



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**Efecto de la Difusión de Polarización en la
Dispersión de los Modos de Relajación Dieléctrica
Normal y Alfa**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. Luis Felipe del Castillo Dávila

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. Ignacio Luis Garzón Sosa

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DRA. Jacqueline Quintana Hinojosa



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, por brindarme su apoyo, conocimientos, solidaridad y sobre todo su amistad desde hace varios años.

Al Dr. Ivan Santamaría Holek y al Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, por compartirme sus conocimientos y su amistad.

A la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa y al Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, por su amable apoyo y la dedicación que me han brindado durante mis estudios de posgrado.

A la Dra. Patricia Goldstein Menache y al Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda, por el ánimo y enseñanzas que en mí han depositado.

Al Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, muy especialmente a la Dra. Rocío Jáuregui Renaud, al Dr. Manuel Torres Labansat y a la Lic. Yanalté Herrero Quezadas

A mis profesores y amigos del IFUNAM, del IIM, del ICN y de la Facultad de Ciencias
Dr. Jorge Antonio Montemayor Aldrete, Dr. Guillermo Ramírez Santiago, Dr. Jacques Soullard Saintrais, Dr. Eduardo Muñoz Picone, Dr. Chumin Wang Chen, Dr. Gerardo García Naumis, Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente, Dr. Hernando Quevedo, Dr. Luis Antonio Dávalos Orozco, Dr. Pablo de la Mora

A mis estimados amigos y colaboradores, Dr. Vicente Compañ Moreno, Dra. M^a Mar López González, Dr. Evaristo Riande, Dr. Ricardo Díaz Calleja, Dr. Miguel Rubí Capaceti

A mis entrañables maestros

Prof. José Alejandro Dosal Luce, Prof. Rafael Montoya

Al Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a su personal, muy especialmente a

Ing. José de Jesús Camacho Sabalza, Lic. Rosa Irma Vieyra Olivares

Lic. María Teresa Vázquez Mejía, Sara Jiménez Cortés, Lic. Ricardo Mondragón, Lic. Magdalena Miranda Ávalos, Lic. Rafael García Yáñez, Olga Ayala Cuevas, Q.F.B. Araceli Yolanda Ordóñez Medrano, Lic. María del Carmen Vázquez, D.G. Cecilia Quintero, Olga Ortiz Ríos, Lilia García Vázquez, Griselda Pablo Trinidad, María del Carmen Razo, Rocío Villalobos, Katya Castañeda Vázquez, L. I. Víctor Gómez Flores, Caín González Sánchez, Graciela Cruz Mendoza, Rosa Valencia, Sigifrido López Valverde, Israel Ruiz y Ramón Valdéz

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT y a la UNAM por becas, apoyos y facilidades brindadas

CONACYT proyecto SEP-2004-C01-47070

DGAPA-UNAM proyecto IN-119606

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Dedicatoria

Dedico este trabajo con todo mi cariño a mi familia y amigos

A mi amada Consuelo

A Carmen y Luis, Catalina y Ramiro, por todo lo que han sido para mí

Andrés, Cereht y Luis Alberto

Dolores y Daniel, María y Luis

Jesús y Sara

Graciela, Daniel, Pepe, Ricardo, Rosa, Laura, Genoveva, Luz María

Aurora, Remedios, Ramón, Luis R. y Catalina M.

Macaria y Ernesto

Sara, Juan, Alberto, Jesús, Raquel y Marisol

Socorro, Carmen G. P. y Francisco, Virginia

Ignacia, Beatriz, Magdalena, Berta

Lourdes, Cosme, Jocelyn Astrid, Jonathan y Jessica

Adrián González H.

María de los Ángeles Torres R., Brenda J. Montes de Oca S.

Guadalupe, Ángel y Pepe

Nila, Lala, Martín, Beto y Rubén

José Trinidad Sevilla L., Isaac y Edgar

Jorge Alberto, José Carlos y Ricardo

Verónica H. O. y José Luis H. O.

Rosario, Alberto Brito, Marcelino, Jorge Zavala

Hugo G. A., Luz María M., Jesús Mendoza, Marcela H., Juan M.

Mauricio, Emilio y Carolina, Enrique y Mónica, Ángel e Irma

Arturo y Verónica, Guevar, Roberto, Alejandro y Vicenta

Gonzalo A., José Luis R., Miguel H.

Jaime Alberto, Paola, Javier V., Carlos D., Óscar

César e Hilda

Francisco H., Fernando R., Libertad B., Guerda, Jorge Luis N. y Rubi, Alejandro R., Carlos Gabriel A.

Julián G. M. y Flor, José Jorge Delgado G., Andrea Gutiérrez C., Marco Vinicio Félix L.

Humberto H. J. y Lizette González L.

Rosalba C., Rosa R., Saúl Tapia, Verónica C., Karina, Eduardo P. y Félix

Mitzi Castrejón G., Dalia Cervantes C., Maricela E. A. Q., Reyna Esthela S. S., Argelia P.

P., Nalliely, Yolanda C. V., Jeanett L. G., Julieta G. M., Issis, Ana María, Luz María L., R.

Estela L., Patricia Pellicer, J. Daytri, Julieta T., Carol D. C., Alejandra P. G.

Ivonne Judith H., Pilar, Gaby Esthela, Selena G. F., Nadia, Elba T., Aída, Israel, Yoselin

B., Cecilia Melendez, Elvia, Patricia

Saúl Noé R., Carmen Noemí H., Ivone H., Rodrigo Lugo, Apolinar

Gabriel Óscar Ibañez G., Óscar M. A., Carlos Santoyo, César Carlos Díaz Torrejón,

Rosángel García, Edgar V., Ángeles Vargas, Sergio

J. Douglas, K. Hiraoka, Leonardo, Isaac, Alberto, Arturo, Pablo, Jaime, Juana R.

y con especial admiración, cariño y respeto al M. en C. Alejandro Estrada F.

Resumen

La difusión de polarización es un fenómeno que ocurre en polímeros que exhiben el modo de relajación dieléctrica normal (N) para bajas frecuencias y el modo alfa (α), o segmental, para altas frecuencias. Dicho fenómeno es producido por el acoplamiento de la relajación viscoelástica en el medio, y la relajación del sistema de dipolos permanentes que interactúa con un campo eléctrico externo, como se muestra en esta tesis. Este campo eléctrico externo es alternante y su frecuencia está en el intervalo (10^{-6} - 10^6) MHz. Cuando una perturbación eléctrica modifica el estado de equilibrio del dieléctrico, se induce un esfuerzo local debido al movimiento de dipolos en las moléculas poliméricas, lo cual requiere de un reordenamiento cooperativo antes de establecer la relajación viscoelástica. En este trabajo se muestra que la difusión de polarización está presente en la relajación correspondiente a los modos de relajación normal y alfa, para los sistemas poliméricos considerados. Se propone un modelo para la susceptibilidad eléctrica en esta clase de sistemas, que presentan características tanto dieléctricas como viscoelásticas. Para formular el proceso de relajación dieléctrica, se propone una descripción basada en un sistema de ecuaciones de evolución acopladas para las variables de estado del sistema, es decir, para la polarización y el tensor total de los esfuerzos, con el fin de expresar tanto la relajación viscoelástica, como la relajación dieléctrica; el acoplamiento entre ellas resulta al considerar las inhomogeneidades espaciales en el sistema, debido a lo cual se introduce una jerarquía de ecuaciones de evolución para las variables internas. El esquema de ecuaciones y acoplamientos mencionado constituye una contribución original al estudio de la relajación dieléctrica en polímeros. En este modelo se introduce el coeficiente complejo de difusión de polarización. Este coeficiente y la relación de dispersión del sistema, se obtienen considerando dos parámetros, los cuales se evalúan sobre la base de un modelo difusivo para los modos de relajación N y α , en los sistemas poliméricos estudiados. Además, se presenta la evaluación de la segunda memoria a partir de datos experimentales reportados, así como también se identifica una forma de relacionar los valores de tiempos característicos de relajación mecánica con tiempos característicos de relajación dieléctrica.

