

14
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**RELAJACION DIELECTRICA EN POLIMEROS
(RELACIONES EMPIRICAS)**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
FLORENCIO CLEOFAS DE JESUS

Director de Tesis:
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

MEXICO, D. F.

1 9 9 1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

INDICE

	PAG
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ECUACIONES FUNDAMENTALES DE RELAJACION DIELECTRICA	5
EL MODELO DE DEBYE DE RELAJACION DIELECTRICA	16
EL MODELO DE COLE-DAVIDSON DE RELAJACION DIELECTRICA	21
EL MODELO DE HAVRILIAK-NEGAMI DE RELAJACION DIELECTRICA	33
EL MODELO DE COLE-COLE DE RELAJACION DIELECTRICA	40
CAPITULO II	
INTERPRETACION FISICA DE LOS PARAMETROS DEL MODELO DE HAVRILIAK-NEGAMI	42
PRINCIPIO DE CAUSALIDAD Y ANALITICIDAD DE DOMINIO	45
RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG	50
REGLAS DE SUMA (SUM-RULE)	54
CAPITULO III	
TECNICA DE AJUSTE COLE-DAVIDSON	59
FORMA ALTERNATIVA DE AJUSTE AL MODELO DE COLE-DAVIDSON	62
TECNICA DE AJUSTE HAVRILIAK-NEGAMI	64
FORMA ALTERNATIVA DE AJUSTE AL MODELO DE H-N	69
FORMA ALTERNATIVA PARA EL CALCULO DEL TIEMPO DE RELAJACION PARA EL MODELO DE H-N	71
TECNICA DE AJUSTE COLE-COLE	72
CONCLUSIONES	75
APENDICE A	78
APENDICE B	81
APENDICE C	83
APENDICE D	85
BIBLIOGRAFIA	88

PROLOGO

ESTE TRABAJO SE REALIZO GRACIAS A LA VALIOSA COOPERACION

Y ESTIMULO DEL DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO.

DESEAMOS AGRADECER AL CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

CONDUMEX, POR PROPORCIONAR LA BECA DURANTE UN AÑO PARA LA

TERMINACION DE TESIS.

INTRODUCCION

El primer modelo de relajación dieléctrica, fué planteado inicialmente por Debye en el año de 1929¹. El mismo describe el comportamiento de algunos líquidos polares diluidos en solventes no polares, muchos polímeros² a bajas temperaturas como el polietileno, tereftalato, polimetil metacrilato, acetato de polivinilo, etc.. Este modelo de relajación dieléctrica está representado por una semicircunferencia en el plano complejo. Otro de los modelos de relajación dieléctrica muy conocido lo constituye el modelo de Cole-Cole^{1,3}. El cual es muy útil, que inicialmente se usaba para estudiar membranas y tejidos, fué en 1941 cuando K.S. Cole y R.H. Cole lo probaron para líquidos como el Agua a distintas temperaturas, Alcohol Etilico, Glicerina, Sólidos como el Hielo, 1,2,4 Trimetilo, 3,5,6 Triclorobenzeno, Ciclopentanol, Halowax, Parafina, Pyrex, Mica, etc.. También puede describir la relajación de una variedad de polímeros en solución y sólidos amorfos, describe arcos de circunferencia en el plano complejo, y en cuyo modelo aparece un parámetro α que varía de cero a uno.

A inicios de los años 50 Cole-Davidson^{1,4} plantearon otro modelo de relajación dieléctrica, el cual es capaz de describir el glicerol, glicol propileno y n-propanol a muy bajas temperaturas, ese modelo de relajación dieléctrica en el plano complejo describe un arco sesgado, donde para bajas frecuencias es una semicircunferencia y para altas frecuencias su comportamiento es de una línea recta. En el cual hace la aparición un parámetro de ajuste β que varía entre cero y uno. El modelo de relajación dieléctrica que planteó Havriliak-Negami⁵ a finales de los años 60, puede ser empleado para una gran variedad de líquidos

,soluciones poliméricas y polímeros amorfos, algunos de estos polímeros son: policarbonato , polim-clorostireno, laurato de polivinilo, polimetil acrilato y acetato de polivinilo. Este modelo consta de dos parámetros de ajuste α y β , ambos varían de cero a uno, y en el plano complejo describe un arco sesgado, para bajas frecuencias es una semicircunferencia y para frecuencias altas es una línea recta, este modelo es una combinación de Cole-Davidson y Cole-Cole ,el cual es:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}$$

En la siguiente tabla se ve como la ecuación de Havriliak-Negami se reduce a los casos particulares, variando α y β .

$\alpha = 0, \beta = 1$	Debye
$\alpha = 0, 0 \leq \beta \leq 1$	Cole-Davidson
$\beta = 1, 0 \leq \alpha \leq 1$	Cole-Cole

Dada la importancia que últimamente ha tomado en las investigaciones de relajación dieléctrica en polímeros el modelo de H-N , el presente trabajo está enfocado a su estudio. El objetivo de la tesis es hacer un análisis descriptivo del modelo de relajación dieléctrica de Havriliak-Negami, observar cómo está relacionado con los modelos de Debye, Cole-Davidson y Cole-Cole. Comparar datos experimentales para varios polímeros, y la parte más importante del trabajo, es la obtención de los parámetros de ajuste α , β y el tiempo de relajación τ mediante una nueva técnica, que consideramos una alternativa para ahorrar tiempo, ya que goza de sencillez en su utilización e implementación en los equipos de laboratorio, acoplados a un procesador de datos.

Este trabajo de tesis esta dividido en tres capítulos. En el primer capítulo se encuentran las ecuaciones básicas de relajación dieléctrica, como son la ecuación de Debye para un tiempo simple de relajación. De esta ecuación se deduce la parte real e imaginaria, las dos tangentes del ángulo de pérdida dieléctrica y los máximos de la parte imaginaria y de la tangente del ángulo de pérdida. En éste capítulo se realizan los mismos cálculos para el modelo de C-D y H-N excepto el cálculo de los máximos de la tangente en estos dos últimos modelos. Al final de este capítulo se trazan las gráficas de las ecuaciones encontradas, para observar el comportamiento de diversos polímeros a distintas temperaturas.

El segundo capítulo se inicia con la interpretación gráfica de los parámetros del modelo de H-N. Se presenta enseguida compatibilidad física de cada uno de los modelos, usando el principio de Causalidad^{6,7,8}, las reglas de Kramers-Kronig y las reglas de Suma(Sum-Rule). Del modelo de Debye es el único que se resuelven las integrales, y del modelo de C-D y H-N quedan indicadas ya que no son inmediatas, sino que requieren de algún método numérico para calcularlas.

En el tercer capítulo se menciona como C-D⁴ obtiene los parámetro α y τ usando gráficas y ecuaciones. Además se da una alternativa de cómo encontrar estos parámetros mediante un programa de computadora, usando las ecuaciones ya deducidas para ese fin, continuamos en ese mismo capítulo con la técnica que uso H-N⁵ para obtener los parámetros α , β y τ usando gráficas y ecuaciones.

Al final del capítulo decimos cual es la técnica propuesta por

nosotros para encontrar los parámetros α , β y τ mediante un programa de computadora diseñado por nosotros, auxiliándonos de las ecuaciones deducidas .

El método propuesto como objetivo de tesis es de mucha utilidad, ya que sólo hace uso de las ecuaciones deducidas y de los datos experimentales que se obtienen en los laboratorios. Esto es un avance, pues en la actualidad se utilizan métodos gráficos para obtener dichos parámetros de ajuste.

CAPITULO I
CARACTERISTICAS DE LA RELAJACION DIELECTRICA

1).-ECUACIONES FUNDAMENTALES DE RELAJACION DIELECTRICA

La inmensa mayoría de los polímeros son materiales dieléctricos, los cuales colocados en un campo eléctrico aparece en ellos un momento dipolar eléctrico es decir, la polarización eléctrica inducida.

La polarización de un dieléctrico es \vec{P} y puede ser representada por la siguiente suma:

$$\vec{P} = \vec{P}_{or} + \vec{P}_{def} \quad (1)$$

donde \vec{P}_{or} es la polarización debida a la orientación de los dipolos permanentes y \vec{P}_{def} es la polarización de deformación^{6,7}, resultado de la distorsión de la nube electrónica del átomo.

Los dipolos permanentes son caracterizados por la magnitud del momento dipolar \vec{p} ; $\vec{p} = q \vec{Y}$, donde q es la magnitud de la carga, \vec{Y} es el vector de separación de las cargas.

En ausencia de un campo eléctrico los dipolos permanentes son distribuidos aleatoriamente y el momento dipolar total es cero. Cuando un campo eléctrico es aplicado, ocurre una cierta orientación de los dipolos y un momento dipolar eléctrico orientado aparece caracterizado por el vector de polarización \vec{P}_{or} .

El papel de dipolos permanentes en polímeros lo realizan los grupos polares o cadenas poliméricas, por ejemplo, en el caso del clorato de polivinyl el C-CL es el dipolo.

En los dieléctricos no polares el momento dipolar eléctrico \vec{P}_{def} aparece cuando un campo eléctrico es aplicado a la molécula de un dieléctrico, pues este campo eléctrico afecta los átomos de la molécula deformando su cubierta electrónica, ya que son desplazados y aparece con esto un dipolo, es decir aparece un momento dipolar inducido. Este momento dipolar inducido es proporcional a la magnitud del campo eléctrico aplicado:

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E} \quad (2)$$

donde α es cierto coeficiente llamado coeficiente de polarizabilidad de la molécula, ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

La polarización en un dieléctrico aparece debido al campo eléctrico aplicado, pero no sólo depende del campo eléctrico, sino de las propiedades de la molécula del dieléctrico y es por eso que para un tipo de dieléctrico (excepto para materiales ferroeléctricos) el vector de polarización se puede escribir como:

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (3)$$

donde χ es conocida como constante de susceptibilidad dieléctrica. Las propiedades eléctricas del dieléctrico son caracterizadas por el momento dipolar eléctrico que aparece cuando un campo eléctrico es aplicado.

La parte de deformación \vec{P}_{def} de este momento dipolar aparece muy

rápidamente en 10^{-13} a 10^{-14} segundos. El tiempo de duración del momento de orientación del dipolo, depende considerablemente de la temperatura, de la cubierta electrónica de las moléculas y de las fuerzas de interacción intermolecular.

De suma importancia en la consideración de las propiedades eléctricas del dieléctrico lo constituye el cálculo de la magnitud del campo eléctrico \vec{E}_i que actúa sobre una molécula. El valor de E_i (ver apéndice A) es:

$$\vec{E}_i = \vec{E} + (1/3\epsilon_0) \vec{P} \quad (4)$$

siendo \vec{E} la magnitud del campo macroscópico^o, y \vec{P} la polarización de todas las moléculas de la muestra. La ec. (4) es válida para cristales del sistema cúbico o sistemas con simetría esférica en la distribución de los dipolos.

Un papel considerable en la descripción de las propiedades eléctricas de los sólidos dieléctricos lo juega también el vector de desplazamiento \vec{D} . En sólidos anisotrópicos el desplazamiento eléctrico es un tensor. La relación entre las cantidades \vec{D} y \vec{E} conduce a determinar la constante dieléctrica de sólidos. Para un material isotrópico se tiene que:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5)$$

de las ecuaciones (3) y (5) se encuentra

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} (1 + \chi) = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (6)$$

donde

$$c = 1 - \alpha \quad (7)$$

Usando la ecuación (4) podemos escribir la ecuación (2) como

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \left[\vec{E} + (1/3\epsilon_0) \vec{P} \right] \quad (8)$$

Entonces el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen de un dieléctrico puede ser definido como:

$$\vec{P} = n \vec{p} = n \alpha \epsilon_0 (\vec{E} + 1/3\epsilon_0 \vec{P}) = n \alpha \epsilon_0 \vec{E} + na/3 \vec{P} \quad (9)$$

de donde n es el número de moléculas por unidad de volumen, entonces.

$$\vec{P} = 3(n\alpha\epsilon_0\vec{E})/(3-na) \quad (10)$$

Se sabe que cuando un dieléctrico se introduce en un campo eléctrico, los dipolos se orientan, pero no instantáneamente sino que tardan cierto tiempo. Este tiempo de orientación, es estimado más fácilmente para ciertos materiales polares sólidos, en los cuales los dipolos consisten en pares móviles de iones negativos y positivos, de carga e separados a una distancia a .

Los iones tienen cierta posición de equilibrio fijo en el sólido (debido a la fuerza restauradora de la energía térmica más que a la energía potencial elástica), pero pueden efectuar saltos^{5,8} hasta otras posiciones vecinas permitidas. Por medio de estos saltos, el dipolo puede girar hasta alinearse con un campo aplicado, o regresar a la orientación aleatoria al eliminarse el

campo. El tiempo promedio de un salto se le conoce como tiempo de relajación. Se le denota como τ que se conoce como tiempo de relajación dieléctrica.

Si la variación del campo eléctrico con el tiempo es periódica entonces el período de variación será $T = 2\pi/\omega$, donde ω es la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Cuando un campo eléctrico varía senoidalmente con el tiempo se expresa como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (11)$$

donde \vec{E}_0 no depende del tiempo y $\omega/2\pi$ es la frecuencia en ciclos por segundo, si este campo perdura por cierto tiempo, \vec{D} también varía periódicamente en el tiempo³, en general, \vec{D} y \vec{E} no se encontrarán en fase, y el ángulo de desfaseamiento es dado por δ , es decir:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) = \vec{D}_0 \cos \omega t \cos \delta + \vec{D}_0 \sin \omega t \sin \delta \quad (12)$$

o bien

$$\vec{D} = \vec{D}_1 \cos \omega t + \vec{D}_2 \sin \omega t \quad (13)$$

donde

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_0 \cos \delta, \quad \vec{D}_2 = \vec{D}_0 \sin \delta \quad (14)$$

En la mayoría de los dieléctricos \vec{D}_0 es proporcional a \vec{E}_0 pero la razón D_0/E_0 generalmente depende de la frecuencia. Por lo tanto dos distintas constantes dieléctricas que dependen de la frecuencia son $\epsilon_1(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega)$.

$$D_1 = \epsilon_1 E_0 \quad \text{y} \quad D_2 = \epsilon_2 E_0 \quad (15)$$

usando las ecuaciones (14) y (15) se obtiene

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\epsilon_2 E_0}{\epsilon_1 E_0} = \frac{D_2 \operatorname{sen} \delta}{D_0 \operatorname{cos} \delta} = \tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (16)$$

se puede mostrar que ϵ_2 es proporcional a la pérdida de energía en dieléctricos⁶.

