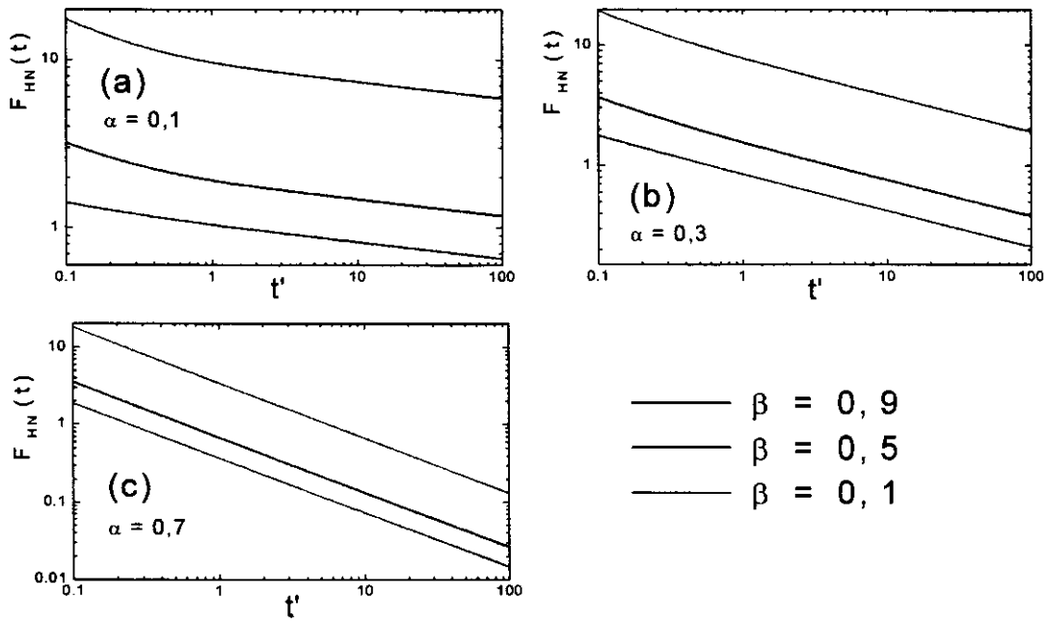

Figura 7-3: $\log F_{HN}$ x $\log t'$ para (a) $\alpha = 0.1$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9; (b) $\alpha = 0,3$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9 e (c) $\alpha = 0.7$ com $\beta = 0.1, 0.5$ e 0.9.

7.3.3 FRC dispersivas - Dyre e DC

Dyre

Usando a equação (7.12) encontramos a TL da função resposta condutiva de Dyre, agora na variável reduzida $s' = s/\Omega_{\min}$:

$$F^*_{Dyre}(s) = \frac{\ln \lambda}{\ln(1+s')} - 1 \tag{7.26}$$

em que $\lambda = \Omega_{\max}/\Omega_{\min}$. Encontra-se facilmente que a condutividade final é $\ln \lambda$ (ou melhor $\Omega_{\min} \ln \lambda$).

A figura 7-4 mostra $\log(F_{tDyre})$ como uma função de t' para $\lambda = 100$, 1000 e 10000. Neste caso, $\Psi_{Dyre}(t)$ também é mostrada para comparação. O processo dielétrico é mais lento que o condutivo.

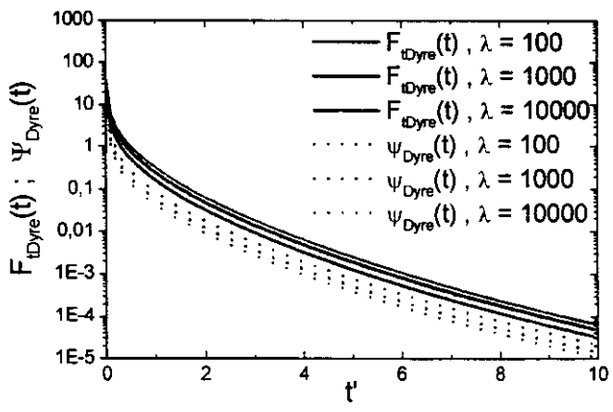

Figura 7-4: $\log F_{tDyre}(t)$ x t' e $\log \Psi_{Dyre}(t)$ x t' para $\lambda = 100$, 1000 e 10000.

Davidson-Cole

A FRC de DC é:

$$F^*_{DC}(s) = \frac{1}{(1+s')^\beta - 1} \tag{7.27}$$

que possui uma condutividade não nula, $1/\beta$ (a real é Ω_0/β). Pela equação (7.13a) nós obtemos a componente que decai, $F^*_{tDC}(s)$. Para tempos pequenos, $F_{tDC}(t)$ se comporta como:

$$F_{tDC}(t) \simeq \frac{\Omega_0 (t')^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} \tag{7.28}$$

que é próximo do resultado exato para a FRD, $\Psi_{DC}(t)$ que é:

$$\Psi_{DC}(t) \simeq \frac{\Omega_0 (t')^{\beta-1} e^{-t'}}{\Gamma(\beta)} \tag{7.29}$$

A figura 7-5 mostra o gráfico de $\log F_{tDC}$ como função de t depois da inversão pelo método de Widder para $\beta = 0.1$, 0.5, 0.9. Um decaimento tipo exponencial, independente do valor de β, é observado para longos tempos.

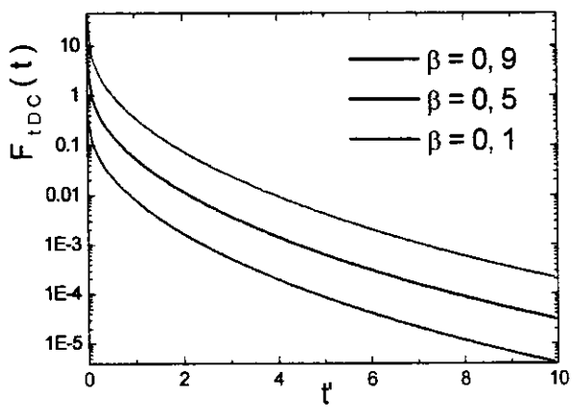

Figura 7-5: $\log F_{tDC}(t)$ x t' para $\beta = 0.1$. 0.5 e 0.9.

Kohlrausch-Williams-Watts

A FRC com $s' = s/\Omega_0$ é:

$$F^*_{KWW}(s) = \frac{\sqrt{\pi/2s'}e^{1/4s'}Erfc(1/2\sqrt{s'})}{1 - \sqrt{\pi/4s'}e^{1/4s'}Erfc(1/2\sqrt{s'})} \tag{7.30}$$

onde $Erfc(z)$ é a função erro complementar [28]. A condutividade é 1/2 (a verdadeira é $\Omega_0/2$) e a parte de $F_{KWW}(t)$ que decai, $F_{tKWW}(t)$, é então obtida. A figura 7-6 mostra o gráfico de $\log F_{KWW}$ em função de $\sqrt{t'}$ obtido pelo método de Widder com $k = 6$ e 8. Para $t' \simeq 100$ ocorre uma instabilidade. De qualquer forma, um comportamento tipo $e^{-\sqrt{t'}}$ ocorre para tempos longos.

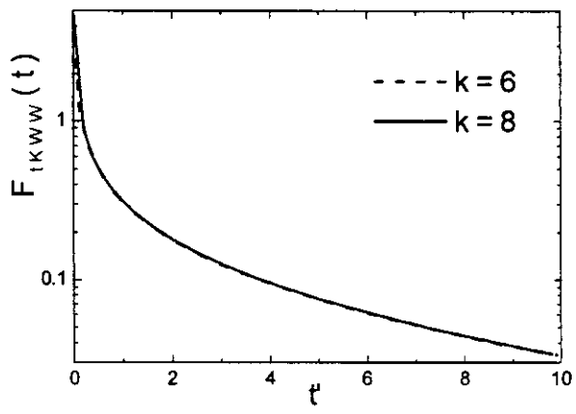

Figura 7-6: $\log F_{tKWW}(t)$ x $\sqrt{t'}$para $k = 6$ e 8.

7.4 Conclusões

A tabela a seguir resume os resultados desse capítulo:

Função dielétrica	Codutividade para $t \to \infty$	Espectro de freqüências	Classificação
Modelo de duas freqüências de salto	$\dfrac{\Omega_1\Omega_2}{b\Omega_2 + (1-b)\Omega_1}$	Possui freqüência mínima	dispersivas
Davidson-Cole	Ω_0 / β		
Kohlrausch-Williams-Watts	$\Omega_0 / 2$		
Dyre	$\Omega_{min} \ln(\lambda)$		
Cole-Cole	0	Não possui freqüência mínima	Muito dispersivas
Havriliak-Negami	0		
Scher-Montroll	0		

Capítulo 8

Processos Usuais para Estudo da Condução Elétrica com Carga Espacial

No capítulo anterior fizemos o estudo do processo puro de condução no meio desordenado, isto é, em processos em que não havia formação de carga espacial. Neste capítulo, situações específicas em que a presença de carga espacial é fundamental serão consideradas.

Dentre as técnicas de estudo das propriedades elétricas e processos de transporte em isolantes, são usuais a do decaimento do potencial de superfície em amostras carregadas por descarga corona [32] e o da subida do potencial em amostras carregadas por corrente constante [35] - [36].

Nas próximas seções, as soluções para o caso não-dispersivo serão apresentadas e a metodologia do capítulo anterior continuará sendo usada por se obter as soluções dispersivas.

Confirmaremos que as funções que classificamos como dispersivas tendem a um com-

portamento não-dispersivo enquanto as muito dispersivas dele se afastam radicalmente.

8.1 Amostras carregadas por descarga corona

Nessa experiência, a amostra é carregada em uma de suas faces por um pulso de descarga corona, enquanto a outra é mantida aterrada, como esquematizado na figura 8-1 (continuaremos a lidar com os problemas em simetria planar).