Abstract

Polarization diffusion is a phenomenon that takes place in polymers that exhibit normal (N) relaxation at low frequencies and segmental or alpha relaxation (α) at high frequencies. Polarization diffusion is locally established when the viscoelastic relaxation couples to the relaxation of a dipolar system induced by an external electrical field, as is stated in this work. The external field is AC, with frequency at (10^{-6} - 10^6) MHz. When an electric perturbation modifies equilibrium, a local stress is induced due to dipoles movement in polymeric molecules, which needs a cooperative rearrangement before viscoelastic relaxation is established. In this work the fact that polarization diffusion is present, in a frequency range which corresponds to normal and alpha relaxations, is showed from experimental data for several polymeric systems. For this kind of systems an electric susceptibility model is proposed. In order to formulate the dielectric relaxation process, a physical description based on a system of two coupled equations to describe the evolution of the polarization and the stress tensor was proposed; the coupling between them is introduced by considering spatial inhomogeneities. This introduces an evolution equations hierarchy for internal variables in the theory. The set of evolution equations and the couplings between them, are a contribution of this work to the dielectric relaxation studies in polymers. In this description, the complex polarization-diffusion coefficient is introduced. This coefficient, and the wave number as a function of frequency, are obtained by considering two parameters, which were evaluated considering a diffusive model for the N- and alpha dielectric modes, respectively, for several polymeric systems. An evaluation of the second memory function from experimental data is also presented, as well as a way to relate mechanical and dielectric experimental measurements.

Índice general

1. Introducción	3
2. Hidrodinámica Generalizada para Sistemas Dipolares	8
2.1. Evolución de la polarización en sistemas dipolares	9
2.2. El acoplamiento difusión-polarización y la ecuación generalizada de Debye	10
2.3. Descripción hidrodinámica del sistema dipolar	13
2.4. Formulación del acoplamiento de difusión de polarización en la ecuación de Debye generalizada fluctuante	14
2.4.1. Contribución del efecto de difusión de polarización a la relajación dieléctrica normal	16
2.4.2. Contribución del efecto de difusión de polarización a la relajación dieléctrica α	17
2.4.3. Una expresión general para los modos de relajación normal y α	17
2.5. Relación de dispersión empírica	18
2.6. Relación de dispersión a partir de modos hidrodinámicos	21
2.7. Función de memoria	23
2.7.1. Funciones de correlación y de memoria	24
2.7.2. Relajación dieléctrica y función de autocorrelación del momento dipolar	25
2.7.3. Las funciones de memoria para la relajación dieléctrica	26
2.7.4. Cálculo de la función de segunda memoria a partir de datos experimentales de relajación dieléctrica	27
2.7.5. Interpretación de la función de segunda memoria	28
3. Estudio de las Bases de la Relajación Dieléctrica en Sólidos Amorfos	29

3.1.	Modelo para la susceptibilidad	30
3.2.	El coeficiente complejo de difusión de polarización	33
3.3.	Evaluación del coeficiente de difusión de polarización y de la distancia característica	36
3.4.	Cálculo de la relación de dispersión	39
3.5.	Cálculo del coeficiente complejo de difusión de polarización . .	45
3.6.	Determinación de la segunda memoria	46
3.7.	Resultados y discusión	46
4.	Estudio de las Bases de la Relajación Dieléctrica en Solu- ciones Poliméricas	51
4.1.	Efecto del solvente	52
4.2.	Modificación de los parámetros del modelo	52
4.2.1.	Distancias características l_c y Δx	52
4.3.	Aplicación al caso de soluciones poliméricas	54
4.3.1.	Parámetros del modelo	54
4.3.2.	Sistemas poliméricos	55
4.3.3.	Tablas de parámetros, resultados y gráficas	56
4.4.	Análisis de datos	59
4.4.1.	Modo Fischer	60
4.4.2.	Límite viscoelástico de la relajación dieléctrica en solu- ciones poliméricas.	63
4.5.	Discusión	67
5.	Conclusiones y Discusión	71
A.	Jerarquía de Ecuaciones de Evolución para las Variables In- ternas	75
A.1.	Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) .	76
A.2.	Obtención de las ecuaciones de evolución para las variables rápidas	78
B.	Autocorrelación para las Fluctuaciones del Tensor de los Es- fuerzos	82
C.	Coeficiente de Difusión de Polarización	84

Capítulo 1

Introducción

La relajación dieléctrica es una propiedad física de los sistemas dieléctricos, que está asociada con los procesos de relajación que se presentan en el sistema y a través de los cuales éste llega al equilibrio tras sufrir una modificación a su estado inicial, por ejemplo, mediante interacciones eléctricas e incluso mecánicas. Cuantitativamente, esta propiedad se describe mediante la constante dieléctrica compleja o susceptibilidad eléctrica.

El estudio de la relajación dieléctrica ha tenido un desarrollo continuo desde que Peter Debye, a principios del siglo XX, propuso el primer modelo satisfactorio para su estudio. Dicho desarrollo comprende un espectro de descripciones, que se han aplicado a diversos sistemas, desde algunos relativamente simples como el de un sistema de dipolos inmerso en un campo eléctrico, hasta sistemas complejos, como lo son los materiales amorfos, los polímeros, los coloides, las soluciones poliméricas e incluso los cristales líquidos. Aunque se ha logrado una descripción cualitativamente correcta de este fenómeno, actualmente en el campo de la investigación se desarrollan teorías para llegar a resultados cuantitativamente precisos, por lo que el estudio de la relajación dieléctrica y su descripción formal es un campo abierto y de mucha actualidad.

Por otro lado, el estudio de las propiedades dieléctricas, en particular de polímeros amorfos y materiales que forman vidrios, es de gran interés práctico debido a sus aplicaciones como aislantes y como almacenadores y conductores de carga eléctrica, o aun en Medicina [1, 2]. Sin embargo, a pesar de la cantidad de diferentes técnicas experimentales en espectroscopía dieléctrica disponibles hoy en día, todavía no se tiene una descripción completa de la dinámica de relajación de estos sistemas [3]. El entendimiento en

términos físicos de los diferentes mecanismos moleculares relacionados con los procesos de relajación y sus frecuencias características en las bandas de susceptibilidad dieléctrica [4]-[8], es una tarea importante. Esta es la razón para el desarrollo de estudios teóricos [9, 10], computacionales [11], y aun nuevas interpretaciones de los datos experimentales [12] en años recientes.

Como se ha mencionado, para abordar la explicación de los resultados experimentales obtenidos usando espectroscopía dieléctrica, la teoría de Debye de la relajación dieléctrica ha sido exitosa [5], [13]-[15]. Sin embargo, ésta es limitada en su intento de describir el espectro de frecuencias total, como ha sido puntualizado por varios autores como Williams, Coffey, Buchenau y Ryabov [12], [16]-[18]. Por lo tanto, el problema es cómo modificar esta teoría para considerar la libración de los dipolos moleculares (es decir, la dinámica que siguen los dipolos para llegar al equilibrio) tanto desde un formalismo microscópico [9, 19], como desde uno macroscópico [20].