Mientras la frecuencia se aproxima a cero (en el caso cuando el campo eléctrico es estático, no hay pérdida de energía), y entonces:

$$\epsilon_2(\omega) \longrightarrow 0, \quad \epsilon_1(\omega) \longrightarrow \epsilon_1 \quad \text{si} \quad \omega \longrightarrow 0 \quad (17)$$

y

$$\epsilon_1(\omega) \longrightarrow \epsilon_\infty, \quad \text{cuando} \quad \omega \longrightarrow \infty \quad (18)$$

ϵ_1 es la constante dieléctrica estática, ϵ_∞ para frecuencias altas. Las anteriores ecuaciones se pueden escribir en una forma condensada, introduciendo una constante dieléctrica compleja ϵ^* , que consta de una parte real ϵ' y otra imaginaria ϵ'' , ésta última conocida como factor de pérdida dieléctrica es decir:

$$D = \epsilon_0 \epsilon^* E \quad (19)$$

donde

$$\epsilon^* = \epsilon' + i \epsilon'' \quad (20)$$

con $\epsilon_1 = \epsilon'$ y $\epsilon_2 = \epsilon''$, entonces podemos también expresar^{6,9}.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (21)$$

conocida como factor de pérdida dieléctrica tangente.

Ahora consideraremos la relación que existe entre el desplazamiento eléctrico \vec{D} , y la intensidad del campo eléctrico \vec{E} , en un dieléctrico polimérico. El desplazamiento dieléctrico en un medio isotrópico se puede representar mediante la siguiente suma:

$$\vec{D} = \vec{D}_\infty + \vec{D}_1 \quad (22)$$

donde \vec{D}_∞ es el desplazamiento eléctrico cuando el material está sometido a una frecuencia de oscilación infinita, $\omega \rightarrow \infty$ y \vec{D}_1 es la parte de disipación del desplazamiento eléctrico. El desplazamiento dieléctrico \vec{D}_∞ está definido como:

$$\vec{D}_\infty = \epsilon_0 \epsilon'_\infty \vec{E} \quad (23)$$

que es parecida a la ecuación (15) con ϵ'_∞ como constante dieléctrica cuando $\omega \rightarrow \infty$. La parte de disipación del desplazamiento eléctrico ésta dada por:

$$\vec{D}_1 = \epsilon_0 \epsilon_1 \vec{E} \quad (24)$$

siendo ϵ_1 la constante del dieléctrico⁶. La representación del desplazamiento eléctrico como la suma de dos términos es justificado, puesto que el momento dipolar eléctrico del dieléctrico es resultado de la aplicación de un campo eléctrico el cual tiene dos componentes.

Se puede notar que la expresión para el desplazamiento eléctrico (23) es, estrictamente hablando, válida únicamente para campos eléctricos que no dependen del tiempo. Si el campo eléctrico \vec{E} aplicado al dieléctrico varía periódicamente con el tiempo, el desplazamiento eléctrico D en ese punto del material en un tiempo dado puede depender no únicamente de la magnitud del campo eléctrico sino también de la respuesta anterior del dieléctrico.

Si el período de variación del campo eléctrico es proporcional con el tiempo, para establecer el equilibrio, el proceso de relajación juega un papel activo en el material. Es obvio que el proceso de transición al equilibrio ocurre de una manera en el cual el proceso de relajación se sobrepone. Por lo tanto en un polímero dieléctrico real, colocado en un campo eléctrico que varíe senoidalmente, el vector de desplazamiento eléctrico debe tomar en cuenta a las respuestas anteriores del material.

Así para describir las propiedades dieléctricas del polímero, se pueden usar ciertos valores no en equilibrio \vec{D}_1 distintos del estado estático \vec{D}_{01} , el cual corresponde a un campo eléctrico estático (independiente del tiempo).

Asumiendo que la diferencia de \vec{D}_1 con el valor \vec{D}_{01} es pequeña, se puede escribir la siguiente ecuación de relajación:

$$\partial \vec{D}_1 / \partial t = -\frac{1}{\tau} (\vec{D}_1 - \vec{D}_{01}) \quad (25)$$

La ecuación anterior se puede considerar como un corolario del fenómeno que ocurre en un sistema térmico polarizado, para la termodinámica de procesos irreversible.

Es decir, para un sistema térmico polarizado en el cual no existe

flujo viscoso la conducción térmica o difusión ocurre, donde los efectos magnéticos se desprecian, la intensidad de la fuente de entropía está dada por⁷:

$$\sigma_p = - \frac{\rho}{T} \frac{d\vec{p}}{dt} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \geq 0 \quad (26)$$

Si el sistema tiene densidad uniforme y permanece en reposo ($v = 0$, que es la velocidad del observador en el medio), entonces la anterior expresión se convierte en:

$$\sigma_p = - \frac{1}{T} \varepsilon \vec{p} / \partial t (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) \quad (27)$$

La ley fenomenológica lineal, correspondiente a la ecuación (27) y para un sistema isotrópico es:

$$\partial \vec{p} / \partial t = - \frac{L}{T} (\vec{E}_{eq} - \vec{E}) = - \frac{L}{T \epsilon_0} (\vec{p} - \epsilon_0 \vec{E}) \quad (28)$$

Se ve que la ecuación (28) es similar con la ecuación (25). Ahora, si el campo eléctrico aplicado al dieléctrico varía con el tiempo $E(t)$. Usamos las transformadas de Fourier para pasar al espacio de frecuencias, las transformadas de Fourier son las siguientes:

$$\vec{D}(t) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (29)$$

$$\vec{E}(t) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (30)$$

y también

$$\vec{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(t) e^{i\omega t} dt \quad (31)$$

$$\vec{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(t) e^{i\omega t} dt \quad (32)$$

y entonces la ecuación fenomenológica (25) se convierte en

$$-i\omega \vec{D}_1 = -\vec{D}_1 + \vec{D}_{c1} \quad (33)$$

6

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_{c1}(\omega) \epsilon_1(\omega) \quad (34)$$

con

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{\epsilon_{01}}{1 - i\omega\tau} \quad (35)$$

ϵ_{01} es el valor de la constante dieléctrica a bajas frecuencias.

En polímeros Comúnmente se emplea un espectro de tiempos de relajación más bien que un simple tiempo de relajación¹⁰, como resultado de la presencia de grandes cadenas poliméricas.

Cuando se tiene un número arbitrario de procesos de relajación, la ecuación (35) se puede escribir como:

$$\epsilon_1(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{\epsilon_{0j}}{1 - i\omega\tau_j} \quad (36)$$

La suma se puede explicar por el hecho de que, el vector de desplazamiento total, es la contribución de cada dipolo es decir:

$$D = \sum_j D_j = \sum_j c_j(\omega) \vec{E} \quad \text{donde} \quad c_j = \sum_j c_j(\omega).$$

De las ecuaciones (22), (23) (24) y (36) se obtiene:

$$\vec{D} = c_0 c(\omega) \vec{E} \quad (37)$$

donde

$$c(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{c_{0j}}{1 - i\omega\tau_j} + c_\infty \quad (38)$$

Ahora usando las expresiones (19), (20) (22) y (37) se encuentra:

$$c'(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{c_{0j}}{1 + \omega^2\tau_j^2} + c_\infty \quad (39)$$

$$c''(\omega) = \sum_{j=1}^n \frac{c_{0j}\omega\tau_j}{1 + \omega^2\tau_j^2} \quad (40)$$

De las ecuaciones (39) y (40) se observa la presencia de un espectro discreto de tiempo de relajación, que aparece en los polímeros cuando el campo eléctrico varía con el tiempo.

Ahora pasamos del espectro discreto de tiempo de relajación al continuo si $n \rightarrow \infty$, obteniendo las expresiones para las ecuaciones (39) y (40):

$$c'(\omega) = \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau + c_\infty \quad (41)$$

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau \quad (42)$$

donde $H(\tau)$ es la densidad del espectro del tiempo de relajación dieléctrica, y cuando $\omega\tau \rightarrow \infty$, $\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty}$ y $\epsilon'' \rightarrow 0$ esta condición corresponde a altas frecuencias. El otro caso es cuando $\omega\tau \rightarrow 0$, correspondiente a bajas frecuencias, entonces si $\omega\tau \rightarrow 0$ entonces tenemos que:

$$\epsilon'(\omega) = \int_0^{\infty} H(\tau) d\tau + \epsilon_{\infty} \quad (43)$$

$$\epsilon''(\omega) \rightarrow 0$$

Como resultado de la polarización del dieléctrico polimérico, habrá un movimiento de las cadenas poliméricas, que será el responsable del espectro que aparece cuando se le aplica un campo eléctrico variable, pero como en un polímero existen muchísimas cadenas, entonces podemos considerar este espectro discreto de tiempo de relajación como un continuo. En completa concordancia con las ecuaciones (41) y (42).

2).- EL MODELO DE DEBYE DE RELAJACION DIELECTRICA

Posiblemente el primer modelo más eficiente que describe la relajación dieléctrica en algunos líquidos y sólidos polares, es el que plantea Debye¹¹. Este modelo de relajación dieléctrica se puede obtener ya sea considerando a las moléculas del dieléctrico como osciladores armónicos (dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico variable, ver apéndice B). La ecuación de Debye para un dieléctrico polimérico se obtiene de la siguiente forma de la ecuación (36), tomando un simple tiempo de relajación entonces se tiene:

$$c(\omega) = \frac{c_1}{1 - i\omega\tau} + c_\infty \quad (44)$$

Al variar la frecuencia de cero a infinito de $c'(\omega)$ es decir si $c'(\omega \rightarrow 0) = c_0 = c_\infty + c_1$ y $c'(\omega \rightarrow \infty) = c_\infty$ entonces.

$$c_1 = c_0 - c_\infty \quad (45)$$

de donde se encuentra que las partes real e imaginaria están dadas como:

$$c'(\omega) = \frac{(c_0 - c_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} + c_\infty \quad (46)$$

$$c''(\omega) = \frac{(c_0 - c_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (47)$$

Estas ecuaciones son la forma más usual de las ecuaciones de Debye conocidas como "forma canónica de las ecuaciones de Debye", la ecuación (47) como ya se había mencionado, se conoce como factor de pérdida dieléctrica. Ahora usando $c'(\omega)$ y $c''(\omega)$ se puede obtener $\tan\delta = c''(\omega)/c'(\omega)$, el factor de pérdida dieléctrica tangente, que ya se había mencionado, usando las ecuaciones (46) y (47) se encuentra que :

$$\tan \delta = c''(\omega)/c'(\omega) = \frac{(c_0 - c_\infty)\omega\tau}{(c_0 + \omega^2\tau^2 c_\infty)} \quad (48)$$

Si se sitúa en el plano complejo, entonces las ecuaciones (46) y (47) serán expresadas en senos y cosenos.

$$c'(\omega) = (c_0 - c_m) \cos^2 \phi + c_m \quad (49)$$

$$c''(\omega) = \text{sen} \phi \cos \phi (c_0 - c_m) \quad (50)$$

Usando las componentes del plano complejo se tiene

$$\tan \phi = \omega \tau \quad (51)$$

o bien

$$\phi = \tan^{-1} \omega \tau \quad (52)$$

y usando la ecuación (52) para expresar nuevamente nuestras ecuaciones en términos de $\omega \tau$.

$$c'(\omega) = (c_0 - c_m) \cos^2(\tan^{-1} \omega \tau) + c_m \quad (53)$$

$$c''(\omega) = (c_0 - c_m) \text{sen}(\tan^{-1} \omega \tau) \cos(\tan^{-1} \omega \tau) \quad (54)$$

$$\tan \delta = \frac{(c_0 - c_m) \text{sen}(\tan^{-1} \omega \tau) \cos(\tan^{-1} \omega \tau)}{(c_0 - c_m) \cos^2(\tan^{-1} \omega \tau) + c_m} \quad (55)$$

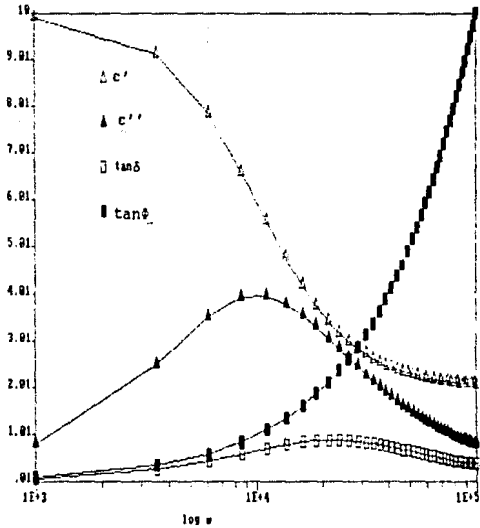
y además⁵

$$\tan \delta = \frac{c''}{c' - c_m} = \omega \tau \quad (56)$$

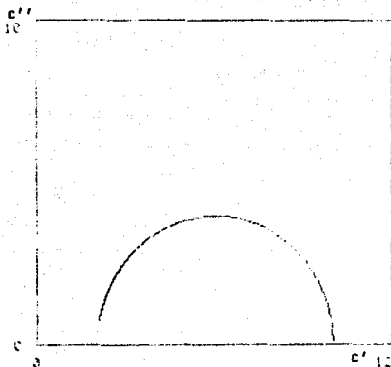
Comparando la ecuación (51) con (56) se tiene que los argumentos $\phi = \delta$, la ecuación (56) nos será de gran utilidad posteriormente.

El máximo de c'' tomando la ecuación (47) ó (54) se obtiene cuando $\omega \tau = 1$, y $\phi = \pi/4$ donde se encuentra:

GRAFICA NUMERO 1



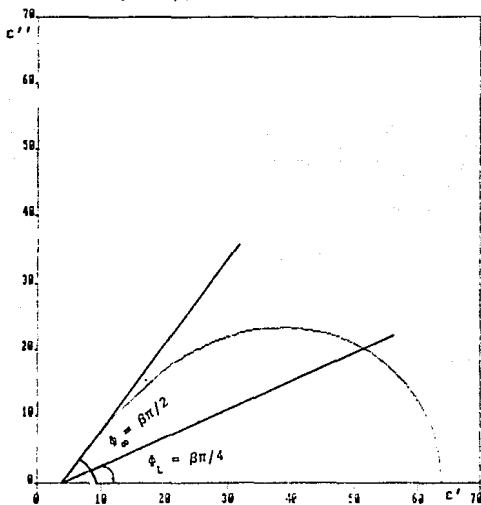
Gráfica 1, comportamiento de las ecuaciones 53, 54, 55 y 56 con $\epsilon_0 = 10$ y $\epsilon_m = 2$, $\tau = 1 \times 10^{-4}$ s



gráfica 2 $c''(\omega)$ vs $c'(\omega)$
 con $c_0 = 10$, $c_\infty = 2$ y $\tau = 1 \times 10^{-4}$

gráfica 3 $c''(\omega)$ vs $c'(\omega)$
 con $c_0 = 639$, $c_\infty = 41$, $\tau = 1.24 \times 10^{-4}$ temperatura de $T = -50^\circ\text{C}$ y con $\beta = 0.603$

GRAFICA 3, PARA EL MODELO DE COLE-DAVIDSON



$$\epsilon(\omega)''_{\max} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{2} \quad (57)$$

Y el máximo de $\tan \delta$ es cuando $\omega\tau = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$ por lo que

$$\tan \delta_{\max} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{2(\epsilon_0\epsilon_\infty)^{1/2}} \quad (58)$$

Para ver el comportamiento de las ecuaciones (53), (54), (55) y (56) realizamos una gráfica (gráfica 1), donde podemos observar los máximos de las ecuaciones ϵ'' y $\tan \delta$.

3).-EL MODELO DE COLE-DAVIDSON DE RELAJACION DIELECTRICA

Los modelos empíricos que describen el comportamiento de la relajación dieléctrica en líquidos son de gran importancia, el grado de exactitud para describir tal comportamiento también lo es, pues mientras más exactos son, más exacta y precisa será la descripción del material dieléctrico.

El modelo propuesto por Cole-Davidson en 1951, describe la región de altas frecuencias de una gran variedad de líquidos, soluciones poliméricas y glicoles a muy bajas temperaturas, tal modelo es^{1,4,12}:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = (1 + i\omega\tau)^{-\beta} \quad (59)$$

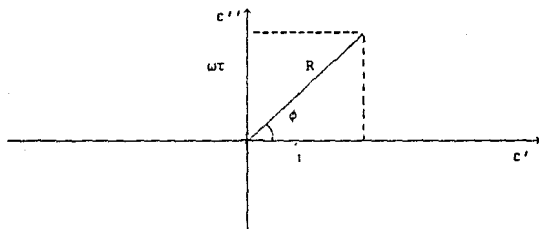
donde β es un parámetro positivo no mayor que uno, y que fue usado originalmente para representar la exactitud del experimento. Esta

ecuación describe el comportamiento del glicerol y 1,2 Propanodiol y es útil para una gran variedad de líquidos orgánicos similares.

La figura que representa esta ecuación en el plano complejo, se ilustra en la gráfica 3, se observa que es una curva asimétrica. Para frecuencias bajas es una semicircunferencia, con centro en el eje horizontal que corta en el punto c_0 . Para frecuencias altas se tiene una línea recta, que corta al eje horizontal en c_∞ formando un ángulo $\phi = \pi\beta/2$.

Ayudandonos de la gráfica 4 podemos escribir la ecuación (59) de la siguiente forma :

$$\frac{c^*(\omega) - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = (R\cos\phi + iR\sin\phi)^{-\beta} \quad (60)$$



Gráfica 4

La ecuación anterior se puede reescribir ahora como:

$$\frac{c^*(\omega) - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = R^{-\beta} e^{-i\beta\phi} \quad (61)$$

De la gráfica 4 se tiene $R^{-\beta} = \cos^{\beta} \phi$ y con la ecuación (61) se obtiene la parte real e imaginaria :

$$c'(\omega) = (c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} \phi \cos \beta \phi + c_{\infty} \quad (62)$$

$$c''(\omega) = (c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} \phi \sin \beta \phi \quad (63)$$

y

$$\tan \delta = \frac{(c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} \phi \sin \beta \phi}{(c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} \phi \cos \beta \phi + c_{\infty}} \quad (64)$$

En la gráfica 5(a) y 5(b) se observa el comportamiento de c' , c'' , $\tan \delta$ y $\tan \delta'$, como en el caso de Debye c_0 es la constante dieléctrica para bajas frecuencias y c_{∞} es para altas frecuencias. De la gráfica 4 también se obtienen:

$$\tan \phi = \omega \tau \quad (65)$$

es decir

$$\phi = \tan^{-1} \omega \tau \quad (66)$$

auxiliandonos de la ec. anterior, las ecuaciones (62), (63) y (64) en función de ω son:

$$c'(\omega) = (c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} (\tan^{-1} \omega \tau) \cos (\beta \tan^{-1} \omega \tau) + c_{\infty} \quad (67)$$

$$c''(\omega) = (c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} (\tan^{-1} \omega \tau) \sin (\beta \tan^{-1} \omega \tau) \quad (68)$$

$$\tan \delta = \frac{(c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} (\tan^{-1} \omega \tau) \sin (\beta \tan^{-1} \omega \tau)}{(c_0 - c_{\infty}) \cos^{\beta} (\tan^{-1} \omega \tau) \cos (\beta \tan^{-1} \omega \tau) + c_{\infty}} \quad (69)$$

Las ecuaciones (62) y (63) se pueden escribir como¹²:

$$\frac{c' - c_m}{c_0 - c_m} = \cos^{\beta} \phi \cos \beta \phi \quad (70)$$

$$\frac{c''}{c_0 - c_m} = \cos^{\beta} \phi \operatorname{sen} \beta \phi \quad (71)$$

usando la gráfica 3 podemos escribir.

$$\tan \phi = \frac{c''}{c' - c_m} = \tan \beta \phi \quad (72)$$

donde la ecuación (56) es similar a la ecuación (72), y de la anterior se encuentra que los ángulos.

$$\phi = \beta \phi \quad (73)$$

La recta bisectriz corta a la curva cuando $\omega r = 1$, y empleando las ecuaciones (66) y (73) tenemos que $\phi = \pi / 4$, que es el ángulo para bajas frecuencias (gráfica 3).

$$\phi_L = \beta \pi / 4 \quad (74)$$

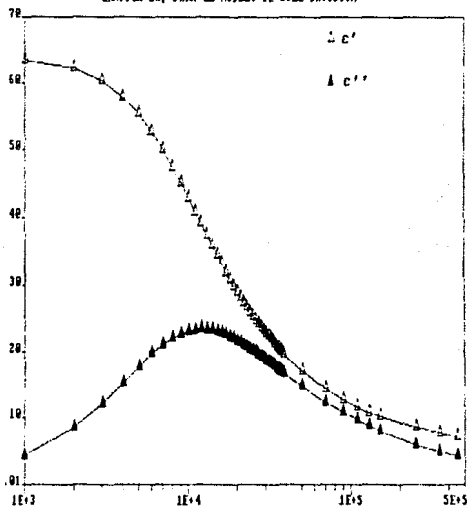
Ahora si $\omega r \rightarrow \infty$, y de las ecuaciones (66) y (73) se tiene que $\phi = \pi / 2$, entonces:

$$\phi_m = \beta \pi / 2 \quad (75)$$

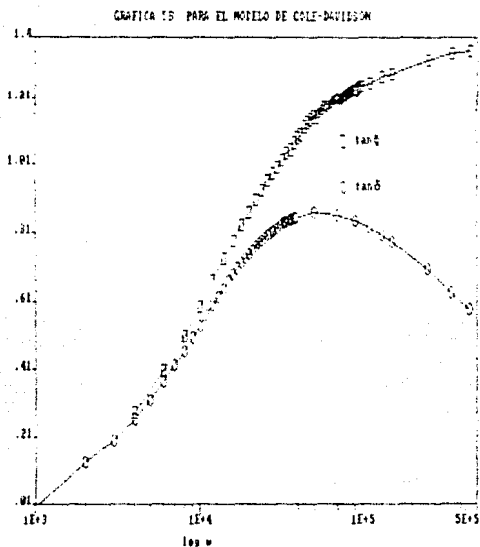
Para observar el comportamiento de éstas ecuaciones vease la gráfica 3.

Se obtiene $c''_{\text{máx}}$ de (63) haciendo $\partial c'' / \partial \omega = 0$ encontrando que:

GRAFICA 5A, PARA EL MODELO DE COLE-DAVIDSON



Gráfica No. 5A, nos muestra el comportamiento de las ecuaciones 67, 68 Para el glicerol³, con $c_0 = 63.9$, $c_{\infty} = 4.1$, $\beta = 0.603$ y $\tau = 1.1.24 \times 10^{-4}$ a temperatura $T = -50^{\circ}\text{C}$.



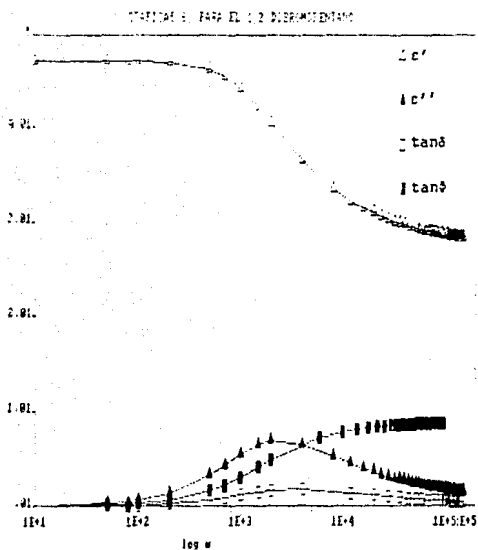
Gráfica 5B, para observar el comportamiento de las ecuaciones (69) y (72) usando el glicerol.

$$\phi_{max} = \frac{\pi}{2(\beta + 1)} \quad (76)$$

sustituyendo en (63) se convierte en:

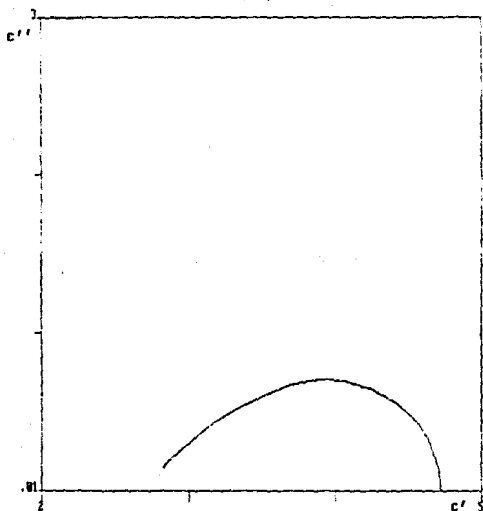
$$c''_{max} = \cos^{\beta} \left(\frac{\pi}{2(\beta + 1)} \right) \sin \left(\beta \frac{\pi}{2(\beta + 1)} \right) (c_o - c_m) \quad (77)$$

Para ver el comportamiento de las ecuaciones (67), (68), (69) y (72) se muestran las gráficas 5(a) y 5(b) , donde la variable independiente es ω . Enseguida se presenta la curva característica de algunos líquidos¹² a distintos valores de c_o , c_m , τ y a diferentes temperaturas (ver gráficas 6, 7, 8 y 9).



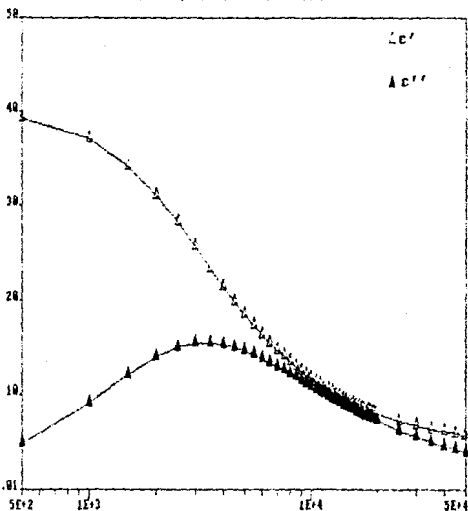
gráfica 6. donde se ve el comportamiento de c' , c'' , $\tan \delta$ y $\tan \phi$ para el 1,2-dibromopentano¹² a $T = -112^\circ\text{C}$ con $c_0 = 4.725$, $c_\infty = 2.65$, $\beta = 0.463$ y $\tau = 7.58 \times 10^{-4}$.

GRÁFICA 7. C-C PARA EL 1,2-DIBROMOPENTANO



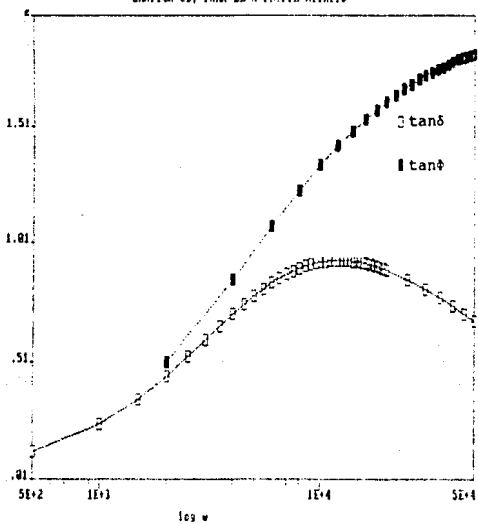
Gráfica No.7. c' vs c'' para el Dibromopentano

GRAFICA 8A, PARA EL n-PROPYL NITRITO



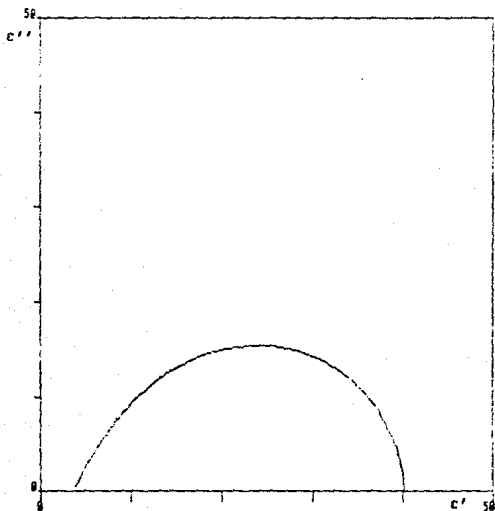
gráfica 8A donde se observa el comportamiento de c' , y c'' para el n-Propilnitrito¹² a $T = 95.9^\circ\text{K}$ y con $\epsilon_0 = 40.13$, $\epsilon_\infty = 3.58$, $\beta = 0.705$ y $\tau = 3.93 \times 10^{-4}$.