Pode-se demonstrar [37] para o caso não-dispersivo que se uma distribuição de cargas é do tipo caixa (uniforme no espaço) num dado tempo, ela continua como caixa. De fato, se ela é caixa no tempo t,

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -\mu\rho(x,t)\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = -\frac{\mu\rho^2(x,t)}{\varepsilon} \tag{8.1}$$

e $\rho(x,t)$ variará como

$$\rho(x,t) = \frac{\rho_0}{1+\frac{\mu\rho_0 t}{\varepsilon}} \tag{8.2}$$

sendo $\rho_0 = \rho(0)$.

No caso da corona, podemos dizer que a camada de cargas depositada no pulso é tal que $\rho(0) \to \infty$ e $\rho(x,t)$ deve ser

$$\rho(x,t) = \frac{\varepsilon}{\mu t}. \tag{8.3}$$

Como o campo elétrico na frente da distribuição é constante e igual a σ_0/ε, sendo σ_0 a densidade de carga depositada, a distribuição de cargas se estende até

$$y(t) = \frac{\mu\sigma_0}{\varepsilon}t \tag{8.4}$$

em que $y(t)$ é chamada de frente de carga. A figura 8-1 ilustra a frente de cargas num tempo t.

O tempo de trânsito dos portadores é t_τ dado por:

$$t_\tau = \frac{\varepsilon \ell}{\mu \sigma_0} = \frac{\ell}{\mu E_0} \tag{8.5}$$

sendo ℓ a espessura da amostra.

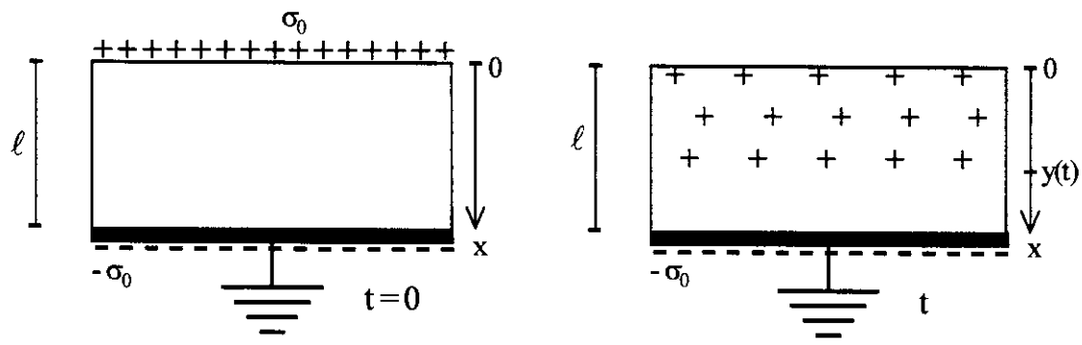

Figura 8-1: Amostra (de espessura ℓ, aterrada e carregada por um pulso de cargas) em dois instantes: $t = 0$ e t. $y(t)$ é a posição da frente de cargas.

À medida que os portadores se deslocam em direção à superfície aterrada, o potencial da superfície cai. Ele é

$$V(t) = \int_0^\ell E(x,t)dx. \tag{8.6}$$

Pode-se verificar que o campo elétrico, $E_{ND}(x,t)$, é dado por:

$$E_{ND}(x,t) = \begin{cases} \frac{\sigma_0}{\varepsilon} = E_0 = \frac{V_0}{\ell}, & 0 \leq t \leq \frac{x\ell}{\mu V_0} \\ \frac{x}{\mu t}, & t \geq \frac{x\ell}{\mu V_0} \end{cases} \tag{8.7}$$

e, portanto, usando a equação (8.6), o potencial é dado por:

$$V_{ND}(t) = \begin{cases} V_0 - \frac{\mu}{2}\left(\frac{V_0}{\ell}\right)^2 t, & t \leq \frac{\ell^2}{\mu V_0} \\ \frac{\ell^2}{2\mu t}, & t \geq \frac{\ell^2}{\mu V_0}. \end{cases} \tag{8.8}$$

Recapitulando, a densidade de carga é dada por:

$$\rho_{ND}(x,t) = \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq \frac{x\ell}{\mu V_0} \\ \frac{\varepsilon}{\mu t}, & t \geq \frac{x\ell}{\mu V_0}. \end{cases} \tag{8.9}$$

Essas três grandezas estão ilustradas na figura 8-2.

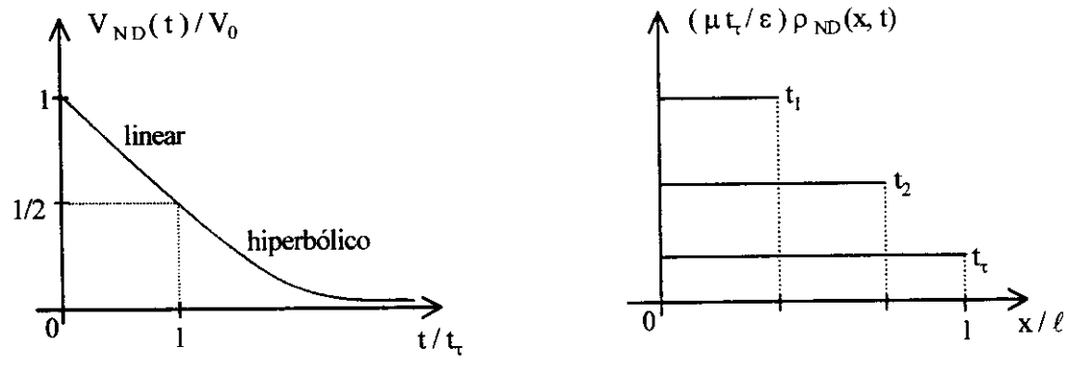

Figura 8-2: Densidade de carga espacial em função da posição e o potencial em função do tempo, para o caso não-dispersivo.

De posse da solução não-dispersiva, o próximo passo é tomar a TL. Neste ponto, deve-se prestar atenção na presença da frente de cargas.

Para o potencial temos, para qualquer t:

$$V^*(s) = \int_0^{\frac{\ell^2}{\mu V_0}} \left(V_0 - \frac{\mu}{2}\left(\frac{V_0}{\ell}\right)^2 t\right) e^{-st} dt + \int_{\frac{\ell^2}{\mu V_0}}^{\infty} \frac{\ell^2}{2\mu t} e^{-st} dt \tag{8.10}$$

o que resulta na equação (5.3):

$$V^*(s) = \frac{V_0}{s}\left(1 - e^{\frac{-s\ell^2}{\mu V_0}}\right) + \frac{\mu V_0^2}{2\ell^2 s^2}\left(1 - e^{\frac{-s\ell^2}{\mu V_0}}\left(\frac{s\ell^2}{\mu V_0} + 1\right)\right) + \frac{\ell^2}{2\mu}E_1\left(\frac{s\ell^2}{\mu V_0}\right). \tag{8.11}$$

Os dois primeiros termos da expressão acima se referem à primeira integral. O último termo, referente à parte hiperbólica do potencial não-dispersivo, contém a integral exponencial $E_1(y)$.

Para a densidade de carga espacial temos, das equações (8.9):

$$\rho^*(x,s) = \int_0^{\frac{x\ell}{\mu V_0}} oe^{-st}dt + \int_{\frac{x\ell}{\mu V_0}}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\mu t}e^{-st}dt \tag{8.12}$$

que resulta em:

$$\rho^*(x,s) = \frac{\varepsilon}{\mu}E_1\left(\frac{x\ell}{\mu V_0}s\right) \tag{8.13}$$

Para o estudo do caso dispersivo, realizamos nas equações (8.11) e (8.13), a troca de μ por $c\varphi^*(s)$, conforme o método da SF e obtemos as inversas de Laplace pelo método de Widder, capítulo 6.

8.1.1 Potencial de superfície

Para algumas funções $\varphi^*(s)$, ocorre dos dois primeiros termo da equação (8.11) possuírem inversas exatas. Invertemo-os exatamente e aplicamos o método de Widder truncado apenas ao último termo, o da integral exponencial. Porém, os resultados apresentaram um pequeno salto no tempo de trânsito devido à imprecisão do método aplicado à inversão da exponencial integral. Como sugerido pela profa. Dra. Mariangela T. Figueiredo, experimen-

tamos fazer a inversão por Widder truncado a toda equação (8.11) e os erros numéricos se cancelaram, obtendo-se bons resultados.

Voltando à equação (8.11) e realizando a SF, em geral, é possível apresentar os resultados em termos de duas constantes. A primeira é K dada por:

$$K = \frac{c\Omega_0 E_0}{\ell} = \frac{1}{t_\tau} \tag{8.14}$$

que tem dimensão de inverso do tempo e Ω_0 é a freqüência característica da função $\varphi^*(s)$. A outra constante, A, é dada por

$$A = \frac{cE_0}{\ell} = \frac{K}{\Omega_0} = \frac{\frac{1}{\Omega_0}}{t_\tau} \tag{8.15}$$

O parâmetro $t_\tau = 1/K$ fixa a escala de tempo como sendo aquela do tempo de trânsito do processo ND. O outro parâmetro, A, relaciona o tempo de salto crítico da distribuição, $1/\Omega_0$, com o tempo de trânsito, t_τ. Para que os efeitos da distribuição se façam sentir integralmente no transporte, é necessário que o tempo de salto crítico seja muito menor que o tempo de trânsito, ou seja, $1/\Omega_0 \ll t_\tau$, o que dá, da equação (8.15), $A \ll 1$. Nos processos muito dispersivos as variações nas grandezas físicas já se darão, então, de forma muito lenta. Por outro lado, se $A \gg 1$, possivelmente as características dispersivas não terão ainda aparecido.