En este trabajo se ha considerado este último punto de vista, particularmente el acoplamiento entre la evolución de la polarización y la relajación de esfuerzos locales, como fue realizado por Onsager et al., y Hubbard et al. [21]-[23]. La hipótesis principal de esta aproximación consiste en la validez de la superposición del tensor de Maxwell y el tensor de esfuerzos viscosos en una localidad del material y, por lo tanto, la ecuación hidrodinámica de balance de momento es modificada con el fin de incluir esta suma [24, 25]. Esto se refleja en una ecuación de relajación generalizada de Debye, en donde la relajación de la polarización es el resultado de dos fenómenos en serie. Uno de ellos lo constituye la difusión rotacional, como es presentada por Debye (es decir, la respuesta a un campo eléctrico de un conjunto ideal de dipolos), y el otro es la difusión de polarización, la cual describe el transporte de polarización producido cuando las partículas dipolares se mueven de un punto a otro. En esta línea, Hubbard, Keyser y Stiles [26] propusieron un modelo de difusión de polarización que describe la dinámica de un fluido polar. De manera similar, Van der Zwan y J. T. Hynes [27] han descrito la tasa de decaimiento de la relajación dieléctrica de un sistema de dipolos en movimiento. Por otro lado, Hubbard y Stiles [28, 29] han mostrado que, tomando en cuenta el efecto de difusión translacional de dipolos no localizados en la ecuación de Debye, se obtienen dos resultados: la relajación dieléctrica es más rápida [30] y se predice el efecto electroviscoso [31]. Además, la formulación del efecto electromecánico usando ecuaciones de campo eléctrico e hidrodinámicas del sistema polar, fue reportada por Felderhoff [24, 25].

Asimismo, en este trabajo el efecto de difusión de polarización se presenta

en el modelo para la susceptibilidad eléctrica, como un acoplamiento entre la relajación de esfuerzos y el decaimiento del exceso de polarización en una localidad del sistema. Esta clase de efectos de acoplamiento han sido identificados en sistemas diferentes a los considerados en esta tesis, un ejemplo de lo cual es la contribución flexoeléctrica reportada por de Gennes [32]. En materia condensada, dicho efecto flexoeléctrico puede ser descrito al considerar las inhomogeneidades en la polarización, las cuales son inducidas por la acción del tensor total de los esfuerzos, dado por la superposición de esfuerzos locales en el material y el tensor de esfuerzos de Maxwell. Con esto en mente, a partir del marco de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), se propone un conjunto de dos ecuaciones diferenciales parciales que representan la evolución de la polarización y del tensor de los esfuerzos del sistema, siendo la primera de ellas la ecuación de Debye, y la otra una ecuación de relajación viscoelástica tipo Oldroyd, la cual está basada en una descripción hidrodinámica de un fluido viscoelástico a partir del modelo de mancuerna para polímeros [33]. Ambas ecuaciones han sido modificadas con el fin de acoplar una a la otra mediante la introducción de inhomogeneidades espaciales en la polarización [34]. Como se ha comentado, esta clase de acoplamientos han sido identificados en otros estudios [20, 35, 36]. Sin embargo el modelo para la susceptibilidad eléctrica obtenido a partir de dichas ecuaciones no reproduce la información experimental reportada en la literatura. Con el fin de mejorar la formulación de los términos de acoplamiento, en esta tesis se propone una jerarquía de ecuaciones acopladas para las variables internas, las cuales representan las diferentes contribuciones producidas por las inhomogeneidades espaciales. De esta forma se obtiene un modelo que describe correctamente los datos de relajación dieléctrica. Dicho modelo cuenta con dos parámetros, los cuales son el coeficiente de difusión de polarización y la longitud característica de difusión de polarización.

La formulación citada se utiliza para el estudio de la relajación dieléctrica en materiales poliméricos. La motivación de dicha aplicación viene de la observación de que los polímeros son materiales que presentan una estructura dipolar, que exhibe una respuesta dieléctrica en diferentes regiones del espectro de frecuencias. Por esta razón es de interés la relajación dieléctrica de modo normal (relajación N) a bajas frecuencias, asociada a los polímeros tipo A según la clasificación de Stockmayer [37], y la relajación de modo alfa (relajación α) a frecuencias altas, asociada a los polímeros tipo B. En este trabajo se determinan los valores de los parámetros que aparecen en el modelo presentado (i.e. el coeficiente de difusión de polarización y la longitud

característica), para los modos de relajación dieléctrica N y α , en varias sustancias poliméricas reportadas previamente por otros autores (véanse refs. [38]-[41]).

También, mediante la aplicación del modelo a los sistemas poliméricos referidos, se obtuvieron el tiempo característico de difusión de polarización y la relación de dispersión $k = k(\omega)$, para tales sistemas.

En el desarrollo del modelo y el cálculo de los parámetros asociados, se utiliza una relación entre las medidas dieléctricas y mecánicas en los sistemas poliméricos. Esta relación está motivada porque dichas medidas muestran las siguientes características:

- a) presentan espectros cuyos picos máximos se encuentran desplazados respecto a la frecuencia, y
- b) tienen parecido en su forma, existiendo pocas diferencias en el ancho de los picos (diferencias en la dispersión).

Estas características nos llevan a concluir que ambas relajaciones deben de contar con los mismos mecanismos moleculares.

En base a las consideraciones anteriores, los objetivos de este trabajo quedan establecidos de la siguiente forma:

- El estudio de la Hidrodinámica Generalizada para la descripción de sistemas dipolares mediante la generalización de la ecuación de Debye.

- La aplicación al fenómeno de la relajación dieléctrica a partir del conjunto de ecuaciones acopladas resultante. Los sistemas a estudiar están constituidos por polímeros amorfos y soluciones poliméricas, analizándose en cada uno de ellos los modos de relajación normal y alfa o segmental.

- La determinación del sistema de ecuaciones de evolución para las fluctuaciones y los modos hidrodinámicos en el sistema.

- La aplicación del formalismo de funciones de memoria al fenómeno de relajación estudiado.

- La descripción del mecanismo molecular subyacente al fenómeno observado de la relajación dieléctrica y su relación con la difusión de polarización, a través de un modelo de Hidrodinámica Generalizada

- La definición de un modelo difusivo para la determinación del coeficiente complejo de difusión de polarización $D^* = D' - iD''$, en la relajación

dieléctrica de modos normal y α , para polímeros fundidos y para polímeros en solución.

- La determinación de la relación de dispersión $k = k(\omega)$, asociada a la onda mecánica presente en dicho fenómeno de relajación, mediante la comparación con datos experimentales.
- La determinación del comportamiento tipo Fisher y el límite de altas frecuencias de la relajación dieléctrica, así como la realización del análisis numérico correspondiente.
- El análisis de las condiciones bajo las cuales se presenta la propagación de la perturbación mecánica en el sistema.

De acuerdo a estos objetivos, la tesis queda estructurada de la siguiente manera:

En el capítulo 2 se presenta la descripción de Hidrodinámica Generalizada para sistemas que presentan polarización. Aquí se establecen las ecuaciones generalizada de Debye y de evolución del tensor total de los esfuerzos. De igual forma se identifica el problema de la determinación de la relación de dispersión y se introduce la discusión de la función de correlación y el kernel de memoria para estos sistemas.

En el capítulo 3 se establece la jerarquía de ecuaciones de evolución acopladas y se presenta el modelo para la susceptibilidad dieléctrica. Se describe la introducción en dicho modelo del coeficiente complejo de difusión de polarización, además de presentarse la determinación de la segunda memoria, de la relación de dispersión del sistema y la relación que muestran las medidas dieléctricas con las medidas mecánicas. Esto se aplica al estudio de la relajación dieléctrica en el *cis*-poliisopreno amorfo.

En el capítulo 4 el modelo se modifica para abordar el estudio de soluciones poliméricas. Se presentan los resultados para distintos sistemas poliméricos.

