

UN ESTUDIO DE LA  
CONSTANTE DIELECTRICA  
DE FLUIDOS POLARES

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA

**6591**

LAURO GERMÁN OSORNIO

MÉXICO D. F., FEBRERO DE 1979

*1 ejem.  
17*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	4
POTENCIAL PARAMETRIZADO	
medio dieléctrico de esferas dipolares	12
parámetro de Kac	14
parámetro de núcleo	19
INTERACCION ELECTROSTATICA	
campo producido por un dipolo	23
interacciones entre cargas prueba	25
FUNCIONES DE CORRELACION	
función general de correlación por pares	27
interaccion efectiva entre partículas prueba	32
CONSTANTE DIELECTRICA	
expresión general para la constante dieléctrica	34
momento dipolar efectivo	35
OTRAS EXPRESIONES PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA	38
CONCLUSIONES	41
APENDICE	44
BIBLIOGRAFIA	46

Cuando las moléculas de un fluido presentan momentos dipolares permanentes, aun en ausencia de un campo externo se está en presencia de un fluido polar.

El estudio de la estructura de los fluidos polares conduce directamente a la necesidad de construir una teoría precisa y rigurosa de la constante dieléctrica de dichos sistemas.

El objeto de este trabajo es el estudio de las principales teorías en torno a este tema (sistemas polares) que se encuentran contenidas en los trabajos de mecánica estadística de fluidos polares, estos trabajos se deben principalmente a J.S. Høye y G. Stell.

En el primer capítulo se presentan los antecedentes principales en torno al cálculo de la constante dieléctrica de sistemas polares, esto es, se hace una breve mención de los métodos tradicionales para tratar el problema fluidos polares y como estos métodos obligan a pensar que la forma de las ecuaciones obtenidas dependen directamente de la geometría utilizada para elaborar la teoría.

Se esboza también brevemente la metodología general empleada para el cálculo de la constante dieléctrica para la cual se

obtiene una expresión muy general que genera una familia de ecuaciones en donde la ecuación de Clausius-Mosotti es el elemento más simple de dicha familia.

En el segundo capítulo se define el sistema polar a tratar, que en este caso es un medio dieléctrico de esferas dipolares, se parametriza el potencial de interacción dipolar bajo un parámetro cuyo significado físico se puede asociar con el diámetro de las esferas dipolares y otro parámetro llamado parámetro de núcleo cuyo significado físico se puede asociar con la naturaleza dipolar, esto es, si se estudia los dipolos como partículas con estructura o sin ella. Una vez obtenido este potencial se trabaja en el espacio de Fourier para mayor facilidad en el manejo posterior de dicho potencial.

El tercer capítulo consiste en una primera parte en el cálculo de el campo producido por un dipolo y en la segunda parte consiste en el cálculo de la interacción eléctrica entre cargas y dipolos prueba, esto es, la interacción eléctrica entre una carga y un dipolo y la interacción eléctrica entre dos dipolos.

En el cuarto capítulo se encuentra la forma de obtener las diferentes interacciones entre dos cargas, una carga y un dipolo y entre dos dipolos a través de los formalismos de mecánica es-

tadística. Esto se hace por medio del cálculo de la función de correlación por pares.

El quinto capítulo consiste en integrar los dos capítulos anteriores para encontrar la expresión formal de la constante dieléctrica, pudiéndose expresar ésta en dos formas diferentes; una en función de un parámetro  $z$  y la otra en función de un potencial dipolar efectivo definido por los físicos Nienhuis y Deutch.

El capítulo seis es un breve análisis de como las expresiones obtenidas anteriormente a la teoría de Høye y Stell pueden ser obtenidas del formalismo general planteado por estos autores bajo determinadas condiciones en los parámetros de dicha expresión, diciéndonos mucho ésto de las condiciones en que fueron obtenidas las expresiones clásicas para los sistemas polares.

Se tiene que la expresión para la constante dieléctrica  $\epsilon$  de un sistema polar no polarizable -fluido, cristal o sólido-, viene dada por la ecuación de Clausius-Mosotti ((1))\*

$$(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = \frac{4}{3} \pi \vartheta \rho m^2 \quad (1)$$

donde  $\vartheta = (KT)^{-1}$ ,  $m$  es la magnitud del momento dipolar y  $\rho$  es la densidad de número. Esta ecuación fue deducida bajo suposiciones simples pero muy restrictivas que son cumplidas, por ejemplo, por un fluido de esferas dipolares.

Através de los procedimientos de expansión de mecánica estadística ((1)), se llegó a interpretar formalmente a la ecuación (1) como un límite de bajas densidades, en forma precisa se tiene

$$(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = \frac{4}{3} \pi \vartheta \rho m^2 \varrho (1-O(\varrho)) \quad (2)$$

---

(\*) Los números encerrados en doble paréntesis indican referencias bibliográficas o de artículos.

de donde se puede interpretar formalmente a la ecuación (1) como un límite de baja densidad,  $\rho \rightarrow 0$ , lo cual deja mucho que desear al tratar el caso de líquidos con esta ecuación. Aún en el caso de gases, se tiene el hecho de que por ejemplo

$$G-1 = \frac{4}{3} \pi \rho \bar{v}^2 \quad (3)$$

es una expresión de límite de baja densidad tan válida como (1). Pero conforme  $\rho$  crece la disparidad entre las expresiones (1) y (3) va en aumento.

Los métodos tradicionales de tratar la ecuación de Clausius-Mosotti obligan a sospechar que la aparición de la combinación particular  $(G-1)/(G+2)$ , es más bien un resultado de la geometría utilizada en la derivación de la ecuación (1) que una diferencia intrínseca entre ésta y la ecuación (3).

Se piensa que todas estas discrepancias se deben a que la ecuación de Clausius-Mosotti es justamente un resultado de campo promedio para  $G$ , y se prueba en la misma forma en que otros resultados de campo promedio han sido precisados en mecánica estadística, introduciendo el parámetro de alcance inverso de Kac  $\delta$

y considerando el límite  $\gamma \rightarrow 0$ . En el límite  $\gamma \rightarrow 0$ , la ecuación de Clausius-Mosotti es obtenida justamente en la misma forma en que la teoría de van der Waals es recobrada para fluidos simples ((2)), la teoría de Debye-Huckel es recobrada para sistemas iónicos ((3)), y las teorías de campo promedio de Weiss y Bragg-Williams son recobradas para sistemas de redes simples - - ((4)). En el caso de cada una de estas teorías se pueden dar una expresión formal de las funciones termodinámicas de los sistemas de potencias de  $\gamma$  para dar correcciones de mayor orden a los resultados de orden cero.

Este límite de campo promedio,  $\gamma \rightarrow 0$ , es una condición sobre una expresión general formalmente exacta para  $\epsilon$ , que es derivada en los siguientes capítulos de este trabajo. Esta expresión puede ser comparada con los resultados de otras expresiones debidas a Kirwood, Ramshaw y Nienhuis y Deutch por ejemplo. Se prueba que estas expresiones aún siendo expresiones diferentes, dan la misma ecuación para  $\epsilon$  en el caso de fluidos simples dipolares, en los cuales la parte no dipolar del potencial se supone que es independiente de la orientación molecular o bien se tenga simetría cilíndrica en el término dipolar.

Para la obtención de una expresión general para  $\epsilon$  se ha hecho uso de los formalismos ((2)), ((8)), ((9)) y ((10)) en los

cuales se establecen funciones auxiliares clave que dependen de la forma en que se descomponga el potencial por pares dado; en un término de referencia y un término perturbativo. Se estudia la significación dieléctrica de esa dependencia en detalle, especialmente en conexión con su potencial de referencia de esferas duras y un potencial perturbativo que es parametrizado por  $\gamma$ , de tal forma que su dependencia en  $r$  (distancia entre los centros de las partículas) es de la forma  $\gamma^3 f(\gamma r)$ . Para pasar al límite de campo promedio, el rango del parámetro  $\gamma$  es de  $d^{-1}$  a 0. Se hará referencia a la parte del término perturbativo, para el cual  $\gamma r \ll 1$ , como el término de núcleo; cuando  $\gamma = d^{-1}$ , está enteramente dentro de la región del núcleo rígido del potencial de referencia, pero conforme  $\gamma \rightarrow 0$ , éste emerge del núcleo. En una teoría exacta cantidades como la constante dieléctrica deben de ser claramente independientes de la elección que se haga del término de núcleo cuando  $\gamma = d^{-1}$ , pero cuando  $\gamma \rightarrow 0$  o en aproximaciones formuladas que sean sugeridas por este límite de campo promedio, la elección de un término de núcleo puede ser relevante dieléctricamente hablando, como se mostrará.

Se introduce un parámetro de núcleo  $\theta$ , definido por una integral de volumen sobre la proyección  $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$  ( $\mathbf{s}_i$  es el vector unitario en la dirección del momento dipolar del  $i$ -ésimo dipolo) - del término de núcleo. Con este parámetro se obtiene una expre-

si3n muy general para  $\epsilon$ , que muestra en forma sencilla relaciones previamente obtenidas para otros tratados. Cuando  $\theta = 1$ , la expresi3n general obtenida queda reducida a la primeramente propuesta por Nienhuis-Deutch ((6)). Cuando  $\theta = 0$ , la ecuaci3n que da reducida a una expresi3n en la que  $\epsilon$  queda en t3rminos de un par3metro denotado por  $z$  (este par3metro resulta de tomar  $\delta \neq 0$ ). Cuando el par3metro  $z$  es escrito en t3rminos de la funci3n de correlaci3n directa,  $c(12)$ , el resultado generaliza una expresi3n para  $\epsilon$ , primeramente propuesta por Ramshaw ((7)), en t3rminos de la funci3n de correlaci3n directa.

El par3metro de n3cleo  $\theta$  aparece en la expresi3n general obtenida para  $\epsilon$ , ecuaci3n (61), de tal forma que la expresi3n es exacta para cualquier elecci3n de  $\theta$ , y las elecciones particulares de 0 ((11)) y 1 se distinguen solamente por su "naturaleza".

Existe una elecci3n de  $\theta$  que esta asociada por la condici3n de n3cleo de que  $g(12)$ , la funci3n de distribuci3n radial, debe ser cero dentro del n3cleo r3gido de potencial por pares. Con la elecci3n de  $\theta$  bajo esta condici3n, encontramos que en el m3s bajo orden de  $\epsilon$  la expresi3n general de  $\epsilon$  queda reducida a la aproximaci3n esf3rica promedio de esferas dipolares, derivada por Wertheim ((13)).

Las expresiones de Clausius-Mosotti, Onsager y Wertheim pa-

ra  $\epsilon$  son resultados exactos para tres diferentes modelos, cada uno de los cuales se encuentra dentro del límite de campo promedio y todos pueden ser interpretados como modelos continuos de fluidos polares. En realidad se muestra que el límite  $\epsilon \rightarrow 0$  representa una forma natural de pasar al límite continuo en el caso de un fluido polar.

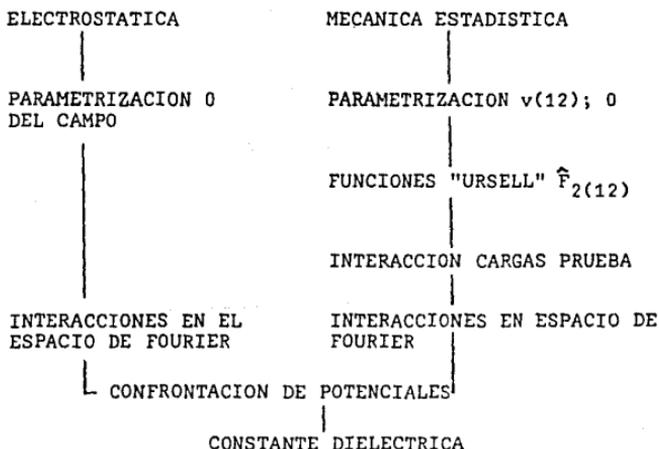
En un fluido dieléctrico infinito de esferas dipolares, es razonable pensar que es posible calcular la constante dieléctrica  $\epsilon$  de ese medio considerando la función de correlación por pares para  $r \rightarrow \infty$  de dos cargas prueba, una carga y un dipolo prueba o dos dipolos prueba que sean puestos dentro del líquido. Esto automáticamente da un resultado independiente de la forma del volumen. La constante dieléctrica es entonces determinada comparando la correlación por pares con la expresión correspondiente de la interacción vía electrostática macroscópica. Entonces, puede ser calculada explícitamente. Se muestra que las tres combinaciones de las partículas prueba dan la misma constante dieléctrica.

Las interacciones entre las partículas testigo obtenidas por métodos de mecánica estadística y las obtenidas por electrostática, serán comparadas mediante sus expresiones en el espacio de Fourier por medio de sus transformadas, ya que esto permite

obtener en forma sencilla una expresión para la constante dieléctrica  $\epsilon$ . Nótese que como  $r \rightarrow \infty$  en el espacio real,  $k \rightarrow 0$  en el espacio de Fourier.

Para denotar la transformada de Fourier de una función  $A$  se usará una tilde  $\tilde{A}$  sobre la función  $A$ . Si la función tiene casquete  $\hat{g}$ , su transformada será denotada por una barra sobre dicha función  $\bar{g}$ .

Con el objeto de tener una idea más clara y global del procedimiento general empleado en el cálculo de la constante dieléctrica de una solución polar, se muestra una representación gráfica de dicho procedimiento.



Es interesante notar que la constante dieléctrica es una - propiedad del sistema que se estudia y por tanto no importan el tipo de distribuciones de carga testigo que se usen para medirla. Por otro lado, al calcular los potenciales de interacción entre las diferentes partículas testigo en estos se encontrará presente la constante dieléctrica y si se calculan estos potenciales por métodos de electrostática o por métodos de mecánica estadística vía funciones de correlación, la constante dieléctrica será exactamente la misma. Esto va a permitir igualar las interacciones entre las diferentes partículas testigo para encontrar la constante dieléctrica.

MEDIO DIELECTRICO DE ESFERAS DIPOLARES

Considérese un fluido infinito de partículas en ausencia de un campo externo de tal manera que la densidad de probabilidad  $\rho_1(i)$  asociada con una partícula en la posición  $r_i$  con orientación  $\Omega_i$  es justamente  $\rho \Omega^{-1}$ , donde  $\rho$  es la densidad de número y  $\Omega = \int d\Omega_i$ . (En forma más general, se tiene  $\rho = \int \rho_1(i) d\Omega_i$  si el fluido se encuentra orientacionalmente ordenado y si fuera dada una distinción en orientación, por ejemplo, un campo eléctrico externo).