Ilustramos essas idéias com o caso SM. Na figura 8-3-a mostramos o decaimento normalizado do potencial $V_{SM}(t)/V_0$ como função do tempo normalizado, $Kt = t/t_\tau$ para três valores de A, $A = 10$, 1 e 0.1 e o comparamos com o ND. Vemos que efetivamente para $A = 0.1$ o processo já se desenrola lentamente por ocasião do tempo de trânsito apesar deste

ser igual ao do ND. Isto é, embora alguns portadores possuam freqüências altas, quase a maioria já é lenta. Para A grande, por outro lado, a dispersividade ainda não se fez sentir. No que segue, limitar-nos-emos a estudar os casos em que $A = 1$, isto é, processos em que o tempo de salto caracterísitico da distribuição, $1/\Omega_0$, é da ordem do tempo de trânsito de um processo ND dele derivado ou muito menor. Em todas as figuras incluímos o caso ND. Para os casos CC, HN e DC usamos $\alpha = 0.1$, 0.3 e $\alpha = 0.7$ e $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9; para $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, recupera-se o caso ND. Para o caso Dyre, usamos $\lambda = 100$, 1000 e 10000.

Nos resultados apresentados nas figuras 8-3 e 8-4, vemos que nos instantes iniciais o decaimento do potencial dado pela função de SM se diferencia dos demais por ser mais lento. Isto ocorre porque o SM não possui, relativamente, freqüências altas no seu espectro, como visto no capítulo 4. Já para os outros casos, as freqüências altas são importantes e o potencial apresenta um decaimento grande para tempos curtos.

Quando passamos para o comportamento ditado pelas freqüências baixas, ou seja, para tempos grandes, as respostas se diferenciam pela presença ou não de uma freqüência mínima de salto. As que não possuem freqüência mínima, SM, CC e HN, muito dispersivas, levam a um decaimento do potencial progressivamente mais lento, como mostrado na figura 8-3. Isso ocorre devido à presença de freqüências próximas de zero que atravancam o processo de transporte.

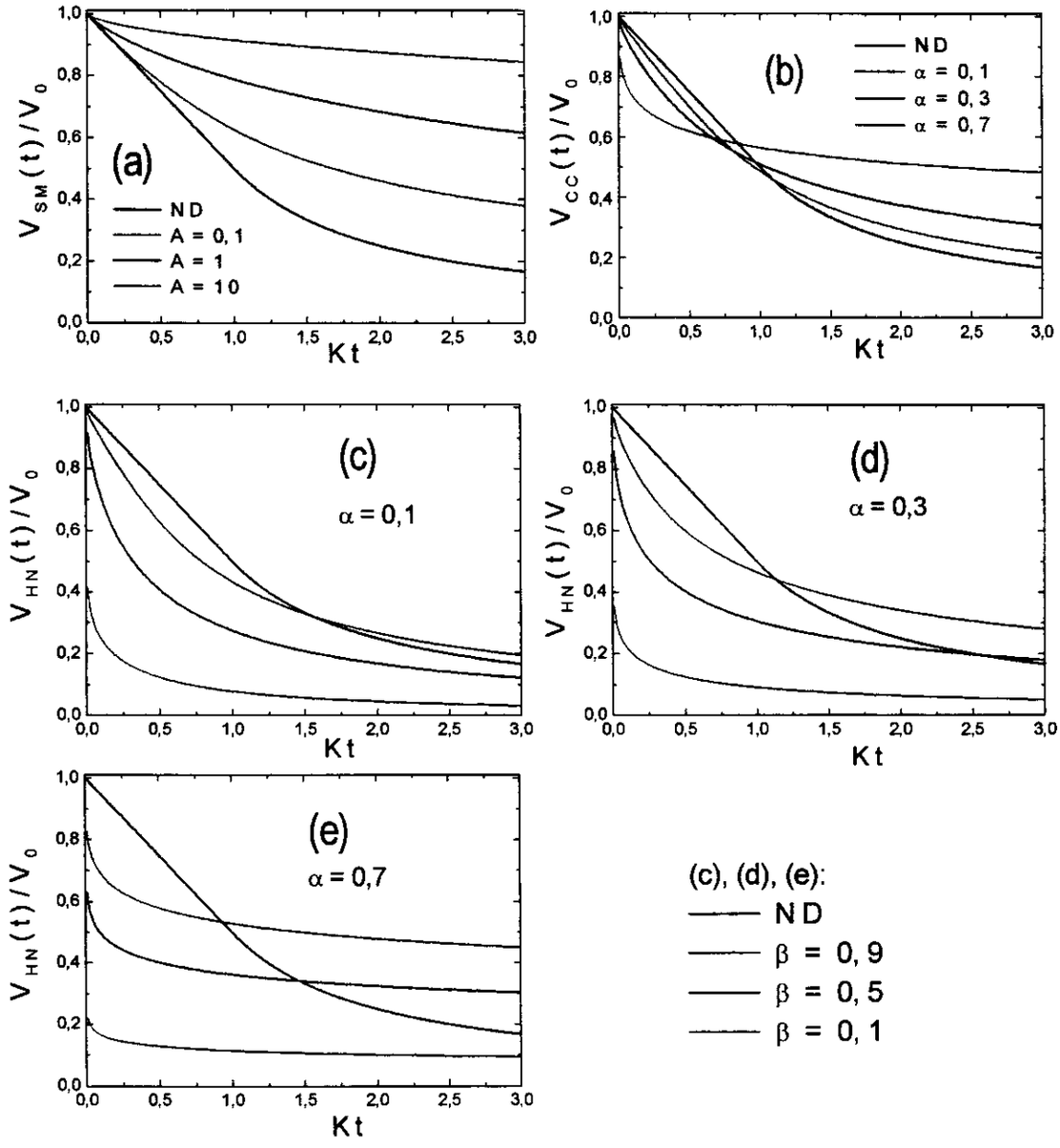

Figura 8-3: Decaimento do potencial de superfície para um sistema dispersivo que obedece à HTDF de SM (a), CC (b) e HN (c), (d) e (e). Em (a) podemos ver que quanto maior o parâmetro A, menor é a dispersão e que mesmo para tempos pequenos já há atraso dos portadores; usamos k = 4 derivadas. Em (b) as freqüências altas são importantes; para tempos longos, os portadores se atrasam porque a presença de freqüências tendendo a zero torna o processo cada vez mais lento; usamos k = 10 derivadas e vários valores do parâmetro α; Em (c), (d) e (e) vale o mesmo que para o caso CC; usamos k = 5 derivadas e vários valores de α e β.

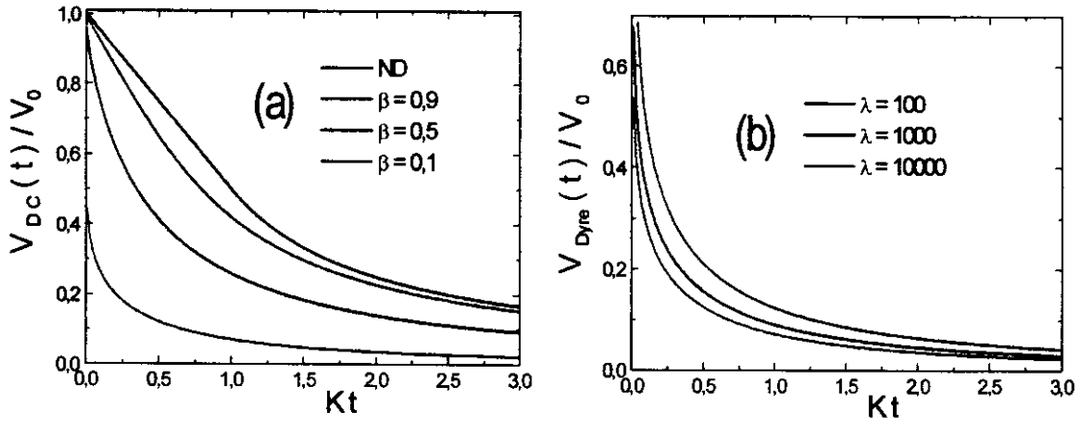

Figura 8-4: Decaimento do potencial superfície para um isolante que obedece à HTDF de DC (a) e Dyre (b). O decaimento acentuado é devido às freqüências altas que são importantes e à ausência de freqüências nulas; usamos k = 5 derivadas para o DC e k = 3 derivadas para o Dyre.

A figura 8-4 mostra as respostas DC e Dyre. Estes casos possuem freqüência mínima e o transporte tende a ficar análogo ao ND para tempos grandes.

Na figura 8-5 mostramos o comportamento assintótico do potencial para as cinco funções, obtido numericamente. Para todas as funções, $V(\infty) = 0$, mas a maneira como tendem a este limite depende do tipo de função. Os resultados parecem confirmar a inferência que fizemos de que para tempos grandes os casos dispersivos dêem resposta do tipo $1/t$, como faz o ND, porque apresentam condutividade finita para tempos longos. Porém, não foi possível obter uma expressão analítica porque as inversões dos termos dominantes da expansão assintótica tanto para o DC como para o Dyre obrigariam a usar a regra de Heaviside fora das prescrições, isto é, em termos com logaritmo o que não garante que a substituição funcione. Mas mesmo sem uma expressão analítica pelos gráficos parece que os casos DC e Dyre têm decaimentos semelhantes ao ND. Já os casos SM, CC e HN se mantêm diferentes do caso ND.