GRAFICA 8B, PARA EL n-PROPILNITRITO



gráfica 8B muestra el comportamiento de las ecuaciones $\tan \delta$ y $\tan \phi$ para el n-propilnitrito.

GRAFICA 9. C-C PARA EL n-PROPILNITRITO



gráfica No.9 c' vs c'' para el n-Propilnitrito

4).- EL MODELO DE HAVRILIAK Y S. NEGAMI DE RELAJACION DIELECTRICA

Mostraremos otro tipo de función empírica de dispersión dieléctrica, propuesta por Havriliak y Negami⁵.

Ellos analizaron los parámetros de dispersión para dieciocho polímeros usando datos experimentales y así observar el comportamiento de $\epsilon^*(\omega)$.

En esta función de dispersión aparecen dos parámetros, α y β , estos dos parámetros no pueden ser definidos en términos de un modelo molecular desde el punto de vista descriptivo. α describe el ancho de la dispersión y varía de cero a uno. β describe el sesgo de la dispersión, y toma un valor entre de cero y uno. Con los dos parámetros anteriores podemos describir mejor la dispersión de muchos polímeros amorfos y soluciones poliméricas^{1,13,14,15}.

Una función de dispersión para el proceso de relajación dieléctrica puede tomar cualquiera de las dos formas siguientes; un arco circular (modelo de Debye) el cual es más común, o bien un arco sesgado (modelo de Cole-Davidson). H-N usaron estas dos formas, obteniendo con ello datos muy confiables.

Después de haber estudiado dieciocho polímeros, Havriliak-Negami concluyeron que, todos respondían al mismo comportamiento gráfico en el plano complejo, es decir de un arco sesgado a altas frecuencias y de un arco circular a bajas frecuencias (ejemplo ver gráfica 11), y para representar tal comportamiento postularon la función empírica de relajación dieléctrica siguiente^{1,5,16,17}:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{-\beta} \quad (78)$$

Esta función empírica coincide con los datos, y además es una función que puede ser considerada como una función general, pues cuando $\alpha = 0$ y $0 \leq \beta \leq 1$ se obtiene la función de relajación propuesta por Cole-Davidson, si $\beta = 1$ y $0 \leq \alpha \leq 1$ la muy conocida función de relajación dieléctrica de Cole-Cole³ y con $\beta = 1$ y $\alpha = 0$ se reduce a la función de relajación dieléctrica de Debye .

La ecuación (78) también se puede escribir como:

$$\epsilon^*(\omega) = \left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{-\beta} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) + \epsilon_\infty \quad (79)$$

Usando el teorema de Denoivre varias veces (ver apéndice C) podemos escribir la parte real e imaginaria de la siguiente manera:

$$\epsilon'(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R^{-\beta} \cos\beta\phi + \epsilon_\infty \quad (80)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R^{-\beta} \operatorname{sen}\beta\phi \quad (81)$$

y también

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R^{-\beta} \operatorname{sen}\beta\phi}{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R^{-\beta} \cos\beta\phi + \epsilon_\infty} \quad (82)$$

con ayuda de la gráfica 10 tenemos que:

$$R = \left[a^2 + b^2 \right]^{1/2} = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{1/2} \quad (83)$$

Los valores de a y b aparecen en el apéndice C. De la gráfica 10 se puede plantear.

$$\tan \phi = b/a = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)} \quad (84)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)} \right] \quad (85)$$

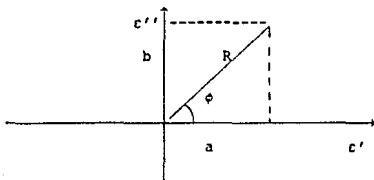
De la gráfica 11, podemos escribir la siguiente ecuación.

$$\tan \beta = \frac{c''}{c' - c_{\infty}} = \tan \beta \phi \quad (86)$$

La diferencia entre la ecuación (82) y la ecuación (86), es que la constante c_{∞} aparece en el denominador de (86) y en (82) no aparece.

Con la ayuda de las ecs (85) y (86) se puede plantear la siguiente ecuación:

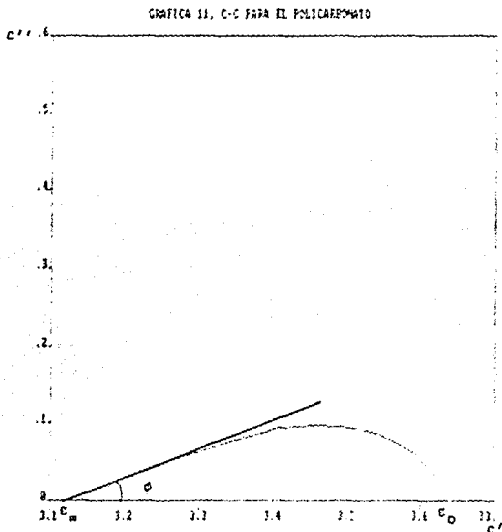
$$\beta = \beta / \phi = \frac{\tan^{-1} [c'' / (c' - c_{\infty})]}{\tan^{-1} [(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2) / (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2))]} \quad (87)$$



Gráfica 10, auxiliar para obtener $R^{-\beta}$ y $\tan \phi$

Usando las ecuación (85) reescribimos las ecuaciones (80), y (81) y (82) en función de ω .

$$c'(\omega) = (c_0 - c_m) \cos \left[\beta \tan^{-1} \left\{ (\omega \tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2) / (1 + (\omega \tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)) \right\} \right] \left[1 + 2(\omega \tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{-\beta/2} + c_m \quad (88)$$



Gráfica No 11. c' vs c'' para el policarbonato^s $c_0 = 3.637$, $c_m = 3.128$, $\beta = 0.285$ $\alpha = 0.205$ $\tau = 1.18 \cdot 10^{-3}$ y $T = 164^\circ\text{C}$.

$$c''(\omega) = (c_0 - c_\infty) \text{sen} \left[\beta \tan^{-1} \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2) / (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2)) \right) \right] \\ \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{-\beta/2} \quad (89)$$

$$\tan \delta = \frac{(c_0 - c_\infty) R^{-\beta}(\omega) \text{sen}(\beta\phi(\omega))}{(c_0 - c_\infty) R^{-\beta}(\omega) \cos(\beta\phi(\omega)) + \epsilon_\infty} \quad (90)$$

donde los valores de $R(\omega)$ y $\phi(\omega)$ estan dados por las ecuaciones (83) y (85).

Para mostrar el comportamiento de las ecuaciones (86), (88), (89) y (90) se muestra a continuaci3n la gr1fica 12.

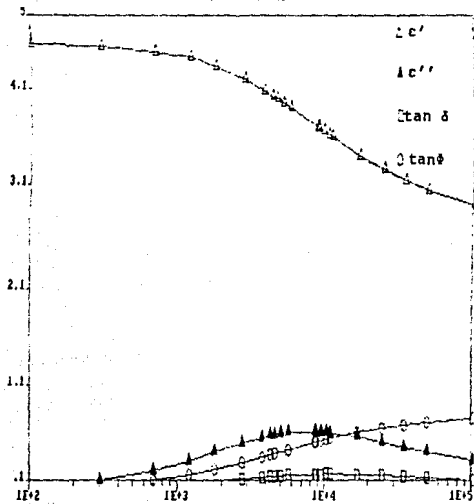
Calculando el m1ximo de $c''(\omega)$ haciendo $\partial c''/\partial \omega = 0$ (ecuaci3n 81 6 89) se encuentra:

$$\tan \beta \phi \left[\text{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{1-\alpha} \right] = \cos \pi\alpha/2 \quad (91)$$

De la ecuaci3n anterior se deduce el m1ximo de c'' para el caso de Debye si $\alpha=0$ y $\beta=1$, quedando $(\tan \phi)^2 = 1$ entonces $\omega\tau_{\text{max}} = 1$, de donde $\phi = \pi/4$, como ya se habia visto, para el modelo de Debye.

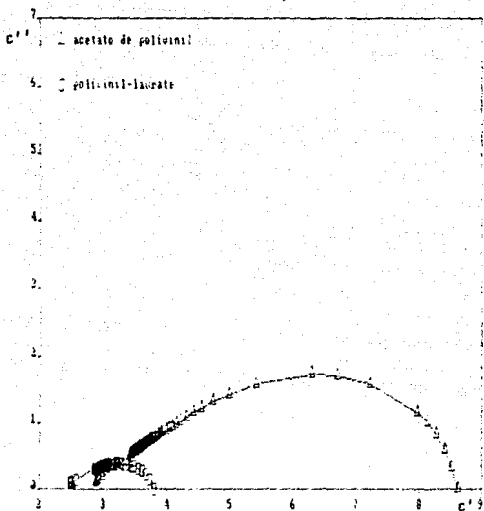
Con la ecuaci3n (91) se llega a encontrar la ecuaci3n del m1ximo de c'' de Cole-Davidson, cuando $\alpha = 0$, ya que $\tan \beta\phi(\omega\tau) = 1$, pero $\omega\tau = \tan \phi$, entonces $\tan \beta\phi \tan \phi = 1$ por lo que $\tan \beta\phi = 1/\tan \phi$, de donde se encuentra $\phi_{\text{max}} = \pi/2(1/(\beta+1))$ que concuerda con la ecuaci3n (76). Finalmente observemos el comportamiento de dos pol1meros c'' vs c' en la gr1fica 13.

GRÁFICA NÚMERO 12



Gráfica No.12 para ver el comportamiento de las ecuaciones 86,88,89 y 90.

GRÁFICA NÚMERO 13, C-C



Gráfica No 13 c' vs c'' para el acetato de polivinilo con: $c_0 = 8.62, c_m = 2.74, \beta = 0.45, \alpha = 0.09, \tau = 1.1e-3$ y $T = 66^\circ\text{C}$ para el laurato de polivinilo^s $c_0 = 3.8, c_m = 2.34, \beta = 0.413, \alpha = 0.632, \tau = 1.07e-4$ y $T = 6.2^\circ\text{C}$.

5).- EL MODELO DE COLE-COLE

Como prueba de consistencia de la ecuación (78) se presenta el siguiente caso para $\beta = 1$ se obtiene la ecuación siguiente:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-1} \quad (92)$$

Esta ecuación se conoce como modelo de relajación dieléctrica de Cole-Cole, y fué propuesta inicialmente por K.S. Cole y R. H. Cole³. Este modelo puede describir con exactitud una gran variedad de cristales orgánicos y en especial para polímeros sólidos. Así como un gran número de dieléctricos que sirven como aislantes eléctricos.

En el plano complejo este modelo describe arcos de circunferencia, con su centro sobre una recta que forma un ángulo con el eje horizontal (ver gráfica 21c, que se encuentra en la pág. 74). De la ecuación (92) y usando el teorema de Demoiivre se encuentra la parte real e imaginaria:

$$\epsilon'(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R \cos\phi + \epsilon_\infty \quad (93)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R \sin\phi \quad (94)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R \sin\phi}{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) R \cos\phi + \epsilon_\infty} \quad (95)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty} = \tan\phi \quad (96)$$

donde los valores de R y ϕ son los mismos de las ecuaciones (83) y (85).

El máximo de c'' se obtiene cuando $\partial c''/\partial \omega = 0$, y $\omega\tau = 1$, que al sustituirlo en la ecuación (94) se obtiene:

$$c''_{\max} = \frac{1}{2} (c_0 - c_\infty) \tan\left[\left(1 - \alpha\right) \frac{\pi}{4}\right]. \quad (97)$$

En este capítulo se plantearon los modelos más conocidos de relajación dieléctrica, el siguiente se inicia con una interpretación física de los parámetros del modelo de H-N. Continuando con un análisis de compatibilidad física de los modelos anteriormente estudiados.

CAP II

- 1) INTERPRETACION FISICA DE LOS PARAMETROS DE LA EC. DE H-N
- 2) PRINCIPIO DE CAUSALIDAD Y ANALITICIDAD DE DOMINIO
- 3) RELACIONES DE DISPERSION (REGLAS DE KRAMERS-KRONIG)
- 4) REGLAS DE SUMA (SUM-RULE)

1).- INTERPRETACION FISICA DE LOS PARAMETROS DE H-N

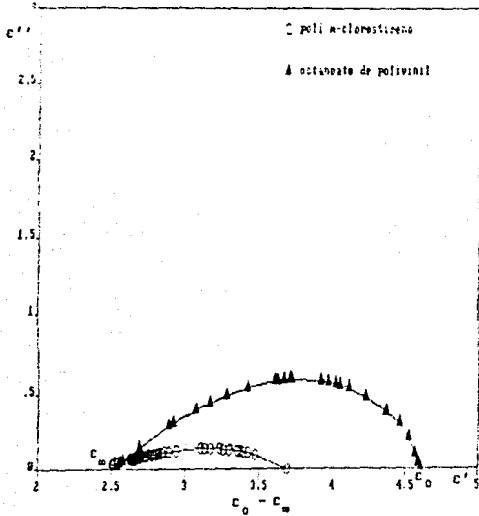
La interpretación física de los parámetros de la función de dispersión de Havriliak-Negami es como sigue:

El parámetro c_0 representa el comportamiento del dieléctrico a bajas frecuencias ($\omega\tau \rightarrow 0$) ó en equilibrio, mientras que c_∞ es para altas frecuencias ($\omega\tau \rightarrow \infty$) (gráfica 14).