Sea la densidad de probabilidad acoplada asociada con una partícula en  $r_1, \Omega_1$  y una partícula en  $r_2, \Omega_2$  definida por  $\hat{\rho}_2(12)$ . Esta está relacionada con la densidad de probabilidad acoplada  $\rho_2(12)$  para partículas distintas por un término aditivo de la función  $\delta$

$$\hat{\rho}_2(12) = \rho_2(12) - \delta(12) \rho(1) \quad (4)$$

donde  $\delta(12)$  es una función delta tanto en posición como en orientación:  $\delta(12) = \delta(r_1, r_2) \delta(\Omega_1, \Omega_2)$ .

Siguiendo el formalismo empleado por Lebowitz, Stell y Bear ((15)) se tiene que la función  $\hat{F}(12)$  y la función  $F(12)$ , funcio

nes "Ursell" o de cúmulo, asociadas con  $\hat{\rho}_2(12)$  y  $\rho(12)$  respectivamente son

$$\hat{F}_2(12) = \hat{\rho}_2(12) - \rho_1(1) \rho_1(2)$$

$$F_2(12) = \rho_2(12) - \rho_1(1) \rho_1(2) \quad (5)$$

con estas funciones se definen dos funciones más; la función de "auto-energía",  $\Sigma(12)$ , y la función  $W(12)$ , ambas funciones definidas en términos de la descomposición del potencial de interacción por pares  $\phi(12)$  en dos partes; un término de referencia  $q(12)$  y un término perturbativo  $w(12)$

$$\phi(12) = q(12) + w(12) \quad (6)$$

Las relaciones obtenidas en el formalismo de Lebowitz, Stell y Bear ((15)) son independientes de cómo sea hecha la descomposición del potencial.

Por conveniencia se introduce la función

$$v(12) = - \beta w(12) \quad (7)$$

ya que  $w(12)$  siempre aparece con el factor  $-\beta = -(KT)^{-1}$ .

#### PARAMETRO DE KAC

Si se tiene un fluido cuyo potencial de interacción entre las partículas es por pares, consistente en un núcleo rígido y una atracción débil de largo alcance, entonces podemos parametrizar la parte atractiva del potencial ((2)) y suponer que tiene la forma

$$w(r; \gamma) = \gamma^3 \psi(\gamma r) \quad (8)$$

donde  $\psi$  es una función que depende del tipo de potencial considerado.

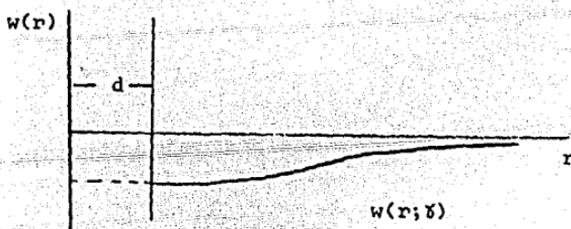


Fig. 1 Potencial atractivo de largo alcance parametrizado.

En la figura anterior  $d$  representa el diámetro de la esfera dura. El potencial entre las partículas 1 y 2,  $v(12)$  quedaría representado entonces para toda distancia  $r$  como

$$v(12) = \begin{cases} -\gamma^3 \psi(\gamma r) & r > d \\ 0 & r < d \end{cases} \quad (9)$$

Si las partículas interactuantes son esferas rígidas dipolares tendremos que la interacción (ideal) dipolo-dipolo entre los dipolos 1 y 2 tendrá la forma

$$V(12) = r^{-3} D(12) \quad (10)$$

donde

$$D(12) = 3 (\hat{s}_1 \cdot \hat{r}) (\hat{s}_2 \cdot \hat{r}) - \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (11)$$

y los vectores unitarios  $\hat{s}_i$  dan la orientación del momento dipolar del  $i$ -ésimo dipolo,  $\hat{r}$  es el vector unitario paralelo a la distancia relativa  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ , según se esquematiza en la figura 2.

Bajo estas condiciones el potencial de interacción dipolo-dipolo puede ser parametrizado con el parámetro de alcance inver

so de Kac ( $\gamma$ ) y tiene la forma

$$V(12) = \gamma^3 F(\gamma r) \quad (12)$$

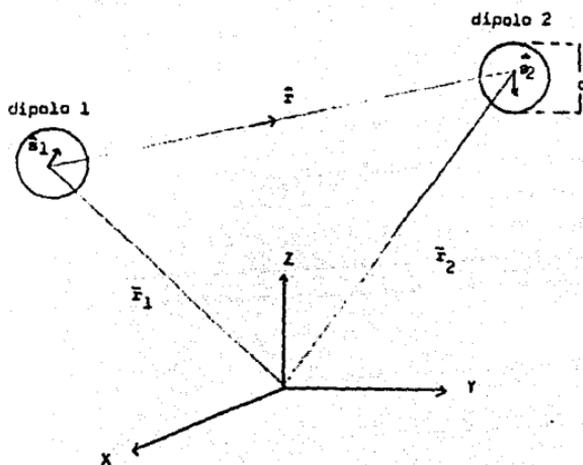


Fig. 2. Geometría asociada a la interacción dipolo-dipolo.

pero como se puede ver de la ecuación (10),  $\chi$  va a desaparecer completamente de la ecuación (12), por tanto tenemos que modificar a (10) para poder tener una parametrización con significado en la interacción dipolar. La modificación consiste en definir la interacción

$$V(12) = H(\chi r^{-1}) r^{-3} D(12) \quad (13)$$

donde  $H$  es la función escalón definida por

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (14)$$

La ecuación (13) ahora si puede ser escrita en la forma de la ecuación (12) sin que desaparezca .

La ecuación (13) define un corte en la interacción de tal manera que no hay interacción para  $r < \chi^{-1}$ . Con este corte estamos considerando potenciales moleculares en los cuales  $V(12)$  tiene que ser sumado a un núcleo rígido, por tanto  $V(12)$  dentro del núcleo es físicamente inaccesible y podemos identificar el significado físico de  $\chi^{-1}$  con el diámetro del núcleo de las esferas

rígidas dipolares.

Finalmente tendremos que la interacción dipolo-dipolo es es cogida como un dipolo ideal con un corte de esfera rígida ((11))

$$\begin{aligned} w(12) &= -m^2 D(12) r^{-3} & r > d \\ w(12) &= 0 & r < d \end{aligned} \quad (15)$$

Nienhuis y Deutch en su trabajo ((6)), en lugar de utilizar el dipolo ideal con un corte de esfera rígida en  $r = d$ , escogen el dipolo ideal completo para  $r \neq 0$  más un término singular en  $r = 0$ .

Si hacemos que el potencial tome la forma siguiente

$$\begin{aligned} w(12) &= -m^2 D(12) r^{-3} & r > \gamma^{-1} \\ w(12) &= m^2 A(12) \gamma^3 & r < \gamma^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

donde

$$A(12) = \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (17)$$

en el límite  $\gamma^{-1} \rightarrow 0$ , es claro que la ecuación (16) es equivalente a la usada por Nienhuis y Deutch al tomar el dipolo con un

término singular en  $r = 0$ . La forma de escoger  $w(12)$  para  $r\chi^{-1}$  es tal que al tomar la transformada de Fourier de la ecuación (16) se tenga exactamente la misma expresión de la transformada de Fourier del potencial de Nienhuis y Deutch. Nótese que en el límite  $\chi \rightarrow 0$  ( $d \rightarrow \infty$ ) se tiene el potencial de Høye y Stell ((15)).

El querer construir un potencial general se hace con el objeto de poder generar una expresión que, dependiendo de las consideraciones sobre  $\chi$ , nos de las diferentes formas de tratar el problema de substancias polares. Para esto se tiene que definir un parámetro, llamado parámetro de núcleo  $\theta$ , el cual genera una familia de expresiones que reflejan las distintas formas de tratar las interacciones dipolares.

#### PARAMETRO DE NUCLEO

Una vez obtenido el potencial (16), que define las dos formas de tomar el potencial dipolar dependiendo de los límites sobre el parámetro  $\chi$ , se puede generalizar esta expresión a

$$w(12) = \chi^3 w_{\Delta}(\chi r) A(12) - \chi^3 w_{\theta}(\chi r) D(12) \quad (18)$$

para  $r\chi > 1$ ,  $w_{\Delta}(\chi r)$  debe ser cero y  $w_{\theta}(\chi r)$  será  $-M^2(\chi r)^{-3}$ , con el objeto de que  $w(12)$  sea el potencial de un dipolo ideal

fuera del núcleo rígido; pero para  $r \ll 1$ ,  $w_\Delta(\xi r)$  y  $w_\rho(\xi r)$  son -  
funciones arbitrarias.

Se define el parámetro de núcleo  $\Theta$  como

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi m^2 \Theta &= \int_0^\infty \xi^3 w_\Delta(\xi r) d\bar{r} \\ &= \int_0^\infty w_\Delta(r) d\bar{r} \end{aligned} \quad (19)$$

La elección más simple de la función  $w_\Delta(\xi r)$  es justamente -  
una función escalón

$$\begin{aligned} w_\Delta(\xi r) &= m^2 \Theta & \xi r < 1 \\ w_\Delta(\xi r) &= 0 & \xi r > 1 \end{aligned} \quad (20)$$

Mientras que la elección más simple de la función  $w_\rho(\xi r)$  den-  
tro del contexto de este trabajo es

$$\begin{aligned} w_\rho(\xi r) &= -m^2 (\xi r)^{-3} & \xi r > 1 \\ w_\rho(\xi r) &= 0 & \xi r < 1 \end{aligned} \quad (21)$$

Bajo estas condiciones la transformada de Fourier de la -

ecuación (18) será

$$\tilde{w}(12) = f(k/\gamma) D(12) - \tilde{w}_\Delta(k/\gamma) \tilde{A}(12) \quad (22)$$

donde

$$\tilde{D}(12) = 3 (\hat{s}_1 \cdot \hat{k}) (\hat{s}_2 \cdot \hat{k}) - \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \quad (23)$$

$$\tilde{A}(12) = \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

con  $k$  el vector unitario  $\vec{k}/|\vec{k}|$ , y la función  $f$  es

$$f(k) = \frac{4}{3} \pi m^2 f(k) \quad (24)$$

$$f(k) = 3 \left[ \frac{\sin k}{k^3} - \frac{\cos k}{k^2} \right]$$

Utilizando la ecuación (20) se puede escribir a  $w_\Delta(k)$  en términos  $f(k)$  y se tendrá la expresión general para el potencial, al substituir el resultado en (22), dada por

$$w(12) = \frac{4}{3} \pi m^2 f(k/\gamma) \left[ \tilde{D}(12) + \theta A(12) \right] \quad (25)$$

Con el potencial ya calculado y en el espacio de Fourier se

pueden calcular las interacciones de las partículas testigo desde el punto de vista estadístico, pero antes se harán los cálculos de interacciones carga-carga, carga-dipolo y dipolo-dipolo desde el punto de vista electrostático.

## CAMPO PRODUCIDO POR UN DIPOLO

Si se tiene un medio dieléctrico cuya constante dieléctrica es  $\epsilon$ , y se quiere calcular la interacción entre dos cargas testigo A y B (que pueden ser dos cargas, una carga y un dipolo o dos dipolos) se tendrá que la interacción electrostática entre dos cargas  $q_1$  y  $q_2$  será directamente

$$\phi_{cc} = (1/\epsilon) (q_1 q_2 / r) \quad (26)$$

El problema de la interacción carga-dipolo y dipolo-dipolo no es trivial. El campo producido por un dipolo o su interacción con otro campo va a depender fuertemente del medio que le rodea para distancias microscópicas, esto es, no se puede hacer uso de la electrostática para medios continuos a nivel microscópico. Por tanto el dipolo testigo no puede ser escogido al azar, tiene que elegirse de tal manera que pueda utilizarse electrostática pura. De acuerdo a la exposición de  $\gamma$  para la interacción dipolar, esto se puede hacer de la forma siguiente: el dipolo testigo  $m_2$  tiene que tener interacciones dipolares ordinarias con el medio que lo rodea para distancias  $r > d$ , y para  $r < d$ .

Considérese ( $d = 1/\gamma$ )  $\rightarrow \infty$ . Con esta interacción suavizada el medio dieléctrico puede ser considerado como un continuo y se puede utilizar la electrostática pura.

Calculando primero el campo producido por el dipolo prueba, interactúa primeramente con un campo  $\bar{k} = -\text{grad}\Psi_k$  donde

$$\Psi_k = \begin{cases} m_2 \cos \theta / r^2 & r > d \\ \theta m_2 r \cos \theta / d^3 & r < d \end{cases} \quad (27)$$

la fuerza  $\bar{k}$  va a polarizar el medio dando una polarización  $\bar{F}$  que a su vez producirá un campo eléctrico  $\bar{F}$  (además de  $\bar{K}$ ). La polarización está dada por

$$4 \pi \bar{p} = (\epsilon - 1) (\bar{F} + \bar{K}) \quad (28)$$

El desplazamiento eléctrico  $\bar{D} = \bar{F} + 4 \pi \bar{p}$  y el campo eléctrico  $\bar{F}$  deben de cumplir  $\text{div } \bar{D} = 0$  y  $\text{rot } \bar{F} = 0$  que implica que la componente  $r$  del desplazamiento eléctrico y la componente  $\theta$  del campo  $\bar{F}$  deben de ser continuos en  $r = d$ .

$$\Psi_f = \begin{cases} a \cos \theta r^{-2} & r > d \\ b r \cos \theta & r < d \end{cases} \quad (29)$$

a y b se determinan por las condiciones en  $\bar{D}$  y  $\bar{F}$  en  $r = d$ .

Bajo estas condiciones, el campo eléctrico total producido por el dipolo es  $\vec{E} = \vec{F} + \vec{K}$ , para  $r = d$

$$\vec{E} = \frac{(1-\theta) \epsilon + 2 + \theta}{3\epsilon} \vec{K} \quad (30)$$

#### INTERACCION ENTRE CARGAS PRUEBA

Una vez obtenido el campo eléctrico total que produce un di polo (30) la interacción buscada carga-dipolo está dada por

$$\phi_{CD} = - \frac{(1-\theta) \epsilon + 2 + \theta}{3\epsilon} q_1 m_2 (\hat{s}_2 \cdot \hat{r}) r^{-2} \quad (31)$$

y la interacción dipolo-dipolo por

$$\phi_{DD} = \frac{((1-\theta)\epsilon + 2 + \theta)^2}{9\epsilon} (-m_1 m_2) r^{-3} (3 (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) - \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) \quad (32)$$

donde  $\hat{s}_1$  es el vector unitario que da la orientación del dipolo  $m_1$  y  $\hat{r}$  el vector unitario en la dirección de  $q_1$  a  $m_2$  en el caso de una interacción dipolo-carga, y de  $m_1$  a  $m_2$  en el caso de la interacción dipolo-dipolo.

Una vez obtenidas las interacciones entre cargas prueba, se tendrá que la transformada de Fourier de cada una de ellas es - respectivamente

$$\phi_{CC} = (4 \pi / \epsilon) q_1 q_2 k^{-2} \quad (33)$$

$$\phi_{CD} = -((1-\theta)\epsilon + 2 + \theta)/3\epsilon ((q_1 m_2 4 \pi i) / k)(\hat{K} \cdot \hat{s}_2) \quad (34)$$

$$\phi_{DD} = ((1-\theta)\epsilon + 2 + \theta)^2 / 9\epsilon (\frac{4}{3} \pi m_1 m_2) \tilde{D}(12) \quad (35)$$

Estas ecuación son precisamente las interacciones electrostáticas que van a ser igualadas a las interacciones obtenidas por métodos estadísticos para la obtención de la constante dieléctrica.

FUNCION GENERAL DE CORRELACION A PARES

Para el cálculo de la constante dieléctrica  $\epsilon$  solamente se necesita la transformada de Fourier para  $k = 0$ , ya que  $\epsilon$  está dada por la correlación a pares entre las partículas prueba para distancias grandes, i.e., para  $r \rightarrow \infty$ .

La expresión general para la correlación a pares o interacción efectiva entre dos partículas prueba a y b inmersas en un fluido polar, en una expansión gráfica, está dada por ((11))

$$-\beta \phi_{ab} = a \text{---} b + a \text{---} \underset{3}{\bullet} \text{---} b + a \text{---} \underset{3}{\bullet} \text{---} \underset{4}{\bullet} \text{---} b \quad (36)$$

donde

 = - B veces la interacción directa.

 =  $h(34)$ , función de correlación.

El primer término de la ecuación (36) da la interacción directa entre dos partículas testigo a y b. El siguiente término da la interacción vía una de las moléculas del fluido polar, y el último término da la interacción debida a la función de correlación a pares del fluido polar, (con  $h(12)=1$ , dentro de las

esferas duras por definición). Los puntos negros sobre los que se integra dan un factor o cada uno.

Entonces, de acuerdo a la ecuación (36), se puede obtener la transformada de Fourier para los tres tipos de interacción. Y tomando en cuenta que  $k$  es pequeño

$$\begin{aligned} \phi_{cc} = & 4 \pi q_1 q_2 k^{-2} (-B) (4\pi i m)^2 q_1 q_2 k^2 \int (k \cdot s_3)^2 4 \pi d\Omega_3 \\ & (-B) \rho^2 (4 \pi i m)^2 q_1 q_2 k^{-2} \iint (\hat{k} \cdot s_3) \tilde{h}(34) (\hat{k} \cdot s_4) (4 \pi)^2 d\Omega_3 d\Omega_4 \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \phi_{cd} = & -4 \pi i q_1 m_2 k^{-1} (\hat{k} \cdot s_2) - (-B) \rho (4 \pi m)^2 i q_1 m_2 k^{-1} \\ & \times (1/3) \int (\hat{k} \cdot s_3) \tilde{D}(32) (4\pi)^{-1} - (-B) \rho^2 (4\pi m)^2 i q_1 m_2 k^{-1} (1/3) \\ & \iint (k \cdot s_3) \tilde{h}(34) \tilde{D}(42) (4\pi)^{-2} d\Omega_3 d\Omega_4 \end{aligned} \quad (38)$$

Para el caso de dos dipolos  $m_1$  y  $m_2$  vemos directamente que los tres términos juntos de la ecuación (19) dan la cadena dipolar

$$\phi_{dd} = (m_1 m_2) (-B \rho m)^{-2} \rho \tilde{h}(12) \quad (39)$$

El problema se reduce ahora al cálculo de la cadena dipolar para  $\delta$  diferente de cero. En el caso general, la función de correlación a pares completa debe ser expandida como sigue, haciendo uso de gráficas ((15))

$$\rho \delta (12) - \rho^2 h(12) = \text{1} \circ \text{2} + \text{1} \text{---} \text{3} \text{---} \text{4} \circ \text{2} + \text{1} \text{---} \text{3} \text{---} \text{4} \text{---} \text{5} \text{---} \text{6} \circ \text{2} + \dots \quad (40)$$

donde

— =  $-\theta$  veces el potencial para la interacción dipolo-dipolo (el cual es tratado separadamente del resto de las interacciones de acuerdo al esquema de expansión .

$\text{1} \circ \text{2}$  = representa todas las gráficas compuestas permitidas -- que no están conectadas por una sola unión con ligazones de potencial dipolar entre los puntos 1 y 2, denotada por  $\sum (12)$ .

La ecuación (40) da entonces todas las gráficas, incluyendo las que están conectadas por una sola unión con las ligas de potencial dipolar. Las gráficas que contribuyen a  $\sum (12)$  son de corto alcance, en contraste con las que contribuyen al resto de los términos en (40).

Se tendrá entonces (definiendo una función  $W(12)$ )

$$\Sigma(12) = \bigcirc_2 ; W(12) = \Sigma(12) - \rho \delta(12) \quad (41)$$

La dependencia de  $r$  en la ecuación (40), permite el uso de la transformada de Fourier. La cadena es una convolución por tanto tendremos

$$\begin{aligned} \rho^2 \tilde{h}(12) = \tilde{w}(12) + \int \tilde{\Sigma}(13) \tilde{v}(34) \tilde{\Sigma}(42) (4\pi)^{-2} \\ d\mathbf{a}_3 \, d\Omega_4 + \int \tilde{\Sigma}(13) \tilde{v}(34) \tilde{\Sigma}(45) \tilde{v}(56) \tilde{\Sigma}(62) (4\pi)^{-4} d\mathbf{a}_3, 4, 5, 6 + \dots \end{aligned} \quad (42)$$

$\tilde{v}(12)$  es la transformada de Fourier de la Interacción dipolar multiplicada por  $-\theta$ ,  $v(12) = -\theta w(12)$ , o sea

$$\tilde{v}(12) = -3 \text{ y } (f(k)/\rho) (\tilde{D}(12) + \theta \tilde{A}(12)) \quad (43)$$

donde

$$y = \frac{4}{9} \pi m^2 \theta e \quad (44)$$

Por comodidad se define  $\tilde{D}(12) = D$  y  $\tilde{A}(12) = A$ .

$W(12)$  es una función de las orientaciones  $\hat{s}_1$  y  $\hat{s}_2$ , de las

partículas uno y dos respectivamente, y la distancia  $r$ . De acuerdo con esto,  $W(12)$  puede ser expandido en armónicos esféricos  $Y_{1m}$

$$W(12) = \sum_{\substack{1_1, m_1 \\ 1_2, m_2}} A_{1_1, m_1, 1_2, m_2}(r) Y_{1_1, m_1}(\hat{r}) Y_{1_1, m_1}(\hat{s}_1) Y_{1_2, m_2}(\hat{s}_2) \quad (46)$$

Como el objeto es encontrar una expresión para la constante dieléctrica  $\epsilon$ , entonces se necesita la ecuación (40)  $r \rightarrow \infty$ , es to es, se necesita la transformada de Fourier para  $k \rightarrow 0$ .

De acuerdo al formalismo desarrollado por Høye y Stell - ((11)) se tiene que todos los términos en la función  $w(12)$  no tienen contribución a  $\epsilon$ , excepto el término

$$B(r) \Delta(12) = B(r) s_1 \cdot s_2 \quad (47)$$

donde  $B$  es el coeficiente del término  $p_1$ ,  $\Delta(12)$ , cuando se expande la ecuación (46) en polinomios de Legendre.

Bajo estas condiciones la ecuación (42) es una cadena dipolar que tiene la forma ((11))

$$\check{h}(12) = e^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} (-z)^n (3)^n (D + \theta \Delta)^n \quad (48)$$

donde

$$z = y \left(1 - \frac{1}{3} B\right)$$

Al efectuar la convolución  $(D - \theta \Delta)^n$  para obtener una expresión más explícita de  $h(12)$  se encuentra que (APENDICE A)

$$\rho \check{h}(12) = a\theta + b\Delta \quad (49)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  están dadas por

$$a = \frac{-3z}{(1+(2+\theta)z)(1-(1-\theta)z)}$$

$$b = \frac{-3z(\theta-(1-\theta)(2+\theta)z)}{(1+(2+\theta)z)((1-(1-\theta)z))} \quad (50)$$

#### INTERACCION EFECTIVA ENTRE PARTICULAS PRUEBA

Con estos resultados se puede integrar ya las ecuaciones (37), (38) y (39) y obtener las interacciones

$$\rho_{cc} = 4\pi q_1 q_2 k^{-2} (1-3y-2ya-yb) = \frac{(1-(1-\theta)z)}{(1+(2+\theta)z)} 4\pi q_1 q_2 k^{-2} \quad (51)$$

$$\rho_{cd} = -4\pi i q_1 m_2 k^{-1} (\hat{k} \cdot \hat{s}_1) \left(1 - \frac{2}{3}a - \frac{1}{3}b\right) = \frac{-4\pi i q_1 m_2}{(1+(2+\theta)z)k} (\hat{k} \cdot \hat{s}_2) \quad (52)$$

$$\rho'_{dd} = m_1 m_2 (-\beta q m)^2 (aD - b\Delta) = \frac{4\pi m_1 m_2}{3(1+(2+\theta)z)(1-(1-\theta)z)} (D - 2z\Delta) \quad (53)$$

Notese que el último término en la ecuación(53) no influye en  $\rho_{dd}$  para  $r$  grande ya que es un término de corto alcance, por tanto se puede considerar cero.

Confrontando estas expresiones (51), (52) y(53), que fueron obtenidas por métodos de mecánica estadística , con las ecuaciones (33), (34) y (35), que son los potenciales de interacciones puramente electrostáticas, se puede obtener ya una expresión - para la constante dieléctrica  $\epsilon$ .

## EXPRESION GENERAL DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

Para obtener la expresión de la constante dieléctrica  $\epsilon$  solamente se tienen que igualar las diferentes interacciones de - cargas testigo obtenidas por electrostática con sus correspondientes interacciones obtenidas por métodos de mecánica estadística. Así, igualando (37) con (51), (38) con (52) y (39) con (53) se obtienen

$$\frac{1}{\epsilon_{CC}} = \frac{1-(1-\theta)z}{1+(2+\theta)z}$$

$$\frac{(1-\theta)\epsilon_{CD} + 2 + \theta}{3\epsilon_{CD}} = \frac{1}{1+(2+\theta)z} \quad (54)$$

$$\frac{((1-\theta)\epsilon_{DD} + 2 + \theta)^2}{9\epsilon_{DD}} = \frac{1}{(1+(2+\theta)z)(1-\theta)z}$$

Al resolver estas ecuaciones para  $\epsilon$  se encuentra que las - tres ecuaciones en (54) tienen una solución común

$$\epsilon_{CC} = \epsilon_{CD} = \epsilon_{DD} = \epsilon = \frac{1+(2+\theta)z}{1-(1-\theta)z} \quad (55)$$

Resolviendo para  $z$  en la ecuación (53) se encuentra

$$\frac{\epsilon - 1}{(1 - \epsilon)\epsilon + 2 + \epsilon} = z \quad (56)$$

Donde

$$z = y \left(1 - \frac{1}{3} B\right)$$

El resultado de la ecuación (55) muestra claramente que un fluido polar para el caso  $\delta \neq 0$ , la constante dieléctrica  $\epsilon$  será la misma no importando que combinaciones de cargas testigo se usen como base de los cálculos. Aun más, la ecuación (55), da una expresión explícita para  $\epsilon$  como función de  $z$ , donde  $z$  está dada por la ecuación (48) y  $\rho B$  es el coeficiente del término  $P_1$ , A(12), definida en la ecuación (47). Esta consistencia en la ecuación (53) sirve como una poderosa comprobación en la evaluación de  $\epsilon$ .

#### MOMENTO DIPOLAR EFECTIVO

Nienhuis y Deutch definen el momento dipolar efectivo ((6)), ((11)) y ((14)) como

$$\mu_{ef}(\Omega) = \mu(\Omega) + (\Omega/\rho) \int W(\Omega\Omega') \mu(\Omega') d\Omega' \quad (57)$$

donde  $\Omega = (\Theta, \Psi, \Phi)$ ,  $\mu_i = m\hat{s}_i$  y  $W(\Omega\Omega')$  es la parte de corto alcance de  $(\rho/8\pi^2)h(12)$ .

El parámetro  $z$  se puede expresar en términos del momento dipolar efectivo y tiene la forma

$$z = \frac{4}{9} \pi e \rho \mu_{ef}(\theta) \cdot \mu \quad (58)$$

Este resultado se puede obtener de la siguiente manera, como

$$z = y \left( a - \frac{1}{3} B \right) \quad \text{y} \quad y = \frac{4}{9} \pi e \rho m^2$$

donde  $eB$  es el coeficiente del término  $P_1$ , A(12), en la expresión polinomial de Legendre de  $W(\alpha \hat{x})$ , definida en la ecuación (47)

$$e B P_1(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) = e B (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) = e B A(12) \quad (59)$$

La equivalencia se sigue notando simplemente que solo la proyección de  $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$  de W(12) va a contribuir a  $G$  en

$$\mu(\alpha) \cdot \mu_{ef}(\alpha) = \mu(\alpha) \cdot \mu(\alpha) + (\alpha/\rho) \int W(\alpha \hat{n}; \theta) \mu(\alpha) \cdot \mu(\alpha') d\alpha \quad (60)$$

debido a que el factor  $\mu(\Omega) \cdot \mu(\Omega)$ , multiplica a  $W(\Omega; 0)$  en la expresión (60)

37

Por tanto la ecuación (56) se sigue que la expresión general para la constante dieléctrica, para toda  $\theta$  y  $\rho$ , se puede escribir como

$$\frac{\epsilon - 1}{(1 - \theta)\epsilon + 2 + \theta} = 4/9 \pi \epsilon \rho \mu_{ef}(\theta) \cdot \mu(\Omega) \quad (61)$$

donde

$$\mu_{ef}(\Omega; \theta) = \mu(\theta) + (\rho/\epsilon) \int W(\Omega'; \theta) \mu(\Omega') d\Omega'$$

6

$$\mu_{ef}(\theta) = \rho/\epsilon \int \sum W(\Omega'; \theta) \mu(\Omega') d\Omega' \quad (62)$$

La ecuación (62) es una consecuencia de substituir la ecuación (41) en la ecuación (57).

Con esta expresión general, ecuación (61), o su equivalente expresada en función del parámetro  $z$ , ecuación (54), se puede hacer un estudio comparativo con otros modelos desarrollados para el cálculo de la constante dieléctrica de fluidos polares, tales como los obtenidos por : Wertheim, Neienhuis y Deutch, Onsager, la ecuación de Clausius-Mosotti y Ramshaw, etc.

Existen otros tratamientos de fluidos polares no polarizables que obtienen la constante dieléctrica  $\epsilon$  de expresiones ligeramente diferentes a la ecuación (61). Sin embargo, todas ellas pueden ser recobradas de (61) con las diferentes formas de tomar los límites sobre  $\zeta$  y los diferentes valores que el parámetro  $\theta$  asuma.

Si el parámetro de Kac asume el valor  $\zeta = d^{-1}$  y el parámetro de núcleo el valor cero,  $\theta = 0$ , esto es, que físicamente se está tomando como interacción dipolar la ideal y considerando la función de correlación general, se obtiene la expresión

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = z \quad (63)$$

que no es más que la expresión obtenida por Høye y Stell ((11)).

Si el parámetro de Kac toma el límite de campo promedio,  $\zeta \rightarrow 0$ , y el parámetro de núcleo el valor cero,  $\theta = 0$ , físicamente están considerándose las interacciones dipolares directas en las que el diámetro de las esferas dipolares tiende a infinito  $d \rightarrow \infty$ , estas condiciones conducen a la expresión

$$\frac{G-1}{G+2} = y \quad (64)$$

que es la ecuación de Clausius-Mosotti ((1)).

Si el parámetro de alcance inverso de Kac toma los valores  $\gamma \gg d^{-1}$  ó  $\gamma \rightarrow \infty$  y el parámetro de núcleo  $\theta = 1$ , físicamente está tomándose el dipolo completo con una singularidad en el origen, entonces la ecuación (61) toma la forma

$$\frac{G-1}{3} = \frac{4}{9} \pi \epsilon \rho \mu \cdot \mu^{ND} \quad (65)$$

siendo esta la expresión obtenida por Mienhuis y Deutch ((6)).

El tratamiento que hace Wertheim a los fluidos polares está desarrollado en la referencia ((13)) y es un método en que el modelo a usar son esferas rígidas con una función de distribución a pares dentro de ellas igual a cero, esto es, lo que utiliza es la aproximación de Percus-Yevick. Nienhuis y Deutch se encargan de demostrar que este método es equivalente al que ellos obtienen en ((6)) por medio de un estudio comparativo entre las dos teorías ((16)).

La expresión de Ramshaw es obtenida por medio de la función de correlación directa,  $c(12)$ , por tanto para llegar a esta expresión por medio de (61) hay que utilizar  $\theta = 0$  (interacciones dipolares ideales) y expresar el parámetro  $z$  en términos de la función de correlación directa, estos cálculos están desarrollados por Høye y Stell en ((11)).

La teoría clásica de Kirkwood es obtenida vía la función de correlación, la fórmula para  $G$  está dada en la ecuación (55) del artículo de Wertheim ((13)) de esta fórmula se ve que solamente los términos de corto alcance de  $h(12)$  van a contribuir a  $G$ . La integral corresponde a la transformada de Fourier para  $k = 0$  - ( $G$  independiente de la forma del volumen). Cuando la fórmula de Kirkwood es usada se consideran esferas finitas. La equivalencia entre esta ecuación y la ecuación (61) para  $\theta = 0$  se encuentra desarrollada en ((11)).

También la expresión de Onsager puede ser reobtenida de la ecuación (61), esta aproximación es evaluada por medio de una separación de la función de correlación por pares y la función de correlación directa, los cálculos son hechos por Høye y Stell en ((14)).

Las distintas expresiones para la constante dieléctrica  $\epsilon$  no se deben a una diferencia intrínseca de los diferentes sistemas polares, sino más bien dependen de la geometría dipolar utilizada en el tratamiento de dichos sistemas. Esta geometría puede ser la de un dipolo ideal (esferas rígidas) o un dipolo completo con una singularidad en el origen (puntos).

Con el objeto de poder conjuntar las diferentes formas de tratar las interacciones dipolares se construye un potencial generalizado en función de dos parámetros; parámetro de alcance inverso  $\gamma^{-1}$ , que físicamente está asociado con el diámetro de las esferas dipolares y un parámetro de núcleo  $\theta$ , que físicamente está asociado con la naturaleza de la interacción dipolar (esferas rígidas o interacciones puntuales).

La parametrización se funda en el hecho de que el potencial de interacción dipolar puede ser separado en dos partes; una interacción fuerte de corto alcance y una interacción débil de largo alcance.

Se puede considerar continuo el medio dieléctrico por medio de la interacción suavizada ( $d \rightarrow \infty$ ) ó  $\gamma \rightarrow 0$ , donde  $d$  es el diámetro de las esferas rígidas, y así poder usar la electrostática pura para encontrar las interacciones de las diferentes car

gas prueba - interacciones carga-carga, carga-dipolo y dipolo-dipolo.

Al considerar las funciones de correlación se toma el límite  $r \rightarrow \infty$  con el objeto de encontrar una  $\epsilon$  independiente de la forma del volumen. El tomar este límite hace que la variable  $K$  en el espacio de Fourier tienda a cero,  $k \rightarrow 0$ .

Debido a que la mayoría de los cálculos conduce a resolver convoluciones se trabaja en el espacio de Fourier con el objeto de hacer posibles los cálculos.

Para encontrar la expresión de la constante dieléctrica  $\epsilon$  se han igualado las tres diferentes formas de interacción de cargas prueba obtenidas por métodos puramente electrostáticos con sus correspondientes interacciones obtenidas por métodos de mecánica estadística, esto se funda en el hecho de que la constante dieléctrica es una propiedad del medio y no importa cuales sean las cargas testigo y cuales sean los métodos para calcular su interacción mutua.

Se obtiene la misma expresión para la constante dieléctrica no importando el tipo de cargas prueba, esto es un método poderoso en la comprobación del valor de  $\epsilon$ .

El expresar al parámetro  $z$  en términos del momento dipolar efectivo solamente conduce a que  $G$  quede en términos de un promedio de los momentos dipolares de las diferentes partículas del medio dieléctrico dipolar, es decir que  $G$  es función solamente de las orientaciones relativas de los dipolos.

El hecho de que la ecuación (61) sea una expresión general de la cual se pueden obtener las diferentes ecuaciones para  $G$  obtenidas por otros métodos, comprueba la afirmación hecha inicialmente de que la combinación particular  $(G-1)/(G+2)$  o la combinación  $(G-1)/3$  no son más que una consecuencia de la geometría usada en la interacción dipolar. En los tratados en que se usan esferas dipolares rígidas aparece  $(G-1)/(G+2)$  y en los tratados en que se usan potenciales completos con singularidades en el origen aparece  $(G-1)/3$ .

El cálculo de la función de correlación a pares  $h(12)$  en el espacio de Fourier se reduce al problema de encontrar la  $n$ -ésima convolución de la función  $(0-0A)$ . Para ésto se encuentra que las convoluciones únicas entre  $D$  y  $A$  son;  $AA = A/3$ ,  $AD = D/3$  y  $DD = 1/3 (D-2A)$ . Así mismo se definen las funciones  $J_1 = A - D$  y  $J_2 = 2A - D$ , que fácilmente se ve satisfacen las combinaciones  $J_1 J_1 = J_1$ ,  $J_2 J_2 = J_2$  y  $J_1 J_2 = D$ , con el objeto de construir una función cuya  $n$ -ésima convolución sea equivalente a  $(D-0A)^n$  y esa vez sea fácilmente calculada.

$$\Delta\Delta = \int \tilde{A}(13) \tilde{A}(32) 1/4\pi d\Omega_3 = 1/4\pi \int (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_3) (\hat{s}_3 \cdot \hat{s}_2) d\phi_3 d(-\cos\theta_3)$$

$$\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j = \cos\theta_{ij} = \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos(\phi_i - \phi_j) \sin\theta_i \sin\theta_j \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$\Delta\Delta = 2\pi/4\pi \int [\cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos^2\theta_3 - 1/2 \cos(\phi_2 - \phi_1) \sin\theta_1 \sin\theta_2 \sin^2\theta_3] d(-\cos\theta_3)$$

$$= 1/3 (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \cos(\phi_2 - \phi_1) \sin\theta_1 \sin\theta_2)$$

$$= 1/3 \cos\theta_{12} = 1/3 \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

$$= 1/3 \Delta$$

$$\Delta D = \int \tilde{A}(13) \tilde{D}(32) 1/4\pi d\Omega_3 = 1/4\pi \int [3(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_3)(\hat{s}_3 \cdot \hat{k})(\hat{s}_2 \cdot \hat{k}) - (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_3)(\hat{s}_3 \cdot \hat{s}_2)] d\Omega_3$$

$$= (1/3) [3(\hat{s}_1 \cdot \hat{k})(\hat{s}_2 \cdot \hat{k}) - (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2)]$$

$$= (1/3) 0$$

$$\begin{aligned}
DD &= \int \tilde{U}(13) \tilde{U}(32) 1/4w d\Omega_3 = 1/4w \left[ 9(\hat{e}_1 \cdot \hat{k}) (\hat{e}_3 \cdot \hat{k}) (\hat{e}_3 \cdot \hat{k}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{k}) - 3(\hat{e}_1 \cdot \hat{k}) (\hat{e}_3 \cdot \hat{k}) \right. \\
&\quad \left. \times (\hat{e}_3 \cdot \hat{e}_2) + 3(\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_3) (\hat{e}_3 \cdot \hat{k}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{R}) - (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_3) (\hat{e}_3 \cdot \hat{e}_2) \right] d\Omega_3 \\
&= (1/3) \left[ 9(\hat{e}_1 \cdot \hat{R}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{R}) - 3(\hat{e}_1 \cdot \hat{R}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{R}) - 3(\hat{e}_1 \cdot \hat{R}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{R}) - (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2) \right] \\
&= (1/3) \left[ 3(\hat{e}_1 \cdot \hat{R}) (\hat{e}_2 \cdot \hat{R}) - (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2) \right] \\
&= (1/3) (D - 2A)
\end{aligned}$$


---

Fácilmente se puede ver que

$$3(D-2A) = (2+\theta)J_1 - (1-\theta)J_2$$

$$\text{donde } J_1 = A + D \text{ y } J_2 = 2A - D$$

por tanto la cadena dipolar tendrá la forma

$$\begin{aligned}
\check{p}h(12) &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-(2+\theta)z)^n J_1 + ((1-\theta)z)^n J_2 \right] \\
&= \frac{-(2+\theta)z}{1+(2+\theta)z} J_1 + \frac{(1-\theta)z}{1-(1-\theta)z} J_2 \\
&= \frac{-3z}{(1+(2+\theta)z)(1-(1-\theta)z)} \left[ D - (\theta-(1-\theta)(2+\theta)z)A \right]
\end{aligned}$$

- ((1)) véase, e.g., Fröhlick. Theory of Dielectrics, -  
2a. ed.  
(Oxford, London, 1958).  
Van Vleck, J. H. En J. Chem. Phys. 5 556 (1937).
- ((2)) Hemmer P. C. "The pair correlation function and  
ecuation of state for long-range forces".  
En J. Marth. Phys. 5 75-84 (1964).
- ((3)) Stell G., Lebowitz J. L. "Equilibrium properties  
of a system of charged particles".  
En J. Chem. Phys. 48 3706-3616 (1968).
- ((4)) Kac M., Hellfand E. "Study of several lattice -  
systems with long-range forces".  
En J. Marth. Phys. 4 1078-1088 (1963).
- ((5)) Kirkwood J. G. "The dielectric polarization of -  
polar liquids."  
En J. Chem. Phys. 7 911-919 (1939).
- ((6)) Nienhuis G., Deutch J. M. "Structure of dielec-  
trics fluids. I. The two particle distribution  
function of polar fluids".  
En J. Chem. Phys. 55 4213-4225 (1971).

- ((7)) Ramshaw, J. D. En J. Chem. Phys. 57 2684-2690 -  
(1972).
- ((8)) Nienhuis G., Deutch J.M. "Structure of dielectric  
fluids. II. The free energy and the Kerr effect  
in polar fluids".  
En J. Chem. Phys. 56 235-347 (1972).
- ((9)) Stell G., Thewmann W.K. En Phys. Rev. 186 581 -  
(1969).
- ((10)) Stell G., Lebowitz J.L., Baer S., Thewmann W. K.  
En J. Marth Phys. 7 1532 (1966).
- ((11)) Høye J. S., Steel G. "Statistical mechanics of -  
polar systems I".  
En J. Chem. Phys. 61 562-572 (1974).
- ((12)) Onsager L. En J. Am. Chem. Soc. 58 1486 (1936)
- ((13)) Wertheim M. S. "Exact solution of the mean - -  
spherical model for fluids of hard spheres -  
with permanent electric dipole moment".  
En J. Chem. Phys. 55 4291-4298 (1971).
- ((14)) Høye J.S., Stell G. "Statistical mechanics of -  
polar systems II".  
En J. Chem. Phys. 64 1942-1966 (1976).

- ((15)) Lebowitz J. L., Stell G., Baer S. "Separation of interaction potential in two parts in treating many body systems".  
En J. Math. Phys. 6 1282-1965 (1965).
- ((16)) Nienhuis G., Deutch I. M. "Comparison of two theories for two particle distribution of polar fluids".  
En J. Chem. Phys. 56 5511-5515 (1972).
- ((17)) Rushbrooke G. S., Steel G., Høye "Theory of polar liquids I. Dipolar hard spheres".  
En Mol. Phys. 26 1199-1215 (1973).
- ((18)) Rushbrooke G. S. Aspects of the equilibrium - - theory of liquids.  
Escuela latino Americana de Física. O. Novaro (1974).  
p.p. 1-88.
- ((19)) Reitz J. R., Milford F. J. Foundations of electromagnetic theory.  
Addison-Wesley, 2nd. Edition (1972).  
p.p. 1-435.