Finalmente, se establecen las conclusiones alcanzadas en el presente trabajo, cuyos resultados parciales han sido publicados en el artículo *Polarization-diffusion effect on the dispersion of N - and α -dielectric relaxation modes*, S. I. Hernández, L. F. del Castillo, *Physica A* **377**, 531 (2007).

Capítulo 2

Hidrodinámica Generalizada para Sistemas Dipolares

En este capítulo se estudian las propiedades dieléctricas de un sistema de moléculas polares, considerado éste como una fase continua que responde a un campo eléctrico. Esta respuesta dieléctrica está influida por las propiedades viscosas del medio, tal como lo establece la teoría de Debye [42], en la cual no hay interacciones entre moléculas del medio, representando el caso ideal. De esta forma, la ecuación de Debye describe la relajación de polarización orientacional por unidad de volumen \vec{P} , producida cuando un campo eléctrico externo \vec{E} es aplicado a la muestra. En esta teoría se considera que el equilibrio mecánico prevalece, sin la presencia de ningún efecto de aceleración. De esta forma, la torca eléctrica producida por el campo eléctrico sobre un dipolo es equilibrada por la fricción producida por el movimiento rotacional del dipolo en las partículas que lo rodean (es decir, por la viscosidad del medio). La evolución de la polarización no es instantánea, por lo que la respuesta está caracterizada por un tiempo de relajación τ_D .

Por otro lado, en un sistema con interacciones entre sus partículas, se han encontrado diferentes respuestas al campo \vec{E} , y desde el punto de vista de la descripción física del sistema, este problema no ha quedado resuelto. Debido a esto, la teoría de Debye debe ser modificada, pues no describe adecuadamente la información experimental de relajación dieléctrica. Para generalizar el resultado de Debye (el cual describe la dinámica local de relajación mediante la difusión rotacional de los dipolos), se introduce la contribución traslacional que es considerada un efecto no local. El primer trabajo sobre

esta línea fue realizado por Onsager y Hubbard [22], quienes generalizaron la ecuación de balance de momento con el fin de incluir la superposición del tensor electromagnético de Maxwell y el tensor de esfuerzos locales. En este sentido la fuerza neta que actúa sobre una partícula de fluido es debida a dicha superposición, produciéndose un efecto de acoplamiento en la velocidad resultante.

En las secciones 2.2 y 2.3 del capítulo se presenta una propuesta de generalización de la ecuación de Debye acoplada a un sistema de ecuaciones hidrodinámicas que describen el comportamiento de las variables internas del sistema. Dicha descripción se da en términos de un acoplamiento del vector de polarización y del tensor total de los esfuerzos. En la sección 2.4 se determina un modelo para la susceptibilidad dieléctrica, basado en las ecuaciones de la sección 2.3 y se aplica al *cis*-poliisopreno amorfo (PI). En la sección 2.5 se discute la forma de obtención de la relación de dispersión y en la sección 2.6 se determina dicha relación a partir del análisis de los modos hidrodinámicos (dentro del marco de la Hidrodinámica Fluctuante), mientras que en la sección 2.7 se presenta el estudio de la función de correlación y el kernel de memoria, en el contexto de la Hidrodinámica Generalizada.

2.1. Evolución de la polarización en sistemas dipolares

Las propuestas previas al estudio de la evolución de la polarización acoplan la relajación de la polarización orientacional (relajación de Debye) con varios movimientos hidrodinámicos del fluido. Estas teorías son no locales, pero en un sentido limitado, pues una ecuación de relajación tipo Debye, la cual es local, es modificada mediante la incorporación de un término (entre otros) que incluye la derivada convectiva de la polarización. La dinámica local describe la relajación originada por la difusión rotacional de los dipolos, mientras la parte no local describe la relajación dieléctrica que tiene su origen en la convección hidrodinámica.

Así, la respuesta dieléctrica de un medio estacionario es no local, pues la constante dieléctrica exhibe dependencia tanto en la frecuencia como en el vector de onda.

2.2. El acoplamiento difusión-polarización y la ecuación generalizada de Debye

En esta sección se presenta una derivación fenomenológica de la ecuación que describe la relajación de la polarización, tanto por rotación de los dipolos como por difusión traslacional [28].

En un fluido isotrópico en equilibrio, se puede definir una susceptibilidad orientacional o de Debye como $\chi_0 = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / 4\pi$, en donde ε_0 y ε_∞ son las constantes dieléctricas estática y de alta frecuencia, respectivamente. La polarización de Debye \vec{P}_D está relacionada con el campo eléctrico macroscópico \vec{E} como

$$\vec{P}_D = \chi_0 \vec{E}. \quad (2.1)$$

En el caso más simple de evolución temporal, la respuesta de un dieléctrico a un campo eléctrico está dada por

$$\frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} = \frac{1}{\tau_D} (\chi_0 \vec{E} - \vec{P}_D), \quad (2.2)$$

o bien

$$\frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} = \frac{1}{\tau_D} \vec{P}^*,$$

en donde $\vec{P}^* = \chi_0 \vec{E} - \vec{P}_D$, y τ_D es el tiempo de relajación dieléctrica transversal del medio [42]. La ec. (2.2) representa la reacción del grupo de dipolos al campo eléctrico aplicado. Dicha reacción está constituida por la rotación de las moléculas dipolares.

Si la concentración de dipolos es grande, la ec. (2.2) no es válida, dado que el mecanismo de decaimiento es más complejo, debido a las interacciones entre los dipolos. Por otro lado, observaciones experimentales indican que dicha ecuación constituye una excelente descripción de la relajación dieléctrica en líquidos dipolares diluïdos, si τ_D es considerado un parámetro fenomenológico. Nótese que la ec. (2.2) es válida sólo para medios homogéneos. En un líquido dipolar inhomogéneo la ecuación de Debye describe la relajación local asociada con la rotación de moléculas dipolares.

Existe otro mecanismo de decaimiento, asociado con la difusión de polarización traslacional bajo gradientes espaciales. Se considera que esta parte de la corriente de polarización puede ser expresada como la divergencia de

un tensor de flujo de polarización \mathbf{J} :

$$\frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (2.3)$$

y en donde el tensor de flujo puede ser expresado en tres partes: la parte simétrica sin traza, la parte antisimétrica y la diagonal, es decir

$$J_{\alpha\beta} = D_s \left(\frac{dP_\beta^*}{dx_\alpha} + \frac{dP_\alpha^*}{dx_\beta} \right) + D_a \left(\frac{dP_\beta^*}{dx_\alpha} - \frac{dP_\alpha^*}{dx_\beta} \right) + \left(D_l - \frac{2}{3}D_s \right) \left(\frac{dP_\alpha^*}{dx_\beta} \right) \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.4)$$

con $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ y D_s, D_a, D_l coeficientes de difusión fenomenológicos.

En el trabajo de Hubbard y Stiles, y Van der Swan [27, 31], estos tensores representan el acoplamiento hidrodinámico, producido por la difusión de polarización traslacional que afecta el movimiento dipolar.

En la relajación dieléctrica, cada uno de los términos en la ec. (2.4) contribuyen independientemente al proceso total de difusión, representando diferentes tipos de difusión de polarización de acuerdo a su carácter simétrico o antisimétrico. El primer término (D_s), corresponde a la difusión traslacional, y se debe al acoplamiento de la parte simétrica del tensor de los esfuerzos, la cual está relacionada con el modo de relajación normal presente en polímeros tipo A, siguiendo la clasificación de Stockmayer [37]. El segundo término (D_a), corresponde al acoplamiento axial con la parte antisimétrica del tensor de esfuerzos, el cual produce la propagación de la polarización relacionada con el modo dieléctrico de relajación α , presente en polímeros tipo B. El tercer término representa la difusión de carga de polarización, la cual está relacionada con el modo longitudinal de polarizabilidad molecular, cuya contribución está fuera del espectro de frecuencias en el que se registran los experimentos de relajación dieléctrica, y por esta razón no es considerada en esta tesis (es decir $D_l = 0$).

De esta forma, la corriente de polarización orientacional total puede escribirse como,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} &= \left. \frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} \right|_{rot} + \left. \frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} \right|_{trans} \\ &= \frac{1}{\tau_D} \vec{P}^* - D_L \nabla \left(\nabla \cdot \vec{P}^* \right) + D_T \nabla \times \left(\nabla \times \vec{P}^* \right), \end{aligned} \quad (2.5)$$

en donde $D_L = \frac{4}{3}D_s$ y $D_T = D_s + D_a$.

En general $D_L = D_T = D$ [27], por lo que la ec. (2.5) toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} = \frac{1}{\tau_D} \vec{P}^* - D \nabla^2 \vec{P}^*. \quad (2.6)$$

Obsérvese que el primer término del lado derecho de la ec. (2.6) actúa como una fuente o sumidero, mientras que el término difusivo conlleva gradientes espaciales tanto del campo eléctrico macroscópico, como del campo de polarización. Éste término está relacionado con la difusión de dipolos en un campo eléctrico inhomogéneo.

La componente transversal de \vec{P}_D satisface la siguiente ecuación

$$\frac{\partial (\nabla \times \vec{P}_D)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_D} (\nabla \times \vec{P}_D) + D \nabla^2 (\nabla \times \vec{P}_D). \quad (2.7)$$

En lo que sigue, se presentará una descripción en la cual la ec. (2.5) permanece válida, de acuerdo a la formulación de Hubbard y Stiles, como se ha establecido en el trabajo de Dávalos-Orozco y del Castillo [43].

Cabe hacer mención de que Onsager y Hubbard [22] en sus estudios de sistemas con polarización, proponen un modelo de acoplamiento hidrodinámico entre el transporte de momento viscoso y la relajación dieléctrica, el cual es convectivo ($\vec{u} \neq \mathbf{0}$). Dicho modelo no incorpora efectos difusivos, como el de la difusión de la polarización. Por otro lado, Hubbard y Stiles [28] realizan el estudio de estos sistemas mediante un modelo en el que introducen la difusión de la polarización, pero sin considerar ningún efecto asociado a la relajación de esfuerzos en el sistema. En este contexto Dávalos-Orozco y del Castillo [43], proponen un modelo convectivo en el cual la relajación de esfuerzos viscosos se acopla con la relajación dieléctrica. En el presente trabajo se realiza una particularización de este último modelo, en la que los gradientes de la velocidad son muy pequeños, y el acoplamiento del tensor total de los esfuerzos y el vector de polarización induce gradientes de polarización, los cuales establecen la difusión de polarización en el sistema. Para el flujo de polarización (que se presenta en la relajación dieléctrica en sólidos o líquidos en reposo), el acoplamiento entre la polarización local y los esfuerzos y deformaciones locales, ocurre de manera similar al efecto flexoeléctrico discutido por de Gennes [32].

2.3. Descripción hidrodinámica del sistema dipolar

En esta sección se plantean las leyes de conservación para las variables conservadas y las ecuaciones constitutivas correspondientes a un sistema de dipolos inmersos en una fase continua.

La ley de conservación de la masa es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \vec{u}, \quad (2.8)$$

en donde ρ es la densidad total de masa y \vec{u} la velocidad del centro de masa o baricéntrica.

Por otro lado, la ecuación de balance de densidad de momento $\rho \vec{u}$ se expresa como

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u} + \mathbf{P}) + \rho \mathbf{F}. \quad (2.9)$$

Aquí $\rho \vec{u} \vec{u} + \mathbf{P}$ es el flujo de momento con una parte convectiva ($\rho \vec{u} \vec{u}$), \mathbf{P} es el tensor de presiones y $\rho \mathbf{F}$ es una fuente de momento.

Ahora, el objetivo es establecer un conjunto completo de ecuaciones constitutivas correspondientes a la evolución del vector de polarización, dada por la generalización de la ecuación de Debye, y a la evolución del tensor total de los esfuerzos (tanto de su parte simétrica como de la antisimétrica) en la forma de Oldroyd [33], con un término de acoplamiento que expresa el gradiente de polarización como un tensor sin traza [20]. La ecuación de evolución para la polarización se obtiene bajo el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), al considerar las expresiones para la entropía generalizada, el flujo de entropía generalizado y la producción de entropía generalizada en el sistema. De la ecuación de balance para la entropía extendida se obtienen las ecuaciones de evolución o ecuaciones constitutivas generalizadas para las variables rápidas o flujos del sistema, las cuales son \mathbf{Q} y $\vec{J}_{\vec{P}} = \frac{d\vec{P}}{dt}$ (ver Apéndice A). De esta manera, la ecuación de evolución para \vec{P} está dada por

$$\tau_D \frac{d\vec{P}}{dt} = -\vec{P} - \chi_0 \nabla \phi + \alpha_0 \nabla \cdot \mathbf{Q}, \quad (2.10)$$

en donde la derivada expresada es la convencional y además $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}$, dado que la velocidad hidrodinámica es cero, $\phi(\vec{r}, t)$ es el potencial eléctrico local,

\vec{P} es el vector de polarización y α_0 es un parámetro de acoplamiento. \mathbf{Q} es el tensor total de los esfuerzos y representa la superposición del tensor de esfuerzos viscosos $\boldsymbol{\tau}^\nu$ y el tensor de esfuerzos electromagnéticos \mathbf{T} , es decir

$$\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}^\nu - \mathbf{T}, \quad (2.11)$$

en donde $\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi} \left(\vec{D}\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E} \cdot \vec{D}\mathbf{I} \right)$, con \mathbf{I} el tensor unidad y \vec{D} el vector de desplazamiento eléctrico [44].

Cuando un grupo de dipolos perturba al sistema por la acción de un campo eléctrico externo, la perturbación no solo recae en la acción de rotación de los dipolos, sino que se manifiesta como perturbación mecánica, debido a la conectividad molecular. De esta forma se considera que la ecuación de evolución para \mathbf{Q} es de tipo Oldroyd [33], y está dada por (ver Apéndice A)

$$\left(1 + \tau_1 \frac{d}{dt} \right) \mathbf{Q} = \gamma_1 \nabla \vec{P}; \quad (2.12)$$

donde γ_1 es un parámetro de acoplamiento y τ_1 es un tiempo de relajación.

Las expresiones anteriores constituyen el sistema de ecuaciones que representa la evolución de las variables internas en el sistema bajo estudio. A continuación se presentará la forma fluctuante de dichas ecuaciones y se procederá a obtener una expresión para la susceptibilidad eléctrica a partir de ellas.

2.4. Formulación del acoplamiento de difusión de polarización en la ecuación de Debye generalizada fluctuante

Con el fin de presentar una expresión para la susceptibilidad dieléctrica del sistema bajo estudio, en esta sección se obtiene un conjunto completo de ecuaciones linealizadas fluctuantes a partir de las ecuaciones hidrodinámicas (ecs. (2.10) y (2.12)), obtenidas en la sección anterior. Estas ecuaciones corresponden a la evolución de las fluctuaciones del vector de polarización, dada por la ecuación de Debye generalizada fluctuante, y a la evolución de las fluctuaciones del tensor de esfuerzos (en sus partes simétrica y antisimétrica) en la forma de la ecuación viscoelástica de Oldroyd, con un término de

acoplamiento que expresa el gradiente de polarización como un tensor sin traza. Este acoplamiento representa un mecanismo similar al que se describe en piezoelectricidad, en donde un campo eléctrico induce efectos elásticos. En el caso actual dichos efectos son viscoelásticos. Esto ocurre puesto que las perturbaciones eléctrica y mecánica no permiten que el sistema relaje como lo describe Debye, sino que la relajación de esfuerzos (vía el mecanismo de las fluctuaciones y la movilidad cooperativa de las moléculas), debe ocurrir para que la relajación dipolar concluya.

Las fluctuaciones se definen respecto al valor de equilibrio, es decir, se considera $\phi = \phi_0 + \delta\phi$ para el potencial eléctrico, $\vec{P} = \vec{P}_0 + \delta\vec{P}$ para la polarización y $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 + \delta\mathbf{Q}$ para el tensor total de los esfuerzos. En estas expresiones ϕ_0 , \vec{P}_0 y \mathbf{Q}_0 son los valores de equilibrio respectivos. Las fluctuaciones satisfacen las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas, según el principio de regresión de Onsager.

Es así como la ecuación de evolución para las fluctuaciones de la polarización está dada por

$$\tau_D \frac{d\delta\vec{P}}{dt} = -\delta\vec{P} - \chi_0 \nabla \delta\phi + \alpha_0 \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}, \quad (2.13)$$

en donde $\delta\phi(\vec{r}, t)$ es la fluctuación del potencial eléctrico local, $\delta\vec{P}$ es la fluctuación del vector de polarización. $\delta\mathbf{Q}$ es la fluctuación del tensor total de los esfuerzos y representa la superposición del tensor de esfuerzos viscosos ($\delta\boldsymbol{\tau}^\nu$) y el tensor de esfuerzos electromagnéticos ($\delta\mathbf{T}$), es decir, la ec. (2.11) se mantiene válida para las fluctuaciones.

El valor de $\delta\mathbf{Q}$ es una cantidad fluctuante durante el proceso de relajación. Su ecuación de evolución está dada por

$$\left(1 + \tau_1 \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q} = \gamma_1 \nabla \delta\vec{P}; \quad (2.14)$$

En la obtención de esta ecuación en el marco de la TIE (Apéndice A), la velocidad se consideró igual a cero, por lo que el término $\eta(\nabla\delta\vec{u})$ no aparece aquí. En el caso de que la velocidad sea distinta de cero, dicho término es importante cuando se establece una situación fuera del equilibrio mecánico. Pero en la circunstancia aquí descrita, es decir, cuando la velocidad es cero, se exhibe la interpretación de γ_1 como un parámetro de carácter friccional, pues tiene un efecto análogo al término $\eta(\nabla\delta\vec{u})$.

De esta forma, en las ecs. (2.13) y (2.14) está representada la respuesta del material a esfuerzos internos y externos.

Una vez con las ecuaciones de evolución en la forma presente, se procede a determinar una expresión para la susceptibilidad dieléctrica, para los modos de relajación N y α .

2.4.1. Contribución del efecto de difusión de polarización a la relajación dieléctrica normal

Se consideran la ecuaciones propuestas para el vector de polarización (ec. (2.13)), y la ec. (2.14), particularizada para la parte simétrica del tensor de los esfuerzos, es decir

$$\tau_D \frac{d\delta\vec{P}}{dt} = -\delta\vec{P} - \chi_0 \nabla \delta\phi + \alpha_0^s \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^s, \quad (2.15)$$

$$\left(1 + \tau_1^s \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q}^s = \gamma_1^s \left(\nabla \delta\vec{P}\right)^s, \quad (2.16)$$

en donde el superíndice s representa la parte simétrica del tensor.

Para el modo normal de relajación \vec{P} es la componente de la polarización alineada a lo largo de la cadena polimérica.

Considerando la transformada de Fourier-Laplace de las ecs. (2.15, 2.16) se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas. De la ecuación algebraica resultante para $\delta\tilde{\mathbf{Q}}^s$ se despeja dicha cantidad y se reemplaza en la ecuación algebraica resultante para \vec{P} . En esta última expresión se sustituye la transformada de Fourier-Laplace de la ecuación constitutiva [45]

$$\delta\vec{P} = -\chi(\vec{r}, t) \nabla \delta\phi, \quad (2.17)$$

con lo cual se puede resolver para χ obteniéndose la siguiente expresión para la susceptibilidad eléctrica

$$\chi^*(\vec{k}, \omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau_D + \frac{\tau_D A_1 k^2}{1 + i\omega\tau_1^s}}, \quad (2.18)$$

en donde $A_1 = \alpha_0^s \gamma_1^s / \tau_D$, es responsable de la contribución del efecto de difusión de polarización. Cuando $A_1 = 0$, la ec. (2.18) se reduce a la ecuación de relajación de Debye.

2.4.2. Contribución del efecto de difusión de polarización a la relajación dieléctrica α

Las ecuaciones constitutivas para la parte antisimétrica del tensor de los esfuerzos y para el vector de polarización, están dadas por:

$$\tau_D \frac{d\delta\vec{P}}{dt} = -\delta\vec{P} - \chi_0 \nabla\delta\phi + \alpha_0^a \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^a, \quad (2.19)$$

$$\left(1 + \tau_1^a \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q}^a = \gamma_1^a \left(\nabla\delta\vec{P}\right)^a, \quad (2.20)$$

en donde el superíndice a representa la parte antisimétrica del tensor.

Considerando la transformada de Fourier-Laplace de las ecs. (2.19, 2.20, y 2.17) se obtiene

$$\chi^*(k, \omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau_D + \frac{\tau_D A_2 k^2}{1 + i\omega\tau_1^a}}, \quad (2.21)$$

en donde $A_2 = \alpha_0^a \gamma_1^a / \tau_D$, representa el parámetro de difusión de polarización.

2.4.3. Una expresión general para los modos de relajación normal y α

La frecuencia del pico de pérdidas de la relajación α usualmente está separada del pico de pérdidas de la relajación normal por dos o tres décadas en la frecuencia [46]. Para describir este par de procesos de polarización en una expresión única, se supone que el efecto de cada tensor de esfuerzos es independiente del otro, y que el cambio en la polarización es producido por la contribución de dos procesos con un tiempo característico dado por [35]

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_1^s} + \frac{1}{\tau_1^a}.$$

De aquí, la ecuación constitutiva global para las fluctuaciones de la polarización es

$$\tau_e \frac{d\delta\vec{P}}{dt} = -\delta\vec{P} - \chi_0 \nabla\delta\phi + \alpha_0^s \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^s + \alpha_0^a \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^a. \quad (2.22)$$

Ahora bien, considerando las ecuaciones para \mathbf{Q}^s y \mathbf{Q}^a , la expresión para la susceptibilidad eléctrica queda como

$$\chi^*(k, \omega) = \frac{\varepsilon^*(k, \omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau_e \left(1 + \frac{A_2 k^2}{i\omega(1 + i\omega\tau_1^a)}\right) + \frac{\tau_e A_1 k^2}{1 + i\omega\tau_1^s}}. \quad (2.23)$$

Aquí puede observarse que los coeficientes A_1 y A_2 tienen unidades de un coeficiente de difusión, por lo que serán denotados como $D = D(\vec{k}, \omega)$. Si en una primera aproximación los términos $A_1 k^2$ y $A_2 k^2$ son considerados constantes, dado que hasta aquí no se conoce la forma de k^2 , entonces los picos presentes en la gráfica de la parte imaginaria de la ec. (2.23) son demasiado angostos respecto a los datos experimentales [47]. En la siguiente sección se abordará el problema de la determinación de k y el problema del ensanchamiento de las bandas presentes en la susceptibilidad eléctrica.

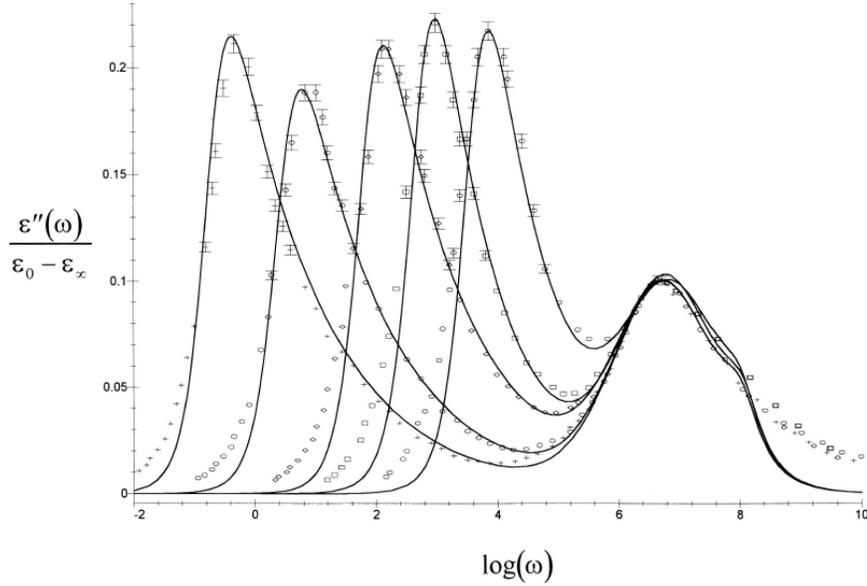


Figura 2.1: Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja vs. $\log(\omega)$. Los datos experimentales son de Adachi y Kotaka [48]. La línea continua se obtuvo con la ec. (2.23) junto con la relación de dispersión empírica ec. (2.24) [35, 47].

2.5. Relación de dispersión empírica

De la discusión presentada en la sección anterior, se hace patente que debe tenerse determinada la función $k = k(\omega)$, es decir, la relación de dispersión del sistema.

Por una parte se tiene que los coeficientes de difusión, los cuales forman parte de las cantidades desconocidas en el modelo de la constante dieléctrica, son funciones de dos variables $D = D(\vec{k}, \omega)$. El conocer la relación de dispersión permite encontrar una relación entre \vec{k} y ω , de tal forma que el coeficiente de difusión resulta ser una función de una sola variable. Así es como se obtiene la función $D = D(\omega)$, y la descripción se simplifica.

Por otra parte, la relación de dispersión contiene información de los movimientos colectivos en el sistema, con lo cual se puede conocer la dinámica que sigue dicho sistema al ser perturbado por el campo eléctrico y, además, se pueden determinar propiedades del sistema tales como la velocidad de las ondas del sonido en el medio, etc.

La respuesta o comportamiento que comprende la susceptibilidad eléctrica, se puede estudiar en las variables $\varepsilon = \varepsilon(\vec{r}, t)$, en donde \vec{r} especifica la posición de una localidad en el sistema (en los casos que se estudiarán será una localidad de la cadena polimérica). En el presente tratamiento se transforman las ecuaciones al espacio (\vec{k}, ω) , es decir, $\varepsilon = \varepsilon(\vec{k}, \omega)$, mediante una transformada de Fourier-Laplace. Esto simplifica el aspecto matemático del problema, al transformar un sistema de ecuaciones diferenciales a un sistema de ecuaciones algebraicas. De esta forma se puede aprovechar la información de la relación de dispersión $\vec{k} = \vec{k}(\omega)$ para expresar la susceptibilidad eléctrica en términos de la variable ω .

Este planteamiento sirve para comparar directamente el modelo con datos experimentales para la susceptibilidad eléctrica, los cuales son obtenidos en el laboratorio mediante la variación de la frecuencia ω del campo eléctrico externo. En estos experimentos en vez de seguir la evolución del sistema en condiciones dinámicas, se obtiene la susceptibilidad eléctrica al variar la frecuencia para una situación estacionaria del sistema.

Ahora bien, se tienen dos caminos por los cuales llegar a una relación de dispersión:

1.- *A partir de los datos experimentales.* Se realiza un ajuste (regresión lineal) del modelo (ec. (2.23)) a datos experimentales en un sistema específico; a partir de esto se obtienen valores del coeficiente de difusión y se explora su dependencia con la frecuencia. Al hacer esto se ha encontrado que la relación

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^n, \quad (2.24)$$

con $n \in (0, 1]$, ajusta muy bien los datos experimentales, excepto en la zonas de frecuencias muy altas y de frecuencias muy bajas en el intervalo considerado para la relajación dieléctrica.

La comparación de la ec. (2.23) con datos experimentales para el *cis*-poliisopreno, se muestra en la fig. 2.1 [47]. En dicha comparación se considera la relación de dispersión empírica dada por la ec. (2.24), para cada término $A_1 k^2$ y $A_2 k^2$. Los parámetros de la ecuación para la susceptibilidad están dados en la tabla 2.1. Cabe hacer notar la falta de correspondencia del modelo (dado por la ec. (2.23)), respecto a los datos experimentales, tanto en la parte de bajas frecuencias de la gráfica, en donde se presenta el modo normal de relajación que depende del peso molecular M_w , como en la región de altas frecuencias, en donde se presenta la relajación α , independiente del peso molecular. En esta última región la desviación del modelo respecto a los datos experimentales es evidente, es decir, el modelo no presenta una descripción correcta de la susceptibilidad eléctrica del sistema para esos límites.

Polímero	$10^{-3} M_w$	τ_1^s (s)	A_1 (cm^2/s)	ω_{01} (Hz)	n_1
PI-03	2.64	2.03×10^{-4}	0.02	63.06	0.64
PI-05	4.84	1.50×10^{-3}	0.04	20.14	0.59
PI-14	13.50	0.01	0.06	7.77	0.69
PI-32	31.6	0.30	0.09	0.76	0.70
PI-53	52.9	4.22	0.29	0.29	0.71

Cuadro 2.1: Parámetros del modelo (ec. (2.23)). Los datos experimentales son de Adachi y Kotaka [48]. Aquí $\tau_e = 189.57 \times 10^{-9}$ s, $\tau_1^\alpha = 8.64 \times 10^{-9}$ s, $A_2 = 16.95 \times 10^6$ cm^2/s , $\omega_{02} = 12.37 \times 10^6$ Hz y $n_2 = 0.63$. La relación de dispersión está dada por la ec. (2.24) [47].

2.- *Mediante los modos hidrodinámicos.* Planteando las ecuaciones de la Hidrodinámica Generalizada para las cantidades conservadas en el sistema se calculan los modos hidrodinámicos mediante el determinante del sistema de ecuaciones. A partir de la solución al determinante, se puede llegar a una expresión para la relación de dispersión. Este método se presenta en la siguiente sección.

2.6. Relación de dispersión a partir de modos hidrodinámicos

Como se ha puntualizado, el cálculo de los modos hidrodinámicos es uno de los métodos que llevan a determinar la relación de dispersión, en el marco de la Hidrodinámica Fluctuante [49], en el cual se considera que las fluctuaciones alrededor del equilibrio de las variables dinámicas, satisfacen las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas. Para realizar dicho cálculo, se retoman las ecuaciones hidrodinámicas de balance de momento y las ecuaciones de evolución para \vec{P} y \mathbf{Q} , y además consideramos $\vec{u} \neq \mathbf{0}$, para incluir la ecuación de conservación de momento [50]-[52]

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_D} \left(\vec{P} - \chi_0 \vec{E} \right) + \delta_1 \nabla \cdot \mathbf{Q}, \\ \mathbf{Q} + \tau_1 \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} &= -\eta (\nabla \vec{u}) + \delta_2 \left(\nabla \vec{P} \right), \\ \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} &= -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{Q},\end{aligned}$$

en donde p es la presión hidrostática.

Se considera ahora el modo transversal de propagación, es decir, el modo en el que el vector de onda es ortogonal al vector de velocidad de la onda que se propaga, pues el modo longitudinal contribuye en intervalos de frecuencia fuera de la región de relajación dieléctrica bajo estudio, como ya se ha mencionado. Se consideran también las fluctuaciones alrededor del equilibrio, es decir:

$$\delta \vec{E} = 0,$$

para el campo eléctrico, y dado que $\vec{P} = \vec{P}_0 + \delta \vec{P}$ para la polarización, entonces

$$\vec{P}_0 - \chi_0 \vec{E} = 0.$$

Además

$$\vec{u} = \delta \vec{u},$$

para la velocidad.

De esta forma el sistema de ecuaciones fluctuantes queda establecido como:

$$\frac{\partial \delta \vec{P}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_D} \delta \vec{P} + \delta_1 \nabla \cdot \delta \mathbf{Q}, \quad (2.25)$$

para la evolución de la fluctuación de la polarización,

$$\delta\mathbf{Q} + \tau_1 \frac{\partial \delta\mathbf{Q}}{\partial t} = -\eta (\nabla \delta\vec{u}) + \delta_2 (\nabla \delta\vec{P}), \quad (2.26)$$

para la evolución de la fluctuación del tensor de los esfuerzos, de donde

$$\Rightarrow \nabla \cdot \delta\mathbf{Q} + \tau_1 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \delta\mathbf{Q} = -\frac{\eta}{2} \nabla^2 \delta\vec{u} + \frac{\delta_2}{2} \nabla^2 \delta\vec{P},$$

y por último, considerando $\nabla \delta p = 0$ dado que no hay modo longitudinal y no se dan fluctuaciones en la presión, pues la densidad se considera constante ($\rho = \text{cte}$),

$$\rho \frac{\partial \delta\vec{u}}{\partial t} = \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}, \quad (2.27)$$

para las fluctuaciones del momento.

A partir de este sistema de ecuaciones se obtiene, luego de realizar la transformada de Fourier-Laplace, la forma matricial del sistema:

$$\begin{pmatrix} -i\omega + \frac{1}{\tau_D} & -\frac{\delta_1}{2} & 0 \\ \delta_2 k^2 & 1 - i\omega\tau_1 & \eta k^2 \\ 0 & -1 & -i\omega\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\vec{P}(t) \\ (\vec{k} \cdot \delta\mathbf{Q}) \\ \delta\vec{u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta\vec{P}(0) \\ \vec{k} \cdot \delta\mathbf{Q}(0) \\ \rho\delta\vec{u}(0) \end{pmatrix},$$

en donde el determinante del sistema está dado por

$$\begin{vmatrix} -i\omega + \frac{1}{\tau_D} & -\frac{\delta_1}{2} & 0 \\ \delta_2 k^2 & 1 - i\omega\tau_1 & \eta k^2 \\ 0 & -1 & -i\omega\rho \end{vmatrix} = 0.$$

Ahora, de la solución al determinante se obtiene la relación de dispersión del sistema bajo estudio:

$$k = \pm \frac{\sqrt{\rho\omega^2 - i\rho\omega^3\tau_1 + \frac{i\rho\omega}{\tau_D} + \frac{\rho\omega^2\tau_1}{\tau_D}}}{\sqrt{-i\eta\omega - \frac{1}{2}i\rho\omega\delta_1\delta_2 + \frac{\eta}{\tau_D}}}. \quad (2.28)$$

Dado que se han planteado condiciones cercanas al equilibrio, se puede realizar la siguiente aproximación, $\eta (\nabla \delta\vec{u}) \approx 0$. De ahí que se obtenga la siguiente expresión para la relación de dispersión linealizada

$$k^2 = \frac{\tau_1}{D_0} \omega^2 - \frac{1}{\tau_D D_0} + i \frac{\omega}{D_0} \left(1 + \frac{\tau_1}{\tau_D} \right) \quad (2.29)$$

en donde $D_0 = \delta_1 \delta_2 / 2$. Aquí puede observarse que es posible definir el cuadrado de la velocidad de la onda como el cociente D_0 / τ_1 , y además que el cuadrado de la relación de dispersión es una expresión compleja, con una parte imaginaria.

Cuando la relación de dispersión (ec. (2.28) o ec. (2.29)) se sustituye en la expresión para la susceptibilidad eléctrica (ec. (2.23)), se encuentra que no hay concordancia con los datos experimentales. Esto sugiere que el sistema de ecuaciones considerado en esta sección no es completo, en el sentido de que dichas ecuaciones representan una aproximación inadecuada a la descripción de la relajación dieléctrica experimental. Planteado así el problema, en los siguientes capítulos se utilizará un método alternativo para obtener la relación de dispersión, el cual introduce en la discusión el concepto de difusión de polarización.

2.7. Función de memoria

En esta sección, la descripción del formalismo de Hidrodinámica Generalizada (HG) se establece mediante la determinación de la evolución temporal de la función de correlación de una variable dinámica molecular, lo cual, junto con el concepto de kernel o función de memoria, ha sido utilizado en el formalismo de operadores de proyección de Zwanzig y Mori [50] y en la teoría de respuesta lineal de Kubo [53]. De manera similar, la función de memoria de segundo orden fue introducida por Mori en el esquema de fracciones continuas para funciones de correlación [54]. El punto central en la aplicación del formalismo de funciones de correlación a la relajación dieléctrica, ha sido entender la fricción dieléctrica en el mecanismo de libración. La aplicación de dicho formalismo en el campo de la relajación dieléctrica la realizaron Zwanzig y Nee [55], además de otros autores, los cuales tomaron como punto de partida el promedio de las fluctuaciones de las torcas interactuantes que actúan sobre las partículas dipolares [56].

Con el objeto de llegar a un entendimiento y representación de los movimientos moleculares en polímeros amorfos y líquidos que forman vidrios, se han propuesto funciones de memoria [57] relacionadas con funciones de correlación de variables dinámicas para describir dichos sistemas. La función de memoria de primer orden (FOMF) para la evolución de la función de autocorrelación del momento dipolar, se puede interpretar en términos moleculares considerando la función de correlación de velocidad angular. La función de

memoria de segundo orden (SOMF) considera la función de correlación de la aceleración angular, y puede calcularse directamente utilizando los datos experimentales de la susceptibilidad eléctrica y el algoritmo propuesto por Díaz-Calleja et al. [58].

2.7.1. Funciones de correlación y de memoria

Se considera la función de autocorrelación normalizada del momento dipolar, para un ensamble de dipolos equivalentes contenidos en un volumen esférico macroscópico [59],

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}, \quad (2.30)$$

en donde $\vec{\mu}(t)$ es el momento dipolar dependiente del tiempo.

La función de correlación temporal para un sistema ergódico homogéneo obedece un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas, que contiene funciones de memoria de distinto orden, en donde [59]-[61]

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = - \int_0^t K_1(t-t') \phi(t') dt', \quad (2.31)$$

corresponde a una ecuación integro-diferencial para describir la evolución de la función de correlación. En esta ecuación la función de memoria de primer orden $K_1(t)$, o primera memoria, es el kernel de memoria del proceso de relