

## Zur Auswertung dielektrischer Relaxationsmessungen

G. Schufmann und W. Gunßer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1059–1060 [1977];  
eingegangen am 6. August 1977)

### *Transformation Method for Evaluation of Dielectric Measurements*

Transformation of the complex permittivity  $\epsilon^*$  in a complex polarizability  $\alpha'$  proved to be a good method for observing low frequency dispersions in solids. The effect of transformation is due to a shift in the maxima of the dispersion curves to higher frequencies.

Die Auswertung dielektrischer Relaxationsprozesse in Festkörpern, wie sie etwa bei Polarisierungen durch Fehlstellen vorkommen, ist häufig sehr schwierig, weil die Absorptionsmaxima des Imaginärteils  $\epsilon''(\nu)$  und das Maximum des Verlustwinkels  $\tan \vartheta$  der komplexen Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$  in vielen Fällen unterhalb der minimal möglichen Meßfrequenzen  $\nu$  liegen.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Berechnung der komplexen Polarisierbarkeit  $\alpha^*$  aus der Clausius-Mosotti-Gleichung

$$(\epsilon^*(\nu) - 1) / (\epsilon^*(\nu) + 2) = \alpha^* F \quad (1)$$

eine sinnvolle Transformation ist, die es häufig erlaubt, die Absorptionsmaxima in den  $\alpha''(\nu)$ -Werten zu erfassen, auch wenn sie in den  $\epsilon''(\nu)$ -Diagrammen nicht sichtbar sind.  $F$  ist ein Faktor, der Konstanten des Festkörpers zusammenfaßt. Er soll im folgenden gleich 1 gesetzt werden. Einen ersten Hinweis auf die Möglichkeit der Transformation hat Scaife<sup>1</sup> gegeben.

Die wichtigste Eigenschaft der Transformation ist die Überführung von Debye-Gleichungen für  $\epsilon^*$  in Debye-Gleichungen für  $\alpha^{*2}$ . Mit Gl. (1) wird also

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2) \quad (2)$$

transformiert in

$$\alpha' = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}}{1 + \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{(\epsilon_s + 2)^2} \omega^2 \tau_\epsilon^2} \quad (3)$$

und

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2) \quad (4)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Gunßer, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13.

$$\alpha'' = \frac{\left( \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left( \frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_s + 2} \right) \omega^2 \tau_\epsilon^2}{1 + \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{(\epsilon_s + 2)^2} \omega^2 \tau_\epsilon^2} \quad (5)$$

$\epsilon_s$ : dielektrischer Wert des Realteils bei statischen Feldern;

$\epsilon_\infty$ : dielektrischer Wert des Realteils bei sehr hohen Frequenzen, verglichen mit dem Reziproken der Relaxationszeit;

$\tau_\epsilon$ : Relaxationszeit (reziproker Wert der Frequenz, bei der  $\epsilon''(\nu)$  den Maximalwert annimmt);

$\omega$ :  $\omega = 2\pi\nu$ .

Aus Gl. (3) und (5) läßt sich definieren:

$$\alpha_s = (\epsilon_s - 1) / (\epsilon_s + 2), \quad (6)$$

$$\alpha_\infty = (\epsilon_\infty - 1) / (\epsilon_\infty + 2), \quad (7)$$

$$\tau_a = (\epsilon_\infty + 2) / (\epsilon_s + 2). \quad (8)$$

Bemerkenswert ist, daß  $\tau_a$  wegen  $\epsilon_s > \epsilon_\infty$  kleiner ist als  $\tau_\epsilon$ . Das Maximum von  $\alpha''(\nu)$  ist also relativ zum Maximum von  $\epsilon''(\nu)$  zu höheren Frequenzen verschoben.

Der Idealfall, daß sich Polarisationsprozesse exakt durch Debye-Gleichungen beschreiben lassen, kommt praktisch nicht vor, da in realen Dielektrika eine mehr oder weniger breite Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt<sup>3</sup>. Nach Cole und Cole<sup>4</sup> läßt sich in sehr vielen Fällen die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätsfunktion bei symmetrischer Verteilung von Relaxationszeiten durch

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\epsilon)^{1-h}} \quad (9)$$

beschreiben. Der Parameter  $h$  läßt sich aus dem Argand-Diagramm von  $\epsilon^*$  bestimmen.  $\epsilon^*$  stellt in der komplexen Ebene einen Kreisbogen dar, dessen Radien zu den Schnittpunkten mit der reellen  $\epsilon'$ -Achse und der Achse selbst einen Winkel von

$$\gamma = h(\pi/2) \quad (10)$$

einschließen.

Wir konnten zeigen, daß die Transformation (1) auch die Beziehung (9) für  $\epsilon^*$  in eine entsprechende Gleichung für  $\alpha^*$  überführt<sup>3</sup>:

$$\alpha^* = \alpha_\infty + \frac{\alpha_s - \alpha_\infty}{1 + (i\omega\tau_a)^{1-h}} \quad (11)$$

oder getrennt nach Real- und Imaginärteil mit  $x = 1 - h$

$$\alpha' = \alpha_\infty + (\alpha_\infty - \alpha_s) \frac{1 + (\omega\tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2} + (\omega\tau_a)^{2x}} \quad (12)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\alpha'' = \frac{(\alpha_s - \alpha_\infty) (\omega \tau_a)^x \sin x \frac{\pi}{2}}{1 + 2 (\omega \tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2} + (\omega \tau_a)^{2x}} \quad (13)$$

$\alpha_s$  und  $\alpha_\infty$  lassen sich wie oben durch die Gln. (6) und (7) ausdrücken. Der Zusammenhang zwischen  $\tau_a$  und  $\tau_\varepsilon$  ist jedoch jetzt

$$\tau_a = \frac{1-h}{\sqrt{(\varepsilon_\infty + 2)/(\varepsilon_s + 2)}} \cdot \tau_\varepsilon \quad (14)$$

Außer durch  $\varepsilon_\infty$  und  $\varepsilon_s$  wird die Lage der Maxima hier durch  $x=1-h$  bestimmt. Je breiter die Verteilung der Relaxationszeiten ist, um so weiter liegen  $\tau_a$  und  $\tau_\varepsilon$  damit die Maxima der Frequenzfunktionen auseinander.

Abbildung 1 zeigt einen Vergleich des Verlaufs der  $\varepsilon''$ - und der  $\alpha''$ -Kurven für ein Beispiel mit folgenden Werten:

$$\varepsilon_s = 15; \quad \varepsilon_\infty = 2; \quad \tau_\varepsilon = 10^{-3} \text{ sec}; \quad \gamma = 25^\circ.$$

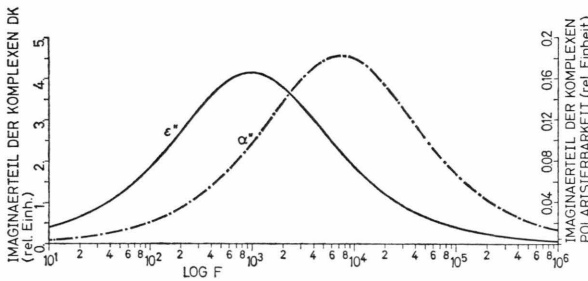


Abb. 1. Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten und der normierten komplexen Polarisierbarkeit für  $\varepsilon_s=15$ ,  $\varepsilon_\infty=2$ ,  $\tau_\varepsilon=10^{-3}$  sec und  $\gamma=25^\circ$  (—  $\varepsilon''$ , - - -  $\alpha''$ ).

Seinen Maximalwert nimmt  $\varepsilon''(\nu)$  also bei 1 kHz an. Nach den Transformationsgleichungen (12) und (13) ergeben sich für die entsprechenden  $\alpha''$ -Werte:  $\alpha_s = 0,82$ ;  $\alpha_\infty = 0,25$ ;  $\tau_a = 1,35 \cdot 10^{-4}$  sec;  $\gamma = 25^\circ$ .

Wir haben die Transformation von  $\varepsilon^*$  in  $\alpha^*$  auf die DK-Messungen an Zeolithen des Types NaY mit

einem Si/Al-Verhältnis von 2,5 angewandt. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Imaginärteile von  $\varepsilon^*$  und  $\alpha^*$  in Abhängigkeit von der Frequenz. Während  $\varepsilon''$  keine Maxima zeigt, sind in den  $\alpha''$ -Kurven deutliche temperaturabhängige Maxima sichtbar. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß aus der Temperaturabhängigkeit der  $\alpha''$ -Maxima die Aktivierungsenergie des Polarisationsprozesses bestimmt werden kann.

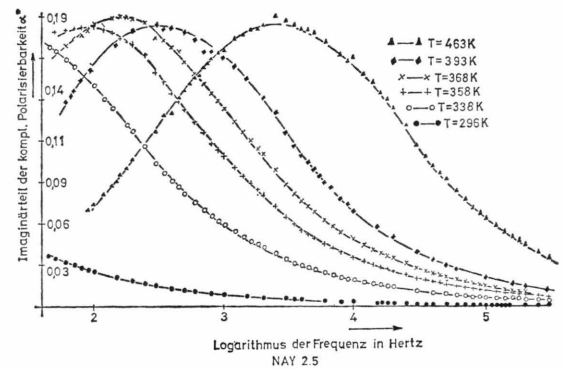
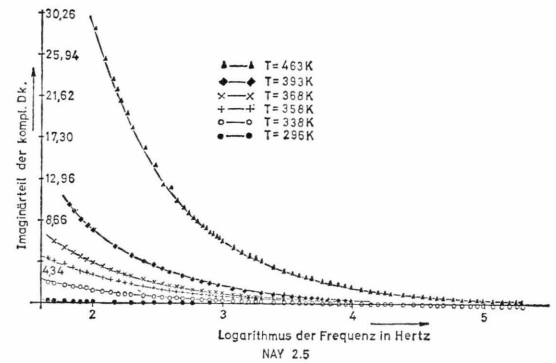


Abb. 2. Kurven des Imaginärteiles der komplexen DK und der komplexen Polarisierbarkeit von Zeolithen des Types NaY mit Si/Al-Verhältnis von 2,5 in Abhängigkeit von der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen.

<sup>1</sup> B. Scaife, Proc. Phys. Soc. **81**, 124 [1963].

<sup>2</sup> G. Schufmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1976.

<sup>3</sup> W. Gunßer u. M. Kächele, Ber. Bunsenges. **76**, 1113 [1972].

<sup>4</sup> K. S. Cole u. R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].