La cantidad $c_0 - c_\infty$ representa el momento dipolar eléctrico efectivo de la cadena del polímero (ver gráfica 14) consecuencia del campo eléctrico aplicado. El parámetro τ que tiene unidades de tiempo, y es interpretado por Kauzmann⁵ como el tiempo que se emplea al saltar la cadena. Cuando un campo eléctrico se aplica al polímero ,las cadenas del polímero se aproximan al equilibrio mediante una serie de saltos, y el parámetro τ es la medida del tiempo de esos saltos.

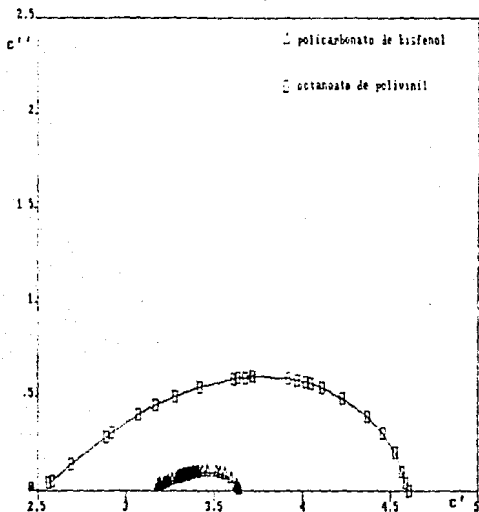
Los parámetros α y β , están relacionados con la forma de la curva, si se hace $\beta = 1$ y $0 \leq \alpha \leq 1$ se tiene la función de Cole-Cole, que describe arcos de circunferencia. Ahora si se tiene $\alpha = 0$ y $0 \leq \beta \leq 1$, se encuentra la función de Cole-Davidson, que son arcos sesgados. De donde se concluye, que el parámetro α está relacionado con la simetría de la curva y β con la antisimetría^{16,17}.

GRÁFICA 14



Gráfica No. 14 c' v.s. c'' para el Octanoato de polivinil y el polim-clorostireno⁵ con valores de $\alpha = 0.131, \beta = 0.488$ y $\alpha = 0.603, \beta = 0.422$ respectivamente.

GRAFICA 15



Gráfica No.15 ϵ' v.s. ϵ'' del policarbonato⁵ y Octanoato de polivinil con valores de $\alpha = 0.205, \beta = 0.285$ y $\alpha = 0.131, \beta = 0.488$ respectivamente.

Es decir que mientras más grande es el valor de β , la forma de la curva se acerca a un arco de circunferencia, y si este valor es muy pequeño el arco se deforma (gráfica 14 y 15).

Recientemente se ha llegado a la conclusión de que, α varía con la temperatura y β es independiente de ella¹⁴. Es decir si β es esencialmente independiente del tiempo de relajación (o de la temperatura o del solvente diluido) entonces, la asimetría de la función de dispersión, es introducida por la conectividad de las cadenas. Ahora si α depende del tiempo de relajación, ya que τ cambia al cambiar la temperatura o el solvente diluido, entonces el ancho de la función de dispersión describe la interacción de las cadenas con su alrededor.

La constancia de β corresponde a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g ^{14,15,18}. Para temperaturas mayores a T_g , β varía.

2).- PRINCIPIO DE CAUSALIDAD Y ANALITICIDAD DE DOMINIO

Como consecuencia de la dependencia con la frecuencia $c(\omega)$, existe una relación no local con el tiempo entre el desplazamiento $\vec{D}(x,t)$ y el campo eléctrico \vec{E} , de manera tal que las componentes monocromáticas con la frecuencia ω se encuentran relacionadas por la ecuación¹⁹:

$$\vec{D}(x,\omega) = c(\omega)\vec{E}(x,\omega) \quad (98)$$

de donde se puede construir la dependencia del tiempo mediante superposición usando el teorema de Fourier. Tratando como un parámetro la coordenada espacial, las integrales de Fourier se pueden escribir como:

$$\vec{D}(\mathbf{x}, t) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\mathbf{x}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (99)$$

$$\vec{D}(\mathbf{x}, \omega) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\mathbf{x}, t') e^{i\omega t'} dt' \quad (100)$$

Sustituyendo la ecuación (98) en la ecuación (99) se obtiene:

$$\vec{D}(\mathbf{x}, t) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(\omega) \vec{E}(\mathbf{x}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (101)$$

si se introduce la representación de $E(\mathbf{x}, \omega)$ como transformada de Fourier en la ecuación anterior se encuentra:

$$\vec{D}(\mathbf{x}, t) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\omega c(\omega) e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t'} \vec{E}(\mathbf{x}, t') \quad (102)$$

y como podemos intercambiar el orden de integración, entonces se pueda escribir:

$$\vec{D}(\mathbf{x}, t) = c_0 \vec{E}(\mathbf{x}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \vec{E}(\mathbf{x}, t-\tau) d\tau \quad (103)$$

donde $G(\tau)$ es la transformada de Fourier $c_0 \chi_c = c(\omega) - c_0$
entonces

$$G(\tau) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} [c(\omega) - c_0] e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (104)$$

De las ecuaciones (103) y (104) se observa que existe una relación

$$G(\tau) = \frac{(c_0 - c_\infty)}{\tau} e^{-\tau/\tau} \theta(\tau) \quad (107)$$

Siendo $\theta(\tau)$ la función escalón unidad ($\theta(\tau) = 0$ para $\tau < 0$ y $\theta(\tau) = 1$ para $\tau > 0$). Para la constante dieléctrica (105), la función $G(\tau)$ es justamente la superposición lineal de términos como los de la ec.(107). El núcleo $G(\tau)$ es ondulatorio con la frecuencia característica del medio y está amortiguado con la constante de amortiguamiento de los osciladores electrónicos.

La ecuación (103) es no local en el tiempo, pero no en el espacio. La aproximación es válida supuesto que la variación espacial de los campos aplicados tienen lugar en una escala que es grande comparada con las dimensiones que intervienen en la aparición de la polarizabilidad atómica o molecular. Para cargas ligadas, esta última escala es del orden de las dimensiones atómicas o menor y, por consiguiente el concepto de constante dieléctrica como función exclusivamente de ω podemos esperar que sea válido para frecuencias mucho más allá de la región visible.

Sin embargo, para los conductores la presencia de cargas libres con recorridos libres medios de tamaño macroscópico hace que la hipótesis de una $\epsilon(\omega)$ o $\sigma(\omega)$ sencilla falle a frecuencias mucho más bajas.

$G(\tau)$ da la conexión entre dos eventos a distintos tiempos es decir, el efecto de un evento pasado influye en un evento en el tiempo presente de acuerdo a la forma que posee la función G .

Para el modelo de Cole-Davidson, usando la ecuación (59) y (104) tenemos:

$$G(\tau) = \frac{(c_0 - c_\infty)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + i\omega\tau)^{-\beta} e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (108)$$

Para ciertos valores de β y casos límites se obtiene una expresión para la integral[∞].

Por último, para el modelo de Havriliak-Negami se tiene:

$$G(\tau) = \frac{(c_0 - c_\infty)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \right]^{-\beta} e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (109)$$

Las integrales (108) y (109) no se pueden realizar analíticamente sino mediante algún método numérico, dado que los parámetros de ajuste α y β no son enteros (varían de cero a uno).

De la ecuación (107), se encuentra que para $\tau < 0$, $G(\tau) = 0$ esto significa que en el instante t sólo los valores del campo eléctrico anteriores a dicho instante entran en la determinación del desplazamiento, de acuerdo con nuestras ideas fundamentales acerca de la causalidad en los fenómenos físicos. Y entonces la ecuación (103) se puede escribir como:

$$\vec{D}(\mathbf{x}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\mathbf{x}, t) + \int_0^t G(\tau) \vec{E}(\mathbf{x}, t-\tau) d\tau \quad (110)$$

Que es la relación causal, lineal y espacialmente local más general que puede escribirse entre D y E , en un medio isótropo y uniforme. Entonces la constante dieléctrica puede expresarse como:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \int_0^{\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (111)$$

Esta relación tiene varias consecuencias interesantes. A partir de que D , E y por consiguiente $G(\tau)$ son reales en (110) se puede deducir de (111) que cuando ω sea compleja.

$$c(-\omega) = c^*(\omega) \quad (112)$$

Además si se considera (111) como una representación de $c(\omega)$ es una función analítica de ω en el semiplano superior, suponiendo que $G(\tau)$ es finita para todo τ . Es necesario invocar el requisito "físicamente razonable" de que sobre el eje real $G(\tau) \rightarrow 0$ cuando $\tau \rightarrow \infty$ para asegurar que $c(\omega)$ sea analítica sobre él.

La ecuación (112) nos indica una propiedad de simetría, es decir $\text{Re}(\omega)$ es par e $\text{I}(\omega)$ es impar. Aplicando la ecuación (112) al modelo de Debye, usando las ecuaciones (53) y (54) donde se prueba que si satisface tal ecuación. Lo mismo se realizó con el modelo de Cole-davidson, usando las ecuaciones (67) y (68) donde se probó la validez de (112) y por último se probó para el modelo de Havriliak-Negami usando las ecuaciones (88), (89), donde se vió que también satisface la ec.(112).

3) RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG

Que $c(\omega)$ sea analítica sobre el semiplano superior ω , permite el empleo del teorema de Cauchy para relacionar la parte real e imaginaria de $c(\omega)$ sobre el eje real. El teorema de Cauchy, para cualquier punto z que se encuentra dentro de un contorno cerrado C sobre el semiplano superior ω , da:

$$c(z) = c_0 + 1/2\pi i \int_0^{\infty} \frac{[c(\omega') - c_0(\omega)] d\omega'}{(\omega' - z)} \quad (113)$$

Si el contorno c se escoge de tal forma, que éste formado por el eje real y un gran semicírculo en el infinito del semiplano superior, se observa que $c - c_0$ se anula de forma rápida en el infinito para que no haya contribución a la integral a lo largo de la semicircunferencia. Entonces, la integral de Cauchy se puede escribir como:

$$c(z) = c_0 + 1/2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[c(\omega') - c_0]}{\omega' - z} d\omega' \quad (114)$$

donde z es cualquier punto del semiplano superior, y la integral se encuentra extendida a lo largo del eje real. Tomando el límite cuando la frecuencia se acerca al eje real desde la parte superior, escribimos para $z = \omega + i\epsilon$, entonces la ecuación (114) se convierte en:

$$c(\omega) = c_0 + 1/2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[c(\omega') - c_0]}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega' \quad (115)$$

Para ω real la presencia de $i\epsilon$ en el denominador es un recordatorio del hecho de la distorsión del contorno a lo largo del eje real describiendo una semicircunferencia infinitesimal por debajo del punto $\omega' = \omega$. Formalmente el denominador puede escribirse como:

$$\frac{1}{\omega' - \omega - i\epsilon} = P \left[\frac{1}{\omega' - \omega} \right] + \pi i \delta(\omega' - \omega) \quad (116)$$

donde P es la parte principal. La función delta sirve para extraer la contribución de la pequeña semicircunferencia que va en sentido positivo alrededor del polo en $\omega' = \omega$. Usando la ecuación (116) y reajustando términos, la ecuación (115) se convierte en:

$$c(\omega) = c_0 + (1/\pi i) P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c(\omega') - c_0}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (117)$$

donde la parte real e imaginaria es

$$\text{Re}c(\omega) = c_0 + P/\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}c(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (118)$$

$$\text{Imc}(\omega) = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}c(\omega') - c_{\infty}}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (119)$$

Estas relaciones, se conocen como relaciones de dispersión o relaciones de Kramers-Kronig^{7,8,19}. La propiedad de simetría (112) demuestra que $\text{Re}(\omega)$ es par en ω mientras que $\text{Imc}(\omega)$ es impar. Las integrales (118) y (119) pueden así transformarse de modo que aparezcan únicamente positivas de la siguiente forma:

$$\text{Re}c(\omega) = c_{\infty} + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Imc}(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (120)$$

$$\text{Imc}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{[\text{Re}c(\omega') - c_{\infty}]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (121)$$

Las relaciones de Kramers-Kronig resultan de validez muy general, y se deducen casi exclusivamente de la hipótesis de la existencia de la relación causal de la ecuación (104) entre la polarización y el campo eléctrico.

Usando las relaciones de Kramers-Kronig para el modelo de Debye, de la ecuación (47) y (120) se tiene:

$$\text{Re}c(\omega) = c_{\infty} + \frac{2}{\pi} P (c_0 - c_{\infty}) \tau \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2}{(1 + \omega'^2 \tau^2)(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (122)$$

resolviendo la integral por fracciones parciales se obtiene:

$$\text{Re}c(\omega) = c_{\infty} + \frac{(c_0 - c_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (123)$$

y para la parte imaginaria, donde se hace uso de la ecuación (46) y (121) se encuentra:

$$\text{Imc}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{(1 + \omega'^2 \tau^2)} + \epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty} \right] \frac{1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (124)$$

que, integrando nuevamente por fracciones parciales se llega que:

$$\text{Imc}(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (125)$$

Se observa, que para el modelo de Debye, si se satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig.

Aplicando las relaciones Kramers-Kronig al modelo de Cole-Davidson, donde la ecuación (68) se sustituye en la ecuación (120) para encontrar que:

$$\text{Rec}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) P \int_0^{\infty} \frac{\cos^{\beta} [\tan^{-1}(\omega'\tau)] \text{sen}[\beta \tan^{-1}(\omega'\tau)] \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (126)$$

Ahora para la parte imaginaria, usando la ecuación (67) y (121) se llega a:

$$\text{Imc}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) P \int_0^{\infty} \frac{[\cos^{\beta}(\tan^{-1}(\omega'\tau)) \cos(\beta \tan^{-1}(\omega'\tau)) + \epsilon_{\infty}] \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (127)$$

Finalmente, usando el modelo de Havriliak-Negami, para la parte real, usando la ecuación (81) y (120) se tiene:

$$\text{Rec}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) P \int_0^{\infty} \frac{R^{-\beta} \text{sen}(\beta\phi) \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (128)$$

Donde se establece que, cuando $N \rightarrow \infty$, el valor medio $\text{Rec}(\omega)$ a todas frecuencias es igual a c_∞ .

Aplicando la primera regla de suma al modelo de relajación dieléctrica de H-N, de la ecuación (89) para frecuencias muy altas y con $\omega_0 > \omega$ se tiene que:

$$c''(\omega) = \frac{(c_0 - c_\infty) \text{sen} \frac{\beta\pi}{2} (1-\alpha)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{\beta/2}} \quad (132)$$

ya que para altas frecuencias

$$\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2)} = \cot\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad \text{y} \quad \cot\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) = \tan(\pi/2 - \pi\alpha/2)$$

y además $2(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2) < (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}$, entonces la ecuación (132) se convierte en:

$$c''(\omega) = \frac{(c_0 - c_\infty) \text{sen} \frac{\beta\pi}{2} (1-\alpha)}{[\omega\tau]^{\beta(1-\alpha)}} \quad (133)$$

La primera regla de suma es entonces

$$\omega_p^2 = \frac{2}{c_\infty \pi} \left[\int_0^\infty \omega \text{Im}c(\omega) d\omega \right] = \frac{2}{c_\infty \pi} \left[\int_0^{\omega_0} \omega \text{Im}c(\omega) d\omega + \int_{\omega_0}^\infty \omega \text{Im}c(\omega) d\omega \right] \quad (134)$$

si sólo tomamos en cuenta las altas frecuencias, entonces se integrará el segundo término.

$$\omega_p^2 = \frac{2}{c_\infty \pi} \int_{\omega_0}^\infty \omega \text{Im}c(\omega) d\omega \quad (135)$$

sustituyendo (133) en (135) se llega a:

$$\omega_p^2 = \frac{2 \operatorname{sen} \frac{\pi \beta (1-\alpha)}{2}}{c_0 \pi} \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{\omega}{(\omega \tau)^{\beta(1-\alpha)}} d\omega \quad (136)$$

de esta última ecuación si se hace $n = \beta(1 - \alpha) \leq 1$ es decir

$$\omega_p^2 = \frac{2 \operatorname{sen}(\pi n/2)}{c_0 \pi} \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{\omega}{(\omega \tau)^n} d\omega \longrightarrow \infty \quad (137)$$

De donde se puede concluir que la integral tiende a infinito, y como el modelo de H-N contempla los modelos de Debye, Cole-Cole y Cole-Davidson, entonces la integral es para Debye cuando $n = 1$, Cole-Cole si $n = 1 - \alpha$ y Cole Davidson $n = \beta$.

Por lo que los modelos anteriores no satisfacen la primer regla de suma, ya que la integral (137) diverge. Este comportamiento de los modelos de relajación dieléctrica es similar a la "catastrofe ultravioleta". Es decir que para frecuencias muy altas las predicciones fallan.

Al aplicar la segunda regla de suma, usando la ecuación (131), y del resultado anterior $\omega_p^2 \longrightarrow \infty$, se concluye nuevamente que, como el modelo de H-N es una generalización de los demás modelos estudiados anteriormente, entonces la segunda regla diverge también para cada uno de los modelos, es decir no satisfacen la segunda regla de suma.

En este capítulo se concluye que, los modelos de dispersión propuestos por Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson y Havriliak-Negami si son analíticas, en el caso de Debye se verificó el principio de causalidad, las relaciones de Kramers-Kronig. Para C-C, C-D, y H-N queda indeterminado, ya que no se resolvieron las integrales.

Se probó que ningún modelo de los estudiados anteriormente satisfacen las reglas de suma , sino que se observa "catastrofe ultravioleta".

De lo observado hasta aquí se puede concluir que, si se usan potencias fraccionarias en los modelos anteriores para ajustar datos experimentales, da un excelente resultado, pero hay dos aspectos que hacen a estas expresiones carecer de generalidad²¹.

Carecen de significado físico a altas frecuencias y además no se puede pasar al espacio temporal $c(t)$ mediante la transformada de Fourier, sólo por métodos numéricos de manera que el significado físico queda indefinido.

CAPITULO III
TECNICAS DE AJUSTE POR MEDIO DE LAS ECUACIONES DE COLE-DAVIDSON Y
HAVRILIAK-NEGAMI

INTRODUCCION

En los incisos 1 y 3 se revisarán las técnicas de ajuste usadas por Cole-Davidson y Havriliak-Negami, para obtener los parámetros de ajuste α , β y el tiempo de relajación τ . En 2 se hace mención de una nueva forma de obtención de estos parámetros para el modelo de C-D, mediante un programa de computadora. En 4 se plantea de la misma forma un nuevo método para encontrar estos parámetros en el modelo de H-N, y que es mediante un programa de computadora, donde se usan las ecuaciones ya deducidas en el capítulo I.

La ventaja de esta nueva técnica de ajuste, es que sólo emplea valores experimentales para encontrar los parámetros buscados. Con esta nueva técnica, se evita el trazado de gráficas, ahorrando con esto mucho tiempo. Este mismo programa de computadora es útil para el cálculo de α y β para el modelo de Cole-Cole y Cole-Davidson.

En el inciso 5 se indica como calcular el valor de τ , para el modelo de C-D y H-N mediante el mismo programa de computadora. Finalmente en 6 mencionamos la forma de como Cole-Cole encuentra α y τ , así como la técnica propuesta.

1).- TECNICA DE AJUSTE COLE-DAVIDSON

Las ecuaciones de C-D se transformara en coordenadas polares, para ello se define el radio vector r de la siguiente manera⁴:

$$r = \left[(c' - c_m)^2 + c''^2 \right]^{1/2} \quad (138)$$

Usando la forma polar de c' y c'' dadas en las ecuaciones (62) y (63) del capítulo I tenemos:

$$r = (c_0 - c_m) \left[\cos(\phi/\beta) \right]^\beta \quad (139)$$

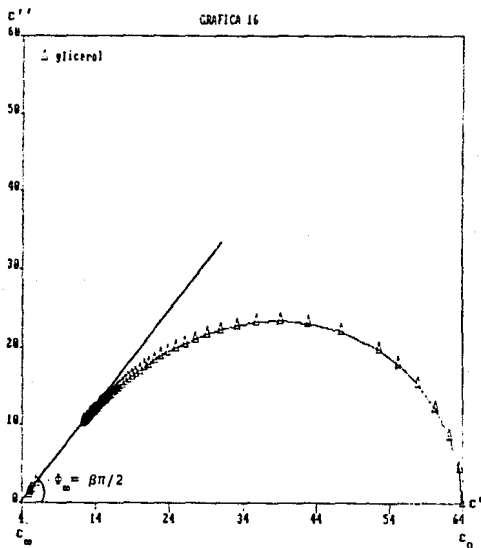
La curva correspondiente a la ecuación (139) se observa en la gráfica 16 que es una gráfica de c'' v.s. c' , para el glicerol a temperatura de -50°C . Aquí se ve que se interseca con el eje c' en c_0 y c_m . Es decir, $c^*(\omega\tau \rightarrow 0) = c_0$ y $c^*(\omega\tau \rightarrow \infty) = c_m$ respectivamente. Cuando c' es intersectado en el punto c_0 es una semicircunferencia, con centro sobre el eje horizontal. Ahora si c' es intersectado en el punto c_m encontrandose una recta haciendo un ángulo con el eje horizontal con vértice el punto c_m . El valor del ángulo ϕ_m es obtenido mediante un trasportador o mediante distancias a escala y usando funciones trigonometricas. El ángulo es $\phi_m = \beta\pi/2$ (ec.75 cap.I). De esta manera se concluye que, utilizando la gráfica c'' v s. c' pueden encontrarse los valores de c_0 , c_m y β directamente. La obtención de τ es de la manera siguiente.

De las ecuaciones 65 y 73 tenemos

$$\tan\phi = \omega\tau = \tan(\phi/\beta) \quad (140)$$

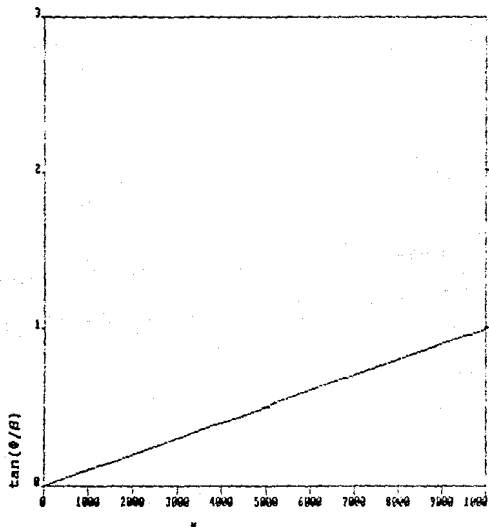
Esta última ecuación denota una línea recta, cuando $\tan(\phi/\beta) = \omega\tau = 1$. De donde se obtiene $\tau = 1/\omega$ (gráfica 17).

Esta técnica para la obtención de c_0 , c_m , β y τ fue propuesta por Cole-Davidson y es totalmente gráfica.



Gráfica No. 16 c'' v.s. c' para el glicerol.

GRAFICA 17



Gráfica No.17 $\tan(\phi/\beta)$ v.s. ω

2).- FORMA ALTERNATIVA DE AJUSTE AL MODELO DE COLE-DAVIDSON

De las ecuaciones (66) (72) y (73) del capítulo I para el modelo de Cole-Davidson se llega a:

$$\beta = \frac{3}{\phi} = \frac{\tan^{-1}\left[\frac{c''}{c' - c}\right]}{\tan^{-1}(\omega\tau)} \quad (141)$$

y como c' , c'' , c_m y ω son datos experimentales, las únicas cantidades desconocidas de la ecuación (141) son β y τ , si se toma el valor de $\tau = 1$. Entonces nos permitirá encontrar el valor de β para una serie de datos con el auxilio de un programa de computadora.

El hecho de usar el valor de $\tau = 1$, es porque al realizar los cálculos de $c''(\omega)$ con este valor, se encontró que tiene el mismo máximo que cuando el valor de τ es distinto de uno. Al cambiar el valor de τ gráficamente lo que se observa es corrimiento en el eje horizontal, pero sin modificar la forma de la curva. Es decir que los parámetros β y τ son independientes. Modificando el valor de τ tenemos una familia de curvas con la misma β (ver gráfica 18).

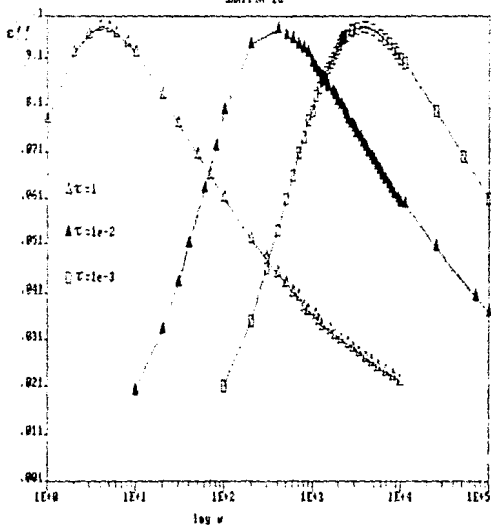
Este programa de computadora también nos ayuda a calcular el valor de τ . Auxiliandonos de la ecuación (66) y (76), de donde se tiene¹²:

$$\tan^{-1}(\omega_{max}\tau) = \frac{\pi}{2(\beta + 1)} \quad (142)$$

De esta última ecuación encontramos el valor numérico de τ ,

$$\tau = \frac{\tan\left[\frac{\pi}{2(\beta+1)}\right]}{\omega_{max}} \quad (143)$$

GRÁFICA 18



gráfica 18, c'' v.s. ω donde se observa una familia de curvas para distintos valores de τ , y para un mismo valor de β . Donde se puede ver que el máximo es el mismo.

3).-TECNICA DE AJUSTE DE HAVRILIAK-NEGAMI

A continuación veremos como Havriliak-Negami^{5,16} encuentran los parámetros α, β y τ , a partir de los datos experimentales c_0, c_∞, ω y r usando la teoría desarrollada para dicho efecto. Iniciamos reescribiendo las ecuaciones (83) y (85) del capítulo I.

$$R = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{1/2} \quad (83)$$

y

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\pi\alpha/2)} \right] \quad (85)$$

Para altas frecuencias la curva c'' v.s. c' (gráfica 19) degenera en una recta y el ángulo que forma con la horizontal es ϕ_L que tiene su vértice en c_∞ . Es decir cuando $\omega\tau \gg 1$, y usando las ecuaciones (84) y (86) se convierten en:

$$\tan(\phi_L / \beta) = \cot(\pi\alpha/2) \quad (144)$$

Auxiliandose de la relación trigonométrica $\cot c = \tan(\pi/2 - c)$ la ecuación anterior se transforma en:

$$\tan(\phi_L / \beta) = \tan(\pi/2 - \pi\alpha/2) \quad (145)$$

De aqui

$$\phi_L = (1 - \alpha) \beta\pi/2 \quad (146)$$

Para determinar el valor de α , se ocupa la ecuación (138) para H-N con $\omega\tau = 1$ es decir.

$$r = \left[c' / \omega^2 (\omega\tau=1) + [c' (\omega\tau=1) - c_\omega]^2 \right]^{1/2} \quad (147)$$

Empleando las ecuaciones (80) y (81), la ecuación anterior se reduce a:

$$r^2 = R^{-2\beta} (\Delta c)^2 \quad (148)$$

De la misma forma la ecuación (83) es:

$$R = \left[2 + 2\text{sen}(\pi\alpha/2) \right]^{1/2} \quad (149)$$

De la ecuación (148) y (149) se tiene:

$$\left[\frac{r}{\Delta c} \right]^2 = \left[2 + 2\text{sen}(\pi\alpha/2) \right]^{-\beta} \quad (150)$$

tomando el logaritmo en ambos lados se llega a:

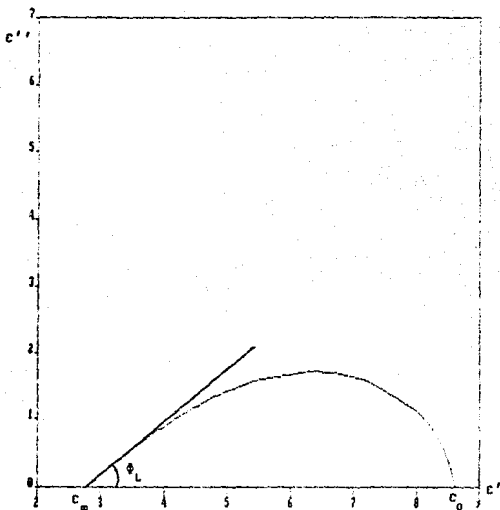
$$2 \log(r/\Delta c) = -\beta \log \left[2 + 2\text{sen}(\pi\alpha/2) \right] \quad (151)$$

Con ayuda de (146) la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{1}{\phi_L} \log(r/\Delta c) = \frac{1}{\pi(1-\alpha)} \log \left[2 + 2\text{sen}(\pi\alpha/2) \right] \quad (152)$$

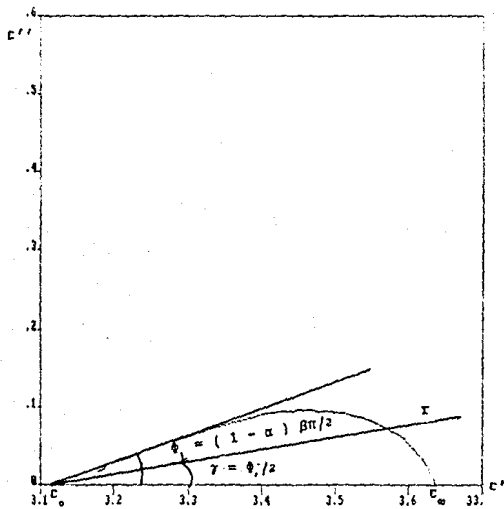
De esta última relación se puede observar que ϕ_L , Δc y r son datos que se pueden encontrar mediante una gráfica (gráfica 20), por lo

GRAFICA NUMERO 19



Gráfica No. 19 c'' v.s. c' donde se puede observar c_0 , c_m y los ángulos ϕ_L, γ .

GRAFICA 19, C-C PARA EL POLICARBONATO



Gráfica No.20 para el policarbonato de bisfenol.

que la anterior ecuación es sólo función de α . Entonces el valor de α se encuentra al resolver la ecuación .

Ya conocido el valor de α , se usa la ecuación (146) para conocer el valor de β .

Por otro lado cuando $\omega\tau = 1$ y con la ecuación (85) llegamos a:

$$\tan\gamma = \frac{c''(\omega\tau = 1)}{c'(\omega\tau = 1) - c_{\infty}} = \tan\left[\beta \tan^{-1}\left[\frac{\cos(\pi\alpha/2)}{1 + \sin(\pi\alpha/2)}\right] \right] \quad (153)$$

es decir

$$\gamma = \phi_L/2 \quad (154)$$

por lo que γ es el ángulo que bisecta a ϕ_L , teniendo como vértice a c_0 (observar gráfica 20). La recta bisectriz corta a la curva en el punto, $\omega\tau = 1$ y entonces se puede obtener el valor de τ con el inverso.

De esta manera conocemos los 5 parámetros útiles a la ecuación de relajación dieléctrica de H-N c_0 , c_{∞} , τ , α y β . Como un ejemplo de como H-N obtienen los 5 parámetros a partir de las ecuaciones anteriores, usamos el policarbonato de bisfenol a una temperatura de $T=164^{\circ}\text{C}$.

Tomando los datos experimentales del policarbonato de bisfenol^{5,16}, trazamos la gráfica 20 c'' v.s. c' . Obteniéndose los valores de $c_0 = 3.637$, que es el punto donde se corta la curva para bajas frecuencias, y $c_{\infty} = 3.128$ para altas frecuencias.

De la gráfica original el valor de r que es $r = 22.1$ cm., el valor de $\Delta c = 25.4$ cm. y $\phi_L = 20.4^{\circ}$, tales datos se sustituyen en

la ecuación (152). La igualdad se satisface cuando $\alpha = 0.205$, el cual representa el valor de la α buscado.

Una vez encontrado el valor de α con la ecuación (152), y con ayuda de la ecuación (146) se obtiene el valor de β , el cual es $\beta = 0.285$. Es así como H-N obtiene los parámetros α , β , τ , ϵ_0 y ϵ_∞ útiles en su ecuación de relajación dieléctrica.

4).- FORMA ALTERNATIVA DE AJUSTE AL MODELO DE HAVRILIAK-NEGAMI

Una forma alterna para encontrar los anteriores cinco parámetros es mediante el uso de un programa de computadora, y así evitar el uso de gráficas.

En el programa de computadora, sólo haremos uso de los datos experimentales ϵ' , ϵ'' , ω y ϵ_∞ . Estos datos serán procesados en el programa que hemos diseñado y así poder obtener los valores de α , β y τ . La forma de como obtenemos estos valores es la siguiente: de la ecuación (87), se puede ver que ϵ' , ϵ'' y ϵ_∞ son cantidades experimentales, tal ecuación sólo es función de α y ω , el valor de τ es una constante desconocida, que hacemos $\tau = 1$ (como ya lo mencionamos anteriormnte) por lo que la ecuación sólo depende de α y ω , que se puede reescribir como:

$$\beta = \frac{\tan^{-1} \left[\frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_\infty} \right]}{\tan^{-1} \left[\frac{\omega^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + \omega^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)} \right]} \quad (155)$$

con esta ecuación realizamos los cálculos tomando ϵ' , ϵ'' y su ω

correspondiente, aquí c_{∞} permanece fija y α varía de 0 a 1. El programa de computadora está diseñado de tal forma que cuando α toma un valor encontramos un valor de β y cuando la β calculada es constante, entonces se interrumpen los cálculos y se imprime el valor de α y su β correspondiente (ver programa en el apéndice D).

Este programa de computadora fue diseñado no sin antes comprobar la validez de la ecuación (155). Con ayuda de otro programa (paquete).

Para probar la validez del programa de computadora, inicialmente usamos los polímeros policarbonato de bisfenol y acetato de polivinilo. Aquí se vio como variaban los valores de α y β y se observó que para cambios bruscos de α , β variaba muy poco, y cuando tomábamos el valor de α ya conocido⁵ correspondiente al

polímero, el valor de β se volvía constante en un rango muy amplio de frecuencias, desde cero hasta un Mhz.

Los datos experimentales son almacenados en un archivo, que posteriormente se sacan uno a uno (según el número de datos que queríamos calcular) para usarse en la ecuación (155), donde α se le da un valor inicial de cero. Si con este valor de α , β no es constante, entonces se incrementa este valor en 0.001, realizando nuevamente el cálculo anterior con los mismos valores de c' , c'' y ω , y con el mismo número de datos que hayamos seleccionado (seleccionamos 10 datos en todo el intervalo de frecuencias), así repetimos los cálculos hasta encontrar un valor de α el cual nos proporcione un valor de β , constante para el número de datos seleccionados.

Aquí se observó que mientras más pequeño es el incremento de a y mayor el número de datos a calcular, mayor será el tiempo que se tarde la computadora en encontrar el valor de la α y β . Como ejemplo del buen funcionamiento del programa, realizamos el cálculo de α y β para 18 polímeros que aparecen en el artículo⁵.

Para la realización de estos cálculos, se crearon los datos con la ayuda de otro programa auxiliar y se almacenaron en un archivo, con los valores de c', c'' y ω , que posteriormente son llamados en el programa para el cálculo de α y β . Estos cálculos coinciden con los valores dados en el artículo. Probando con esto, el buen funcionamiento del programa y su efectividad.

5).- CALCULO DE τ

El hecho de haber usado $\tau = 1$ fué para poder usar la ecuación (87) con mayor facilidad y encontrar valores de α y β .

Hasta aquí hemos calculado los valores de los parámetros α y β con el valor de $\tau = 1$. Ahora se procedera a realizar el cálculo de τ con la ayuda de las ecuaciones y un programa de computadora que está integrado al anterior programa para calcular α y β . Este cálculo se realiza de la manera siguiente.

De la ecuación (89) y cuando se hace $\partial c''/\partial \omega = 0$, obtenemos la ecuación (91).

$$\tan \beta \phi \left[\sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau_{max}) \right] = \cos(\pi\alpha/2) \quad (91)$$

De la ecuación (86) del modelo de H-N, y la anterior se llega a:

$$\frac{c''}{c' - c_{\infty}} \left[\sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau_{\max})^{1-\alpha} \right] = \cos(\pi\alpha/2) \quad (156)$$

obteniéndose

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} \left[\left[\frac{\cos(\pi\alpha/2)}{\frac{c''}{c' - c_{\infty}}} - \sin(\pi\alpha/2) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \right] \quad (157)$$

Como la ecuación (91) se encuentra al calcular el máximo de c'' . Entonces los valores experimentales que emplearemos en la anterior ecuación son c'' , c' , ω_{\max} (correspondiente a c''_{\max}), c_{∞} y el valor de α , ya encontrado anteriormente y con esto obtenemos el valor de τ .

Este cálculo lo realiza también en el programa de computadora (ver apéndice D).

Como prueba del buen funcionamiento del programa se realizaron los cálculos de dieciocho polímeros ya mencionados anteriormente, llegándose a encontrar los mismos valores de τ del artículo⁵.

6) TÉCNICA DE AJUSTE COLE-COLE

Al gráficar los datos experimentales para algunos polímeros sólidos, y para algunos cristales orgánicos se obtienen las siguientes curvas³ (ver gráfica 21(a), 21(b) y 21(c)).

De la gráfica 21(a), se observa una semicircunferencia donde el vector u , es perpendicular al vector v cuando $\alpha = 0$ (caso Debye).

Cuando el centro de la circunferencia no coincide con el eje c'

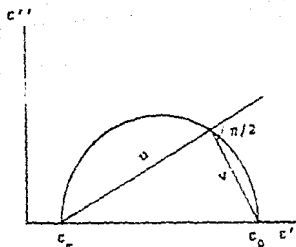
entonces su centro está por debajo, como lo muestra la gráfica 21(b) (entonces el ángulo vale $\pi/2(1-\alpha)$). Si sólo hay algunos datos experimentales, entonces tenemos la gráfica 21(c). Es decir, que podemos calcular el valor numérico de α gráficamente conociendo c_{∞} y varios puntos experimentales, como vimos en las anteriores gráficas.

El programa de computadora funciona de la misma forma que para el modelo de H-N, es decir si se proporcionan los datos experimentales c' , c'' , ω , ω_{max} y c_{∞} obtendremos el valor de α y τ (donde $\beta = 1$).

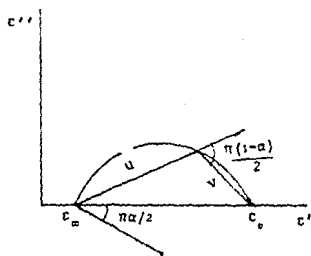
En la siguiente tabla aparecen algunos polímeros que pueden ser descritos mediante este modelo y con valores distintos de α .

Para el caso donde tenemos unos cuantos datos, el programa de computadora sólo funciona si cuenta con el valor experimental ω_{max} correspondiente a c'' .

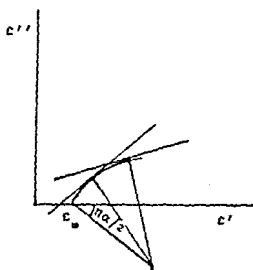
sustancia	c_0	c_{∞}	τ	α
agua	81	1.8	$9.4e-12$.09
glicerol	63	5	$6.9e-5$.21
3,5,6 Triclorobenceno	7.85	3	$8.4e-5$.31
clorobenceno	8	3	$1.8e-5$.31
ciclohexanona	20.3	3.3	$1.6e-8$.55
cloruro de polivinilo plastificado	10	3.04	$1.3e-4$.61
resina glicol ftalato	17.2	5.8	$5.7e-7$.44
resina fenol formaldeido	8.25	3.4	$1.1e-5$.6
hule	5.7	2.7	$5.3e-5$.68
slate	98	8	$2.7e-4$.53
metilpentaclorobenceno	5.54	3.1	$1.6e-6$.13
vinsol	8.48	3.42	$1.2e-4$.61



21(a)



21(b)



21(c)

CONCLUSIONES

En la actualidad los polímeros son materiales muy útiles en la vida del hombre. Existen polímeros de origen natural ó sintéticos²². De los sintéticos se pueden mencionar los siguientes, los térmoplasticos, los conductores²³, cristales líquidos, etc..

Es por eso la gran importancia de los modelos de relajación dieléctrica. Con este trabajo, pretendemos que el modelo de Havriliak-Negami (H-N) sea una alternativa^{14, 16, 17, 18} para el estudio de relajación dieléctrica en polímeros, como se vió este modelo es capaz de describir con mucha precisión una gran cantidad de polímeros muy útiles en la industria, con este modelo también es posible obtener los modelos de Debye, Cole-Cole(C-C) Cole-Davidson(C-D), que fueron los primeros modelos de relajación dieléctrica que se plantearon. De lo mencionado anteriormente se puede concluir que el modelo de (H-N) es un modelo más general que contempla los modelos de Debye, Cole-Cole y Cole-Davidson.

Cuando se realiza el cálculo del valor máximo de la parte imaginaria del modelo de (H-N) se encuentra que este máximo se puede reducir a los máximos de Debye, Cole-Cole y Cole-Davidson.

De las ecuaciones deducidas se puede encontrar el valor de τ , usando los valores de α y β , esta manera de obtener es nueva, puesto que como lo encuentra C-C, C-D y H-N es mediante gráficas.

La técnica que nosotros planteamos es más eficiente por el hecho de que sólo empleamos las ecuaciones de H-N y los datos experimentales ω_{max} (correspondiente a c''_{max}), c'' , c' , ω , c_0 , c_∞ y $\tau = 1$ para calcular los valores de α y β . Se hace $\tau = 1$ para

facilitar el manejo de las ecuaciones, se observa que la curva de c'' tiene un corrimiento sobre el eje horizontal sin cambiar la forma de ésta, y con el eje vertical toma los mismo valores cuando el valor de τ es distinto de uno. El cálculo de τ se realiza después de haber encontrado los valores de α y β , para la obtención de los parámetros α , β y τ se usaron valores de c_0 , c_∞ y τ de los artículos consultados⁵. Los cálculos realizados por este programa de computadora coincide con esos valores.

Los datos que nosotros usamos, los tuvimos que crear y almacenar en un archivo, donde este archivo bien podría ser el de una computadora integrada a un equipo de laboratorio y que al estar tomando los datos de la muestra, realice en ese mismo momento el cálculo de los valores de α , β y τ . Estos cálculos los hará en poco tiempo, lo que permitirá que se haga una gran cantidad de mediciones para muchos polímeros.

Con este programa de computadora diseñado por nosotros, podemos variar las frecuencias ya sea a frecuencias muy altas o a frecuencias muy bajas y con valores de α y β requeridos, puesto que el programa lo podemos manejar de acuerdo a nuestras necesidades.

Esperamos que con este programa de computadora, el modelo de (H-N) sea una alternativa, ya que éste modelo contempla a Debye, Cole-Cole y Cole-Davidson que son los más usados en el estudio de relajación dieléctrica en polímeros. Con el modelo de H-N y usando los datos experimentales en el programa de computadora podemos decir que modelo describe tales datos experimentales.

El programa de computadora se puede complementar con un programa

que pueda elaborar las gráficas de c' , c'' , $\tan \delta$ y $\tan \delta'$. Además también se puede agregar a este programa una parte en donde sea posible localizar $c''_{\omega_{max}}$, y su ω_{max} correspondiente es decir que los únicos datos que requeriría nuestro programa de computadora serían los valores de c' , c'' , c''' y las frecuencias ω .

Este programa de computadora, al obtener los valores de α , β y τ nos facilita el trabajo en el análisis de los espectros de absorción y emisión en los polímeros por la rapidez con lo que son calculados tales parámetros.

Esta técnica de obtener los parámetros α , β y τ mediante un programa de computadora puede ser útil también para el caso mecánico pues la teoría de relajación dieléctrica es análoga^{5,24}.

APENDICE A

El campo eléctrico responsable de la polarización que actúa sobre una molécula E_{m} es de gran importancia. Este campo eléctrico es producido por todas las fuerzas externas y por todas las moléculas polarizadas del dieléctrico con la excepción de la molécula en el punto de consideración. E_{m} no es el campo eléctrico macroscópico, este campo molecular se calcula quitando una porción pequeña de dieléctrico, dejando una cavidad esférica que está rodeando al punto donde se va a calcular el campo molecular. Si devolvemos una a una cada molécula a la cavidad, excepto la molécula del centro de la cavidad donde deseamos calcular el campo molecular. Las moléculas colocadas deberán de tratarse no como un continuo, sino como dipolos individuales.

Ahora supongamos que se coloca una muestra delgada de dieléctrico, en medio de dos placas paralelas y aplicamos un campo eléctrico, el cual polarizará las moléculas del dieléctrico, y aplicando la idea anterior, entonces el campo eléctrico en el centro de la cavidad será:

$$\vec{E}_{\text{m}} = \vec{E}_{\text{x}} + \vec{E}_{\text{d}} + \vec{E}_{\text{s}} + \vec{E}' \quad (\text{A.1})$$

donde \vec{E}_{x} es el campo eléctrico debido a las placas paralelas; \vec{E}_{d} es el campo despolarizante debido a la carga de polarización en las superficies exteriores del dieléctrico, \vec{E}_{s} se debe a la carga de polarización sobre la superficie de la cavidad S y \vec{E}' se debe a todos los dipolos que están en el interior de S . Si las dimensiones de las placas son grandes comparadas con su separación $E_{\text{x}} = \sigma/c_0$, siendo σ la densidad de carga superficial. El campo

despolarizante se produce por dos planos paralelos de carga, con densidad ρ_p y como $\rho_p = p_n = \pm p$.

$$E_d = 1/\epsilon_0 P \quad (A.2)$$

Como la componente normal del desplazamiento eléctrico D es

continua, al atravesar la zona interfacial entre el vacío y el dieléctrico y como $D = \epsilon_0 E_x$ en el vacío que queda exactamente en el exterior de la plancha dieléctrica.

$$\epsilon_0 E_x = \epsilon E_x + P \quad (A.3)$$

combinando las ecuaciones (A.1), (A.2) y (A.3) se tiene que:

$$E_x = E + E_d + E' \quad (A.4)$$

donde E es el campo eléctrico macroscópico en el material dieléctrico.

El campo E_x proviene de una densidad de carga de polarización $\sigma_p = p_n$ en la superficie esférica S. Usando coordenadas esféricas y tomando la dirección polar a lo largo de la dirección de P, obtenemos

$$dE_x = \left(\frac{-P \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} \right) r \, da \quad (A.5)$$

donde r es el vector que va de la superficie al centro de la esfera. De la simetría, es evidente que sólo la componente de dE_x en la dirección de P contribuirá a la integral de la ecuación

(A.5) sobre la superficie completa como $da = r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi$,
entonces:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} P \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (\text{A.6})$$

APENDICE B

En el presente apéndice se deducirá la ecuación del modelo de relajación dieléctrica de Debye.

Otra clase de mecanismo de absorción es conocida como pérdida dieléctrica, que puede ocurrir a frecuencias muy bajas (pero no más altas). Este es frecuentemente importante como mecanismo de pérdida para frecuencias de microondas y más bajas. Este efecto es importante en la polarización orientacional de los dipolos permanentes. Este caso puede basarse también en el modelo de la ecuación clásica del movimiento para la fuerza unidimensional del oscilador amortiguado, aunque a costa de forzar la interpretación física de las cantidades involucradas.

Se origina cuando el amortiguamiento y las fuerzas restauradoras son importantes, pero los efectos inerciales (aceleración) pueden desprejarse. En este caso, la ecuación del movimiento resulta ser.

$$G \frac{dx}{dt} + Cx = eE_m \quad (B.1)$$

6

$$\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_m}{m} \quad (B.2)$$

donde $\gamma = G/m$, tiene dimensiones de frecuencia, ω_0 es la frecuencia natural del oscilador no amortiguado, E_m es el campo molecular, e y m con la carga y la masa de la partícula.

La solución apropiada de (B.2) se obtiene al considerar que para el caso sencillo del pico de resonancia ⁶ se tiene.

$$\hat{K} - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{B.3})$$

al despreciar ω^2 entonces se llega a:

$$\hat{K} - 1 = \frac{\omega_F^2}{\omega_0^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{B.4})$$

como el término inercial ha sido despreciado, entonces m no se introduce, y la mejor forma de escribir la solución es:

$$\hat{K} - 1 = \frac{Ne^2/\epsilon_0}{C - i\gamma\omega} \quad (\text{B.5})$$

Donde m queda totalmente eliminada. Usando la ecuación (B.2) con $E_n = 0$, el restablecimiento del equilibrio está descrito por:

$$x = x_0 e^{-ct/G} \quad (\text{B.6})$$

si se hace $C/G = 1/\tau$, donde τ se conoce como tiempo de relajación.

En términos de este, con $K_0 - 1 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 C}$, se obtiene.

$$\hat{K} - 1 = \frac{K_0 - 1}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{B.7})$$

que es la ecuación de Debye.

$$\hat{K} - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{B.3})$$

al despreciar ω^2 entonces se llega a:

$$\hat{K} - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{B.4})$$

como el término inercial ha sido despreciado, entonces m no se introduce, y la mejor forma de escribir la solución es:

$$\hat{K} - 1 = \frac{Ne^2/\epsilon_0}{C - iG\omega} \quad (\text{B.5})$$

Donde m queda totalmente eliminada. Usando la ecuación (B.2) con $E_n = 0$, el restablecimiento del equilibrio está descrito por:

$$x = x_0 e^{-ct/G} \quad (\text{B.6})$$

si se hace $C/G = 1/\tau$, donde τ se conoce como tiempo de relajación.

En términos de este, con $K_0 - 1 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 C}$, se obtiene.

$$\hat{K} - 1 = \frac{K_0 - 1}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{B.7})$$

que es la ecuación de Debye.

APENDICE C

En el modelo de Havriliak-Negami y Cole-Cole, ecuación (79) y (92) se tiene un término complejo que es:

$$(\iota\omega\tau)^{1-\alpha} = (\iota)^{1-\alpha}(\omega\tau)^{1-\alpha} = [e^{\iota\pi/2}]^{1-\alpha} (\omega\tau)^{1-\alpha} \quad (C.1)$$

y como

$$\begin{aligned} e^{\iota\pi/2(1-\alpha)} &= \cos[\pi/2(1-\alpha)] + \iota\text{sen}[\pi/2(1-\alpha)] = \\ &= \text{sen}(\pi\alpha/2) + \iota\text{cos}(\pi\alpha/2) \end{aligned} \quad (C.2)$$

sustituyendo la ecuación anterior en (C.1) tenemos:

$$(\iota\omega\tau)^{1-\alpha} = [\text{sen}(\pi\alpha/2) + \iota\text{cos}(\pi\alpha/2)] (\omega\tau)^{1-\alpha} \quad (C.3)$$

de donde

$$[1 + (\iota\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} = [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{1-\alpha}\iota\text{cos}(\pi\alpha/2)]^{-\beta} \quad (C.4)$$

que es una expresión de variable compleja y donde podemos hacer:

$$a = 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\text{sen}(\pi\alpha/2) \quad (C.5)$$

$$b = (\omega\tau)^{1-\alpha}\text{cos}(\pi\alpha/2) \quad (C.6)$$

entonces la ecuación (C.3) se puede escribir

$$[a + \iota b]^{-\beta} = R^{-\beta} e^{-\iota\beta\phi} \quad (C.7)$$

entonces la ecuación (79) se escribe de la siguiente forma:

$$c^* = (c_0 - c_m) \left[1 + (LWT)^{1-\alpha} \right]^{-\beta} + c_m = (c_0 - c_m) R^{-\beta} e^{-\beta\phi} + c_m \quad (C.8)$$

APENDICE D

El programa de computadora que cálcula los parámetros de ajuste α , β y τ en los modelos de C-C, C-D y H-N se realizó en lenguaje Turbo Pascal y es el siguiente:

```

program alfa_beta;
uses

    crt;
var
    nomarch:=string[20];
    archbeta,archivo:text;
    tauau,tau,aux,ereal,einag,ein,pot,fimen:real;
    wmax,m,t,w,i:integer;
    a,b,c,beta,fina:array[1..100] of real;
procedure inicia;
begin
    clrscr;
    writeln('escribe einfinito,eimag max, ereal max, w max y
no.de datos');
    readln(ein,einagm,erealm,wmax,m);
    writeln('escribe el nombre del archivo donde estan los
datos');
    readln(archivo,nomarch);
    assign(archivo,nomarch);
    reset(archivo);
    for i:= 1 to m do
        begin
            readln(archivo,a[i],b[i],c[i] );
            fina[i]:= arctan( b[i]/(a[i] - ein) );
        end
    end

```



```

        end;
        close(archivo);
end;
procedure calculabeta;
var
    alfa,alfa:real;
    i,j,contador:integer;
    fimen:real;
    beta:array[1..100] of real;
begin
    contador:=0;
    alfa:= 0.00000;
    while contador <> m-1 do
    begin
        for i:= to m do
        begin
            fimen:= arctan( ( pot*cos(1.57*alfa) )/(1+pot*si
            (1.57)*alfa) ) );
            beta[i]:= round ((fima[i]/fimen)*1E6 );
        end;
        for j:=1 to m do
        begin
            if abs(beta[j] - beta[j+1]) <= 1 then
            begin
                contador:= contador + 1;
            end;
        end;
        alfa:=alfa + 0.001;
    end;
    writeln;
    writeln;

```

```
writeln(' el valor de alfa = ',alfa-0.001);
writeln;
writeln;
alfal:=alfa-0.001;
tau:= exp( ( 1/(1-alfal))* (aux))/wmax;
writeln(' el valor de beta = ',beta[i]/1E6);
writeln;
writeln;
writeln(' el valor de tau = ',tau);
end;(* de calculabeta *)
begin
  inicia;
  calculabeta;
end.
```

BIBLIOGRAFIA

- 1.-C.H.L. Goodman, Ins. Physics, Serv. No. 58 Bristol and London, (1958)
- 2.-A.K. Jonscher, Nature, 267, 673(1977).
- 3.-K.S.Cole and R.H.Cole, J. Chemical Physics, 9, 341(1941).
- 4.-D. W. Davidson, Canadian J. Chem., 39, 571(1961).
- 5.-S.Havriliak and S Negami, Polymer, 8, 161(1967).
- 6.-I.I.Perepechko, an introduction to polymer physics, Mir Publisher Moscow(1981)
- 7.-S.R.De Grot and P. Mazur, Non Equilibrium Thermodynamics, North-Holland publishig company(1986).
- 8.-J. R. Reitz and Milford Fundamentos de la teoría electromagnética, Fondo Educativo Interamericano(1984)
- 9.-Frohlich, H, Theory of Dielectrics, Oxford Univ. Press(1986).
- 10.-Yasuo, Imanishi, Keiichiro, Adachi and Tadao, Kotaka, J.Chem., Phys. (89), 7593(1988).
- 11.-Debye, P., Polar Molecules Motion, Dover Publication, New York, (1945).
- 12.-D.W.Davidson, Canadian, J.Chem, 39, 571(1961).

- 13.-K. Imamatsu, R .Nozaki, S. Yahihara and S. Mashimo, J. Chem. Phys.84, 6511(1986).
- 14.-M. Yoshihara and R.N. Nork, J.Chem. Phys. 72, 11(1980).
- 15.-John E. Share and Robert Zwanzing,J.Chem.Phys. 12, 63(1975).
- 16.-S.Havriliak and S.Negami,J.Polymer Science 14, 99(1966).
- 17.-S.U. Vallerien, F.Kremer, B.Hüser, and H.W.Spiess, Colloid and polymer Science, 267, 7(1989).
- 18.-S.Mashimo, R.Nozaki, S.Yagihara, and S.takashi, Chem. Phys. ,7, 12(1982).
- 19.-Jackson John David, Electrodinámica clásica, Alhambra(1980).
- 20.-E.W.Montrol and J.T.Bendler,J.Stat.Phys.34,29(1984).
- 21.-J.R.Stevens,C.R.C.,2,4(1985).
- 22.-Guillermo Aguilar Sahagún, El Hombre y Los Materiales, Fondo de Cultura Económica(1988).
- 23.-Francis Ganier,Recherche,18,1307(1987).
- 24.-J.D.Ferry, Viscolastic Properties of Polymer, Willey New York(1980).