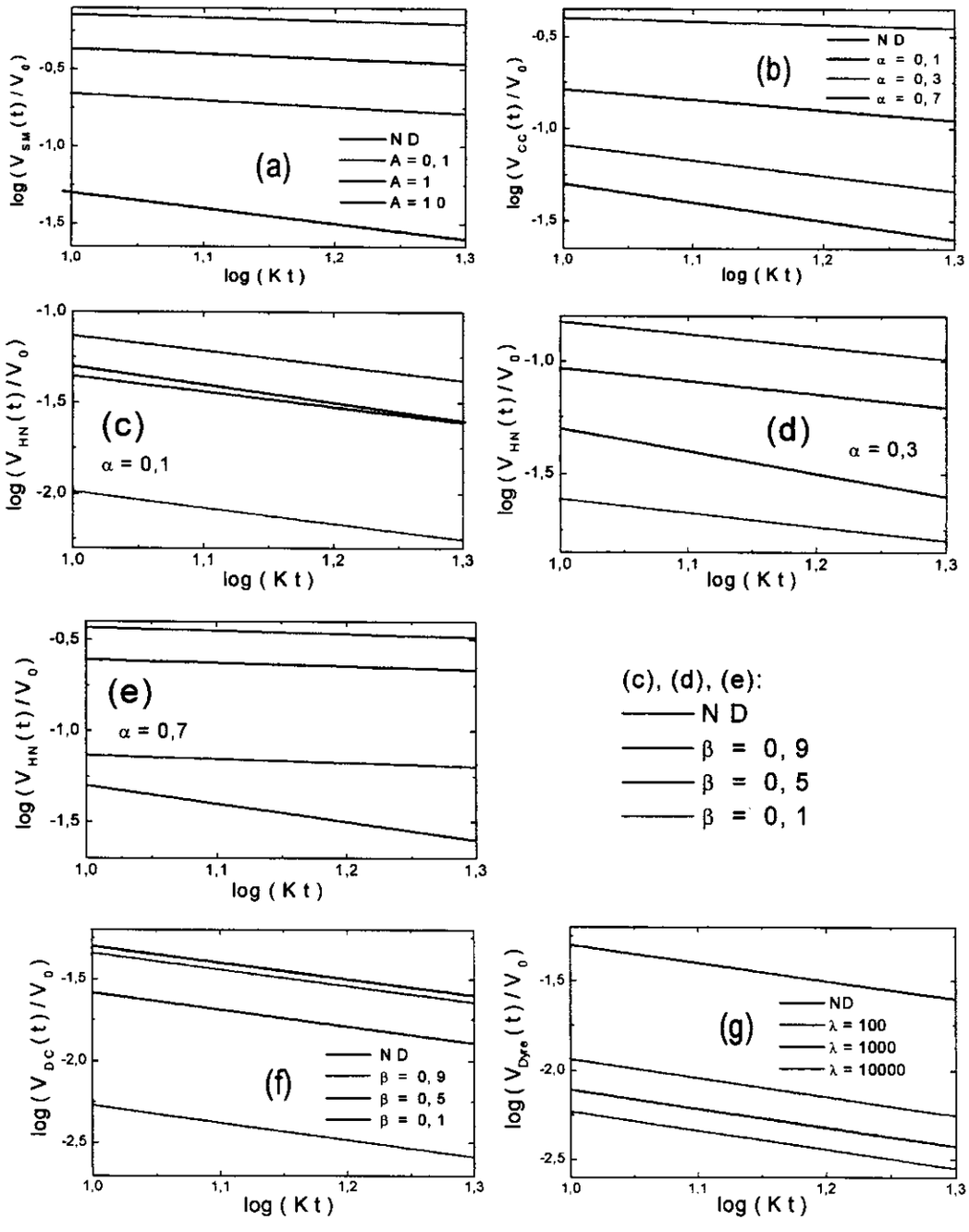

Figura 8-5: Comportamentos assintóticos do decaimento do potencial de superfície das funções de SM (a), CC (b), HN (c), (d) e (e), DC (f) e Dyre (g). Para as três primeiras funções, SM, CC e HN, a forma do decaimento é diferente do ND. Já para as duas últimas, DC e Dyre, o decaimento é similar ao caso ND.

8.1.2 Densidade de carga

A inversão da transformada de Laplace de funções como a densidade de carga é mais complicada pela presença da frente de cargas causando uma singularidade em sua posição. Isto ocorre para o caso ND e o caso SM. Na figura (8-6) mostramos a inversão numérica da equação (8.13) para o caso ND ($\varphi^*(s) = \Omega$) para ilustrar a imprecisão do método nestas situações. Mesmo para um número muito grande de derivadas (100 e 150) não se encontra uma boa aproximação. Então, para o caso SM há ressalvas para a densidade de carga obtida próximo da frente de cargas. Como a densidade de carga para as demais funções não é uma caixa, esta falha do método não traz problemas.

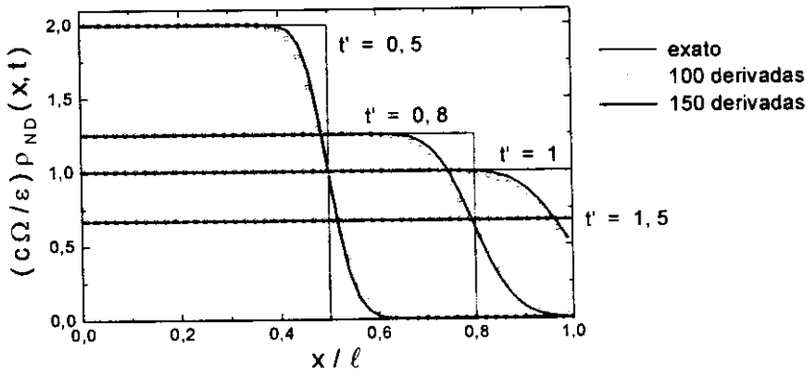

Figura 8-6: Densidade de carga do caso ND exato e obtido pelo método de Widder para vários instantes. O método é impreciso na posição da frente de cargas.

A densidade de carga para a função muito dispersiva de SM está mostrada no gráfico de cima da figura 8-7 para os instantes $t' = 0.5$, 5 e 10. No gráfico de baixo na figura 8-7, apresentamos a a densidade de carga obtida para a função de CC para $\alpha = 0.1$, 0.3 e 0.7, nos instantes $t' = 0.5$ e 10. Na figura 8-8 temos a densidade de carga para as funções de DC e Dyre para $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9 e $\lambda = 100$, 1000 e 10000.

Vê-se que para tempos pequenos, como no caso dos pulsos de carga em campo alto

(seção 2.2), há sempre portadores atrasados, além do fato de que o campo sobre eles ser cada vez menor (este é um problema de carga espacial). Isto é, portadores em idênticas situações iniciais não se movem igualmente, o que é caracterísitico da dispersão.

Na figura 8-7 para os casos SM e CC, vemos que a densidade de carga não é constante com x, em todos os tempos, como o é no caso ND. Nas figuras 8-8 para os casos DC e Dyre, vemos que para tempos curtos ($t \approx 0.5$) a densidade de carga não é constante em x mas para tempos longos ($t \approx 10$) torna-se constante. Isto também confirma o fato de que para tempos longos os casos DC e Dyre tendem ao caso ND.

Nos casos que têm tempo de trânsito zero, CC, DC e Dyre, figuras 8-7-abaixo, e 8-8 há os portadores que rapidamente chegam ao eletródio oposto.

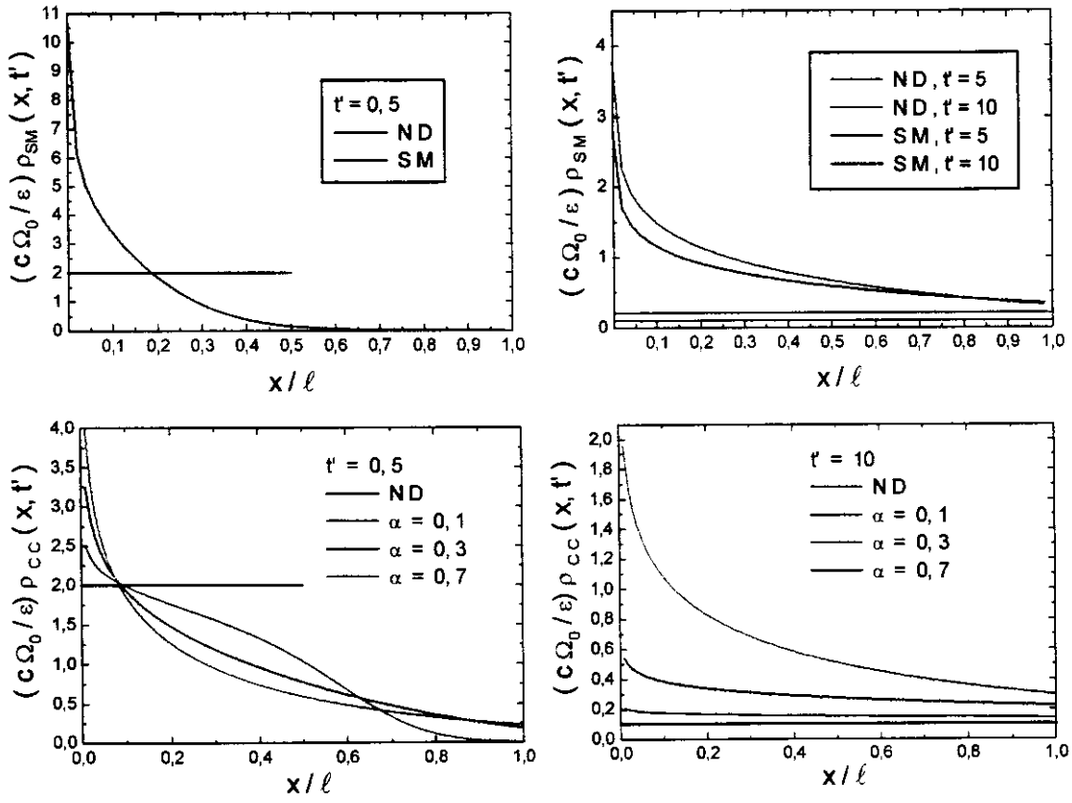

Figura 8-7: Acima, densidade de carga para a função de SM para $t' = 0.5$, 5 e 10 . No gráfico acima à esquerda vemos que a frente de cargas possui muito poucos portadores. No da direita vemos que para t' grande o comportamento é diferente do ND: ao invés de ser constante em cada ponto, a amostra vai acumulando carga. Abaixo, densidade de carga para a função de CC para $t' = 0.5$ e para $t = 5$ em que se vê que o comportamento é diferente do ND. Para o caso SM usamos k = 6 derivadas; para o caso CC com $\alpha = 0.1$ usamos k = 50 derivadas e para os outros valores de α, k = 6 derivadas.

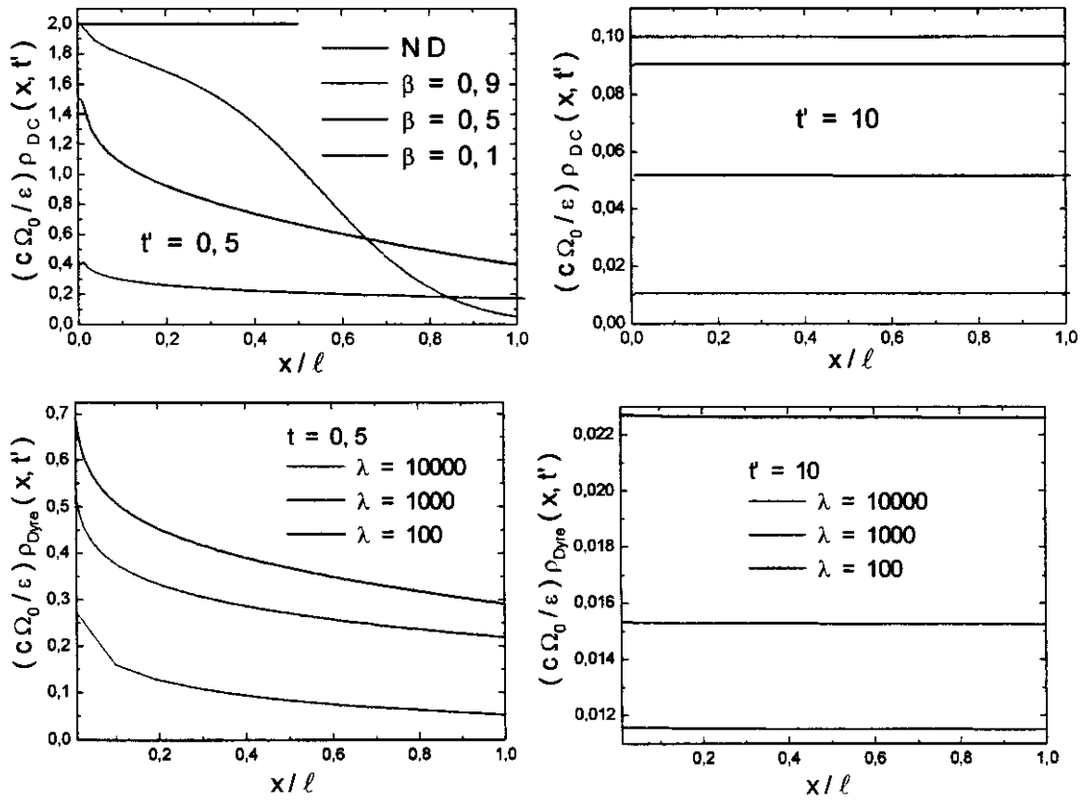

Figura 8-8: Acima, densidade de carga para a função de DC que possui uma freqüência mínima em seu espectro. O efeito da dispersão desaparece para tempos grandes como podemos ver no gráfico da direita: para t' grande o caso DC se comporta de maneira similar ao ND. Abaixo, densidade de carga para a função de Dyre. O perfil não é constante no início mas para tempos grandes tende a ficar constante como o ND. Usamos k = 10 derivadas para os dois casos.

8.2 Amostra carregada com corrente constante

Uma corrente constante pode ser fornecida, experimentalmente, pelo triodo de corona de corrente constante [36]. Este método, figura 8-9, fornece uma condição de contorno simples para o estudo do transporte de cargas: na equação da corrente total, equação (3.6), $j(t)$ é uma constante j_0:

$$j(t) = i(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = j_0. \tag{8.16}$$

A amostra recebe a corrente j_0 a partir de $t = 0$ e toda a carga prontamente penetra na amostra sem se acumular na superfície. Sendo assim, podemos dizer que o campo em $x = 0$, a superfície onde incide a corrente j_0, é zero: $E(0,t) = 0$. Como no caso anterior, haverá uma frente de cargas, y, que se move com a velocidade

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{\mu j_0 t}{\varepsilon}, \tag{8.17}$$

ou seja,

$$y(t) = \frac{\mu j_0 t^2}{2\varepsilon}. \tag{8.18}$$

As equações a serem resolvidas são a equação (8.16) e a equação (3.4) Pode-se ver que a solução destas é obtida [35] fazendo-se $\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = 0$ na equação (8.16) e então:

$$\mu \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial E^2}{\partial x} = j_0 \qquad \text{ou}$$

$$E_{ND}(x,t) = \sqrt{\frac{2 j_0 x}{\mu \varepsilon}}, \qquad 0 \leq x \leq y \tag{8.19}$$

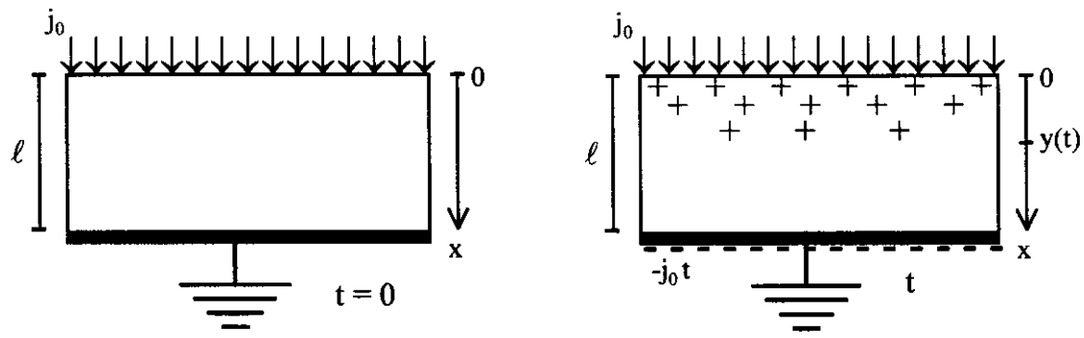

Figura 8-9: Amostra de espessura ℓ sendo carregada por uma corrente constante j_0 em dois instantes. $y(t)$ é a posição da frente de cargas.

$$E_{ND}(x,t) = \frac{j_0 t}{\varepsilon}, \qquad y \leq x \leq \ell \tag{8.20}$$

Da equação (8.19) vê-se que $\rho = \partial E/\partial x$ se mantém constante depois da frente y ter ultrapassado o ponto x que podemos escrever como:

$$\rho_{ND}(x,t) = \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq \sqrt{\frac{2\varepsilon x}{\mu j_0}} \\ \sqrt{\frac{\varepsilon j_0}{2\mu x}}, & t \geq \sqrt{\frac{2\varepsilon x}{\mu j_0}} \end{cases} \tag{8.21}$$

A solução para o potencial é:

$$V_{ND}(t) = \begin{cases} \frac{j_0 \ell t}{\varepsilon} - \frac{1}{6}\mu \left(\frac{j_0}{\varepsilon}\right)^2 t^3, & 0 \leq t \leq \sqrt{\frac{2\varepsilon \ell}{\mu j_0}} \\ \sqrt{\frac{8 j_0 \ell^3}{9\mu\varepsilon}}, & t \geq \sqrt{\frac{2\varepsilon \ell}{\mu j_0}} \end{cases} \tag{8.22}$$

Estas soluções estão esquematizadas na figura 8-10.

Tomando a TL do potencial, temos:

$$V^*(s) = \frac{j_0 \ell}{\varepsilon s^2} - \mu \left(\frac{j_0}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{s^4} \left(1 - e^{-s\sqrt{\frac{2\varepsilon\ell}{\mu j_0}}} \left(s\sqrt{\frac{2\varepsilon\ell}{\mu j_0}} + 1\right)\right) \tag{8.23}$$

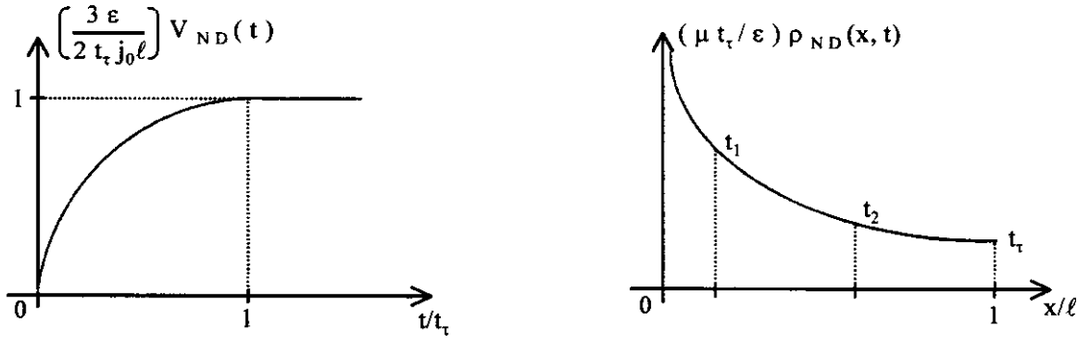

Figura 8-10: Evolução do potencial e da densidade de carga no processo de carregamento por corrente constante.

E para a densidade de carga temos:

$$\rho^*(s) = \sqrt{\frac{\varepsilon j_0}{2\mu x}}\frac{1}{s}e^{-s\sqrt{\frac{2\varepsilon x}{\mu j_0}}} \tag{8.24}$$

Como na descarga corona, aqui também, depois da SF e da redução a grandezas adimensionais, ficamos com duas constantes:K dada por:

$$K = \sqrt{\frac{c\Omega_0 j_0}{2\varepsilon\ell}} \tag{8.25}$$

que tem dimesão de inverso do tempo B dada por

$$B = \sqrt{\frac{c j_0}{2\varepsilon\ell\Omega_0}} \tag{8.26}$$

que é adimensional.

8.2.1 Potencial de superfície

Neste problema, para o processo ND pode-se achar uma expressão universal ligando

$3\varepsilon KV/(2j_0 l)$ x Kt.

Na figura 8-11-a temos o potencial para a função muito dispersiva de SM para $B = 0.1, 1$ e 10. Quanto menor a constante B, mais dispersivo é o material. Para os outros casos, escolhemos apenas $B = 1$.

Nas figuras 8-11-b a 8-11-e, temos o potencial obtido usando-se as funções muito dispersivas de CC e HN para $\alpha = 0.1$, 0.3 e 0.7 e $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9. Na figura 8-12 temos o potencial para as funções dispersivas, DC e Dyre, para $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9 e para $\lambda = 100$, 1000 e 10000.

Nas figuras 8-11 e 8-11, vemos que nos instantes iniciais, a subida do potencial para a função de SM se diferencia das demais. Isto é análogo ao caso da corona e ocorre porque as freqüências altas do caso SM não são importantes, como visto no capítulo 4.

Para tempos grandes, as respostas se diferenciam pela presença ou não da freqüência mínima de salto no eséctro de freqüências. Para as que não possuem freqüência mínima, SM, CC e HN, o potencial continua subindo, como mostrado na figura 8-11. As freqüências próximas de zero, nesses casos, faz com que a amostra acumule carga progressivamente.

Para os casos que possuem freqüência mínima, DC e Dyre, o transporte tende a ficar análogo ao ND para tempos grandes, o que é indicado pelos gráficos da figura 8-12 que tendem a se tornar constantes. Para o caso DC, o estado estacionário é dado por $\sqrt{\beta}$ e para o caso Dyre é $\sqrt{1/\ln(\lambda)}$, nas unidades reduzidas.

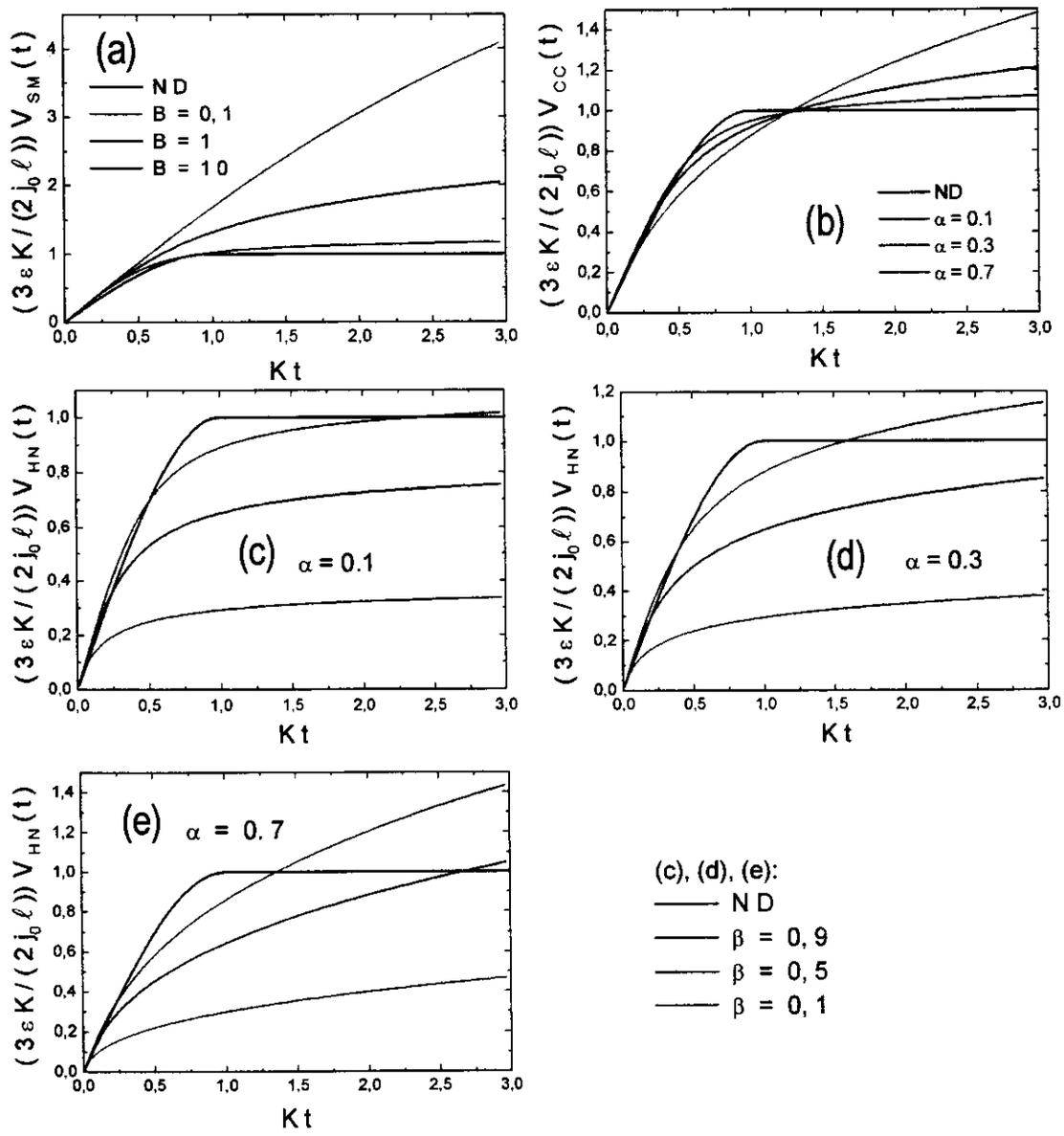

Figura 8-11: Subida do potencial de superfície para um sistema desordenado que obedece à HTDF de SM (a), CC (b) e HN (c), (d) e (e). Em (a) quanto maior for B, menor é a dispersão; usamos k = 6 derivadas. Em (b) resultados para alguns valores de α; usamos k = 10 derivadas. Em (c), (d) e (e) resultados para alguns valores de α e β; neste caso usamos k = 5 derivadas. Nestes 3 casos. o material acumula carga sem atingir o estado estacionário.

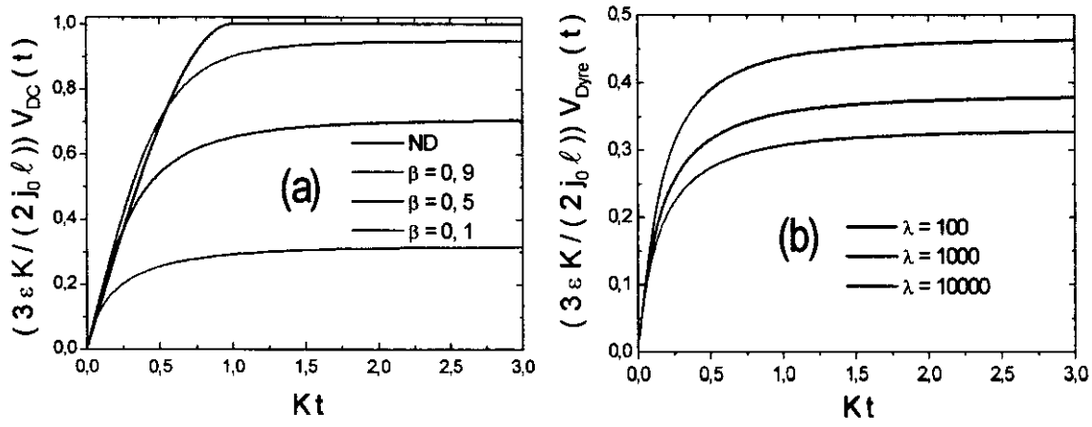

Figura 8-12: Subida do potencial de superfície para um sistema desordenado que obedece à HTDF de DC (a) e de Dyre (b). Para t grande o comportamento desses casos é similar ao ND, com o sistema atingindo o estado estacionário. Usamos k = 6 derivadas para o caso DC e k = 3 para o caso Dyre.

8.2.2 Densidade de carga

Aqui, novamente, lidamos com uma função que envolve uma singularidade (devida à presença da frente de cargas) para os casos ND e SM. Na figura 8-13 ilustramos a imprecisão do método para o caso ND ($\varphi^*(s) = \Omega$), invertendo a equação (8.24) com 100 e 150 derivadas. Da mesma forma que na corona, para o caso SM há ressalvas próximo da frente de cargas, mas para as demais funções, não.

A densidade de carga para a funções muito dispersivas de SM e de CC estão mostradas na figura 8-14 para os instantes $t' = 0.5$, 5 e 10. No caso CC usamos $\alpha = 0.1$, 0.3 e 0.7. Na figura 8-15 temos o potencial para as funções dispersivas, DC e Dyre, para $\beta = 0.1$, 0.5 e 0.9 e para $\lambda = 100$, 1000 e 10000. Novamente podemos ver que portadores em idênticas situações iniciais não se movem igualmente, o que é representado pelas curvas em preto nessas figuras.

Para os casos que têm tempo de trânsito nulo, CC, DC e Dyre, vemos que rapidamente os portadores chegam ao eletródio oposto.

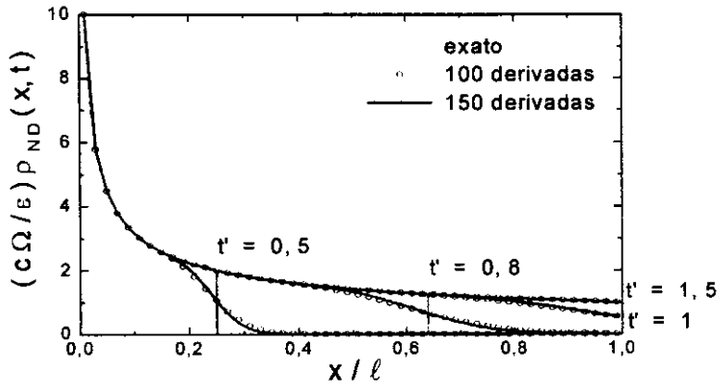

Figura 8-13: Densidade de carga do caso ND exato e obtido pelo método de Widder para vários instantes. O método é impreciso na posição da frente de cargas.

Neste processo também podemos ver que para t' grande os casos dispersivos se aproximam do caso ND. Isto é visto na medida em que a densidade de carga num dado ponto da amostra tende a se tornar constante. Nos casos muito dispersivos, a carga num dado ponto continua se acumulando para tempos grandes. No caso corona isso era percebido pelo fato da densidade de carga se tornar constante.

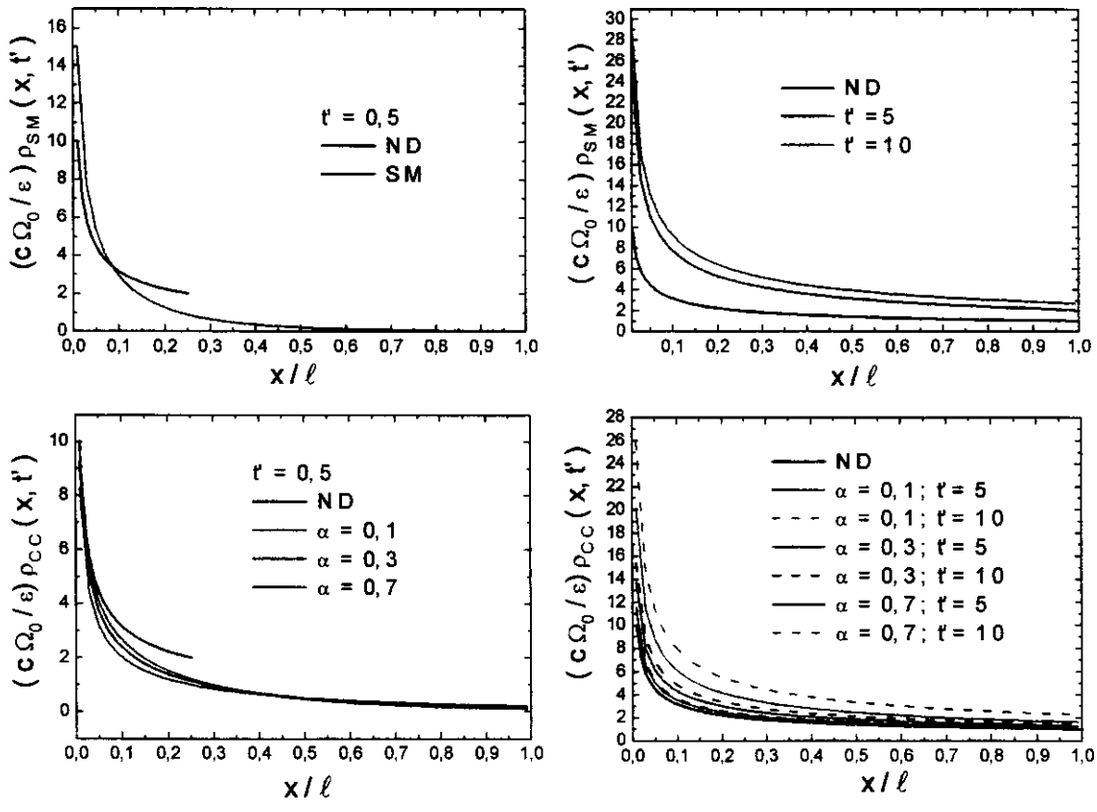

Figura 8-14: Perfil de carga para $t' = 0.5$, 5 e 10 para os casos SM, acima, e CC, abaixo. A amostra vai acumulando carga com o tempo. Usamos k = 6 derivadas para os dois casos.

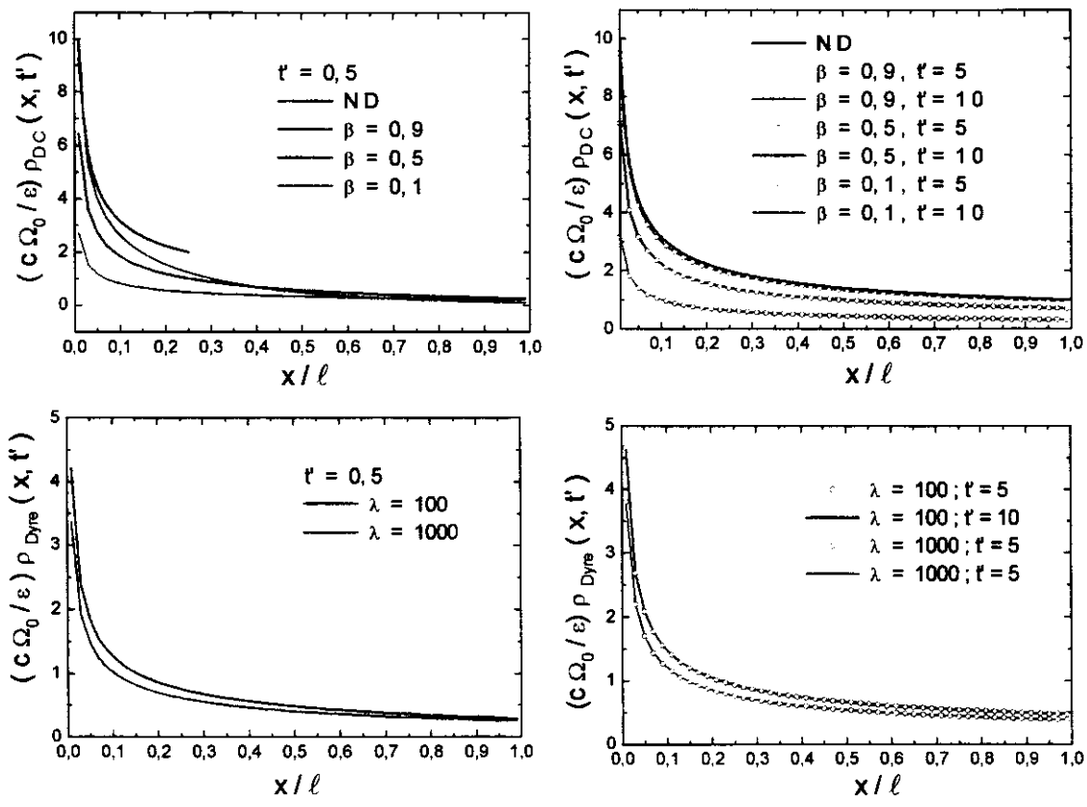

Figura 8-15: Perfil de carga para $t' = 0.5$, 5 e 10 para os casos DC, acima, para vários valores de β e Dyre, abaixo, para vários valores de λ. A densidade de carga. num dado ponto tende, a um valor contante, como é no caso ND. Usamos k = 6 derivadas para o caso DC e k = 3 derivadas para o Dyre.

8.3 Conclusões

A tabela seguinte resume os resultados deste capítulo.

<table>
<tr><th colspan="6">Comportamentos para t → ∞</th></tr>
<tr><th>Função dielétrica</th><th>Potencial; corona</th><th>Potencial; corrente constante</th><th>Densidade de carga; corona</th><th>Densidade de carga; corrente constante</th><th>Espectro de freqüências</th></tr>
<tr><td>DC</td><td rowspan="2">"paralelo" ao ND</td><td rowspan="2">atinge valor estacionário, como o ND</td><td rowspan="2">tende à distribuição caixa, decrescente no tempo, como o ND</td><td rowspan="2">tende a uma distribuição constante no tempo, como o ND</td><td rowspan="2">Possui freqüência mínima</td></tr>
<tr><td>Dyre</td></tr>
<tr><td>SM</td><td rowspan="3">difere do ND</td><td rowspan="3">não atinge valor estacionário</td><td rowspan="3">não tende à distribuição caixa</td><td rowspan="3">Sempre crescente no tempo</td><td rowspan="3">Não possui freqüência mínima</td></tr>
<tr><td>CC</td></tr>
<tr><td>HN</td></tr>
</table>

Capítulo 9

Conclusões Gerais

No estudo de respostas condutivas em meios desordenados conduzido aqui, foi utilizada a aproximação do CTRW como sugerida por Dyre o que permitiu obter soluções em problemas de carga espacial e não somente em campo alto. Duas técnicas foram necessárias: método da substituição funcional, ampliado para problemas de carga espacial, que torna possível a obtenção da solução dispersiva a partir da não-dispersiva no espaço de Laplace; método de Widder truncado para a volta para o tempo real.

Para descrever o transporte dispersivo, funções dilétricas conhecidas foram utilizadas. O estudo do espectro de freqüências das mesmas se revelou muito importante para se entender o comportamento das respostas dispersivas. Assim, se o espectro apresenta uma freqüência mínima (de corte), a resposta aproximar-se-á da resposta não-dispersiva para tempos grandes, enquanto que a presença de densidade não desprezível em freqüências altas determina o comportamento inicial. Isso ocorre tanto no caso sem carga espacial (condutividade dispersiva) como nos dois casos de carga espacial estudados: o da descarga corona e o do carregamento por corrente constante. Por exemplo, se nesta última se observar que

o potencial atinge valor estacionário, conclui-se que a função de distribuição apresenta uma freqüência mínima.

Para tornar o estudo de processos condutivos mais realista pretendemos estudar o efeito da formação de camada de depleção de portadores junto ao eletródio de mesma polaridade que a das cargas móveis [38]. Isto foi ignorado no tratamento da condutividade dispersiva do capítulo 7 mas certamente é uma questão relevante quando o eletródio é bloqueante devido à deformação causada pela camada de depleção no perfil do campo elétrico.

Apêndice A

Fórmula de inversão de Widder

Neste apêndice, apresentamos em linhas gerais a obtenção do fórmula de inversão de Widder, equação (6.9) [13] e apresentamos a demonstração da fórmula alternativa de Gross, equação (6.10).

A.1 Método de inversão de Widder

Uma função pode ser representada por uma série de potências, a série de Taylor:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \tag{A.1}$$

A "versão" contínua é:

$$f(x) = \int_0^{\infty} a(t) x^t dt \tag{A.2}$$

As equações acima podem ser consideradas a forma discreta e a contínua da integral

de Stieltjes:

$$f(x) = \int_0^\infty x^t d\alpha(t) \tag{A.3}$$

Fazendo uma mudança de variável, temos a integral de Laplace-Stieltjes:

$$f(e^{-s}) = f^*(s) = \int_0^\infty e^{-st} d\alpha(t) \tag{A.4}$$

Se $\alpha(t)$ é a integral de uma função contínua, $f(t)$, temos:

$$f^*(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt \ , \tag{A.5}$$

que é a TL.

Se os coeficientes a_n da equação (A.1) são determinados por:

$$a_k = \frac{f^{(k)}(0)}{k!}, \tag{A.6}$$

por analogia, poder-se-ia esperar uma fórmula semelhante para os "coeficientes" $f(t)$ da equação (A.5). Esta fórmula, segundo Widder, é a equação (6.9) [13].

A.2 Método alternativo de inversão - generalização de sugestão de Gross

A função e^{-st} pode ser aproximada por:

$$e^{-st} = \begin{cases} 1 - st, & t \leq \frac{1}{s} \\ 0, & t > \frac{1}{s} \ , \end{cases} \tag{A.7}$$

de forma que:

$$f^*(s) \simeq \int_0^{1/s} (1 - st) f(t) dt. \tag{A.8}$$

Derivando em relação a s, temos:

$$\frac{df^*(s)}{ds} \simeq -\left(1 - s\frac{1}{s}\right) f\left(\frac{1}{s}\right) \frac{1}{s^2} - \int_0^{1/s} t f(t) dt \tag{A.9}$$

e derivando novamente, temos:

$$\frac{d^2 f^*(s)}{ds^2} \simeq -\frac{(-1)}{s^2} \frac{1}{s} f\left(\frac{1}{s}\right) = \frac{1}{s^3} f\left(\frac{1}{s}\right). \tag{A.10}$$

Pondo-se $t = 1/s$:

$$f(t) \simeq \frac{1}{t^3} \left(\frac{d^2 f^*(s)}{ds^2}\right)_{s \to 1/t}. \tag{A.11}$$

Há uma semelhança entre esta forma aproximada de se obter a primitiva e a fórmula de Widder já que ambas a exprimem em termos de derivadas.

O sucesso do método usando-se a aproximação de Gross está no fato do primeiro termo em (A.9) se anular na derivação em relação ao limite superior. Para irmos além da 1ª ordem na aproximação (A.7), vamos usar a expressão $1 - st + as^2t^2$ obrigando que esta e sua derivada se anulem num ponto $x_0 = st$. Neste ponto, a deve ser $1/4$. Então uma melhor aproximação para e^{-st} deve ser:

$$e^{-st} \simeq \begin{cases} \left(1 - \frac{st}{2}\right)^2, & 0 < t < 2/s \\ 0, & t > 2/s \end{cases} \tag{A.12}$$

O fato de aparecer $\left(1 - \frac{st}{2}\right)^2$ nos lembra que $e^{-st} = \lim_{k \to \infty} \left(1 - \frac{st}{k}\right)^k$ e para um k finito, $\left(1 - \frac{st}{k}\right)^k$ e todas as suas derivadas se anulam para $st/k = 1$ ou $t = k/s$.

Portanto a aproximação de ordem k para $f(t)$, $f_k(t)$ será obtida de

$$f_k^*(s) \simeq \int_0^{k/s} \left(1 - \frac{st}{k}\right)^k f_k(t)dt \tag{A.13}$$

Derivando-se sucessivamente em relação a s até a ordem k obtemos:

$$\frac{d^k f_k^*(s)}{ds^k} \simeq \int_0^{k/s} \frac{k!}{k^k}(-t)^k f_k(t)dt \tag{A.14}$$

e derivando mais uma vez e substiutindo $s \longrightarrow k/t$:

$$f_k^G(t) = \frac{(-1)^{k+1}}{k!}\frac{k^{k+1}}{t^{k+2}} f^{*(k+1)}\left(\frac{k}{t}\right) \tag{A.15}$$

As funções $f(t)$ interessantes para nós são as decrescentes no tempo. Portanto, para a avaliação das aproximações vamos tomar $f^*(s)$ de funções decrescentes em t. Tomemos uma função decrescente $f(t)$ e a exponencial e^{-st}.

Como na aproximação estamos usando uma função menor que e^{-st}, cometemos um erro que será tanto maior quanto k for menor. Por exemplo, para $k = 1$, $e^{-st} \sim (1 - st)$. A área debaixo de $(1 - st)$ compreendida entre 0 e $1/s$ é metade daquela debaixo de e^{-st} para $0 < t < \infty$.

Se acharmos N tal que

$$N \int_0^{k/s} \left(1 - \frac{st}{k}\right)^k dt = \int_0^{\infty} e^{-st}dt = \frac{1}{s} \tag{A.16}$$

estaremos melhorando a nossa aproximação para t pequenos. O fator de normalização que se obtem é $N = \frac{k+1}{k}$.

Com este fator N, a nova função $f_k(t)$ deve ser a antiga multiplicada por $\frac{k}{k+1}$(ou $1/N$):

$$f_k^G(t) = \frac{k}{k+1} \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \frac{k^{k+1}}{t^{k+2}} f^{*(k+1)}\left(\frac{k}{t}\right) \tag{A.17}$$

Referências Bibliográficas

[1] Scher, H., Lax, M., *Phys. Rev. B,* **7**, 4491 (1973); **7**, 4502 (1973).

[2] Dyre, J. C., *Phys. Lett.,* **108A**, 457 (1985).

[3] Montroll, E., W., Weiss, G., H., *J. Math.. Phys.,* **6**, 167 (1965).

[4] Tunaley, J. K. E., *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1037 (1974).

[5] Dyre, J. C., *J. Phys.,* **C21**, 2431 (1988).

[6] Dyre, J. C., *J. Appl. Phys.,* **64**, 2456 (1988).

[7] Scher, H., Montroll, E. W., *Phys. Rev. B,* **12**, 2455 (1975).

[8] Leal Ferreira, G. F., Carrano de Almeida, L. E., *Phys. Rev. B,* **19**, 6601 (1979).

[9] Leal Ferreira, G. F., Carrano de Almeida, L. E., *Phys. Rev. B,* **56**, 11579 (1997).

[10] Leal Ferreira, G. F., *Phys. Rev. B,* **16**, 4719 (1977).

[11] Böttcher, C. J. F., Bordewijk, P., *The Theory of Electrical Polarization*, Vol.II, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1978).

[12] Carrano de Almeida, L. E., *Estudos de Transportes Dispersivos em Dielétricos* , Tese de Doutorado, IFQSC-USP (1979).

[13] Widder D. V., *The Laplace Transform*, Princeton Univ.Press, Princeton (1946), cap.VII.

[14] Marshall, J. M., *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 1235 (1983).

[15] Pfister, G., *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 271 (1976).

[16] Noolandi, J., *Phys. Rev. B* **16,** 4466 (1977).

[17] Schimidlin, F. W., *Phys. Rev. B* **16**, 2362 (1977).

[18] Pfister, G., Scher, H., *Advances in Physics*, **27**, 747 (1978).

[19] Tiedje, T., Rose, A., *Solid Sate Communications* **37**, 49 (1980).

[20] Rudenko, A. I., Arkhipov, V. I., *Philosofical Magazine B*, **45**, 176 (1981).

[21] Lebedev, E., Dittrich, Th., Petrova-Kock, V., Karg, S., Brütting, W., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2686 (1997).

[22] Krenke, V. M., Montroll, E. W. , Shlesinger, M. F., *J. Stat. Phys.*, **9**, 45 (1973).

[23] Gross, B., *Curso sobre Teoria de Relaxação Dielétrica e Tópicos sobre a Teoria da Resposta Linear*, Notas, Vol. III, IFQSC-USP (1981).

[24] Gross, B., Levi, B., *Matematicae Notae,* **6**, 213 (1947).

[25] Macdonald, J. R., *J.Appl.Phys.*, **58**, 1971 (1985).

[26] Gevers, M., Du Pré, F. K., *Trans. Faraday Soc.*, **42**-A, 47 (1946).

[27] Macdonald, J. R., *J.Appl. Phys.*, **65**, 4845 (1989).

[28] Abramowitz, M. Stegun, I. A., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publ. Inc.,N.York (1965).

[29] Roberts, G. E., H.Kaufman H., *Table of Laplace Transforms*, W.B.Saunders Co., Philadelphia (1966).

[30] Oberhettinger, F., Badii, L., *Table of Laplace Transforms*, Springer-Verlag, Berlin, (1973).

[31] Gross, B., *J. Appl. Phys.*, **18**, 212 (1947).

[32] Batra, I. P., Kanazawa, K., Schechman, H., Seki, H., *J. Appl. Phys.*, **42**, 1124 (1971).

[33] Dekker, A., *Solid State Theory*, Prentice Hall Inc., Englewood (1962), cap. 7.

[34] Gross, B., Pelzer, H., *Proc. Royal Soc.*, **A220**, 434 (1951).

[35] Leal Ferreira, G. F., Figueiredo, M. T., *IEEE Trans. Electr. Insul. EI*, **27**, 719 (1992).

[36] Gross, B., Giacometti, J., A., Leal Ferreira, G., F., *Appl. Phys. A: Solid surf.* **37**, 89 (1985).

[37] Leal Ferreira, G., F., Gross, B., *J. Appl. Phys.*, **68**, 2526 (1990).

[38] Hippel, A., von, Gross, E. P., Jelatis, J., G., Geller, M., *Phys. Rev.*, **91**, 568 (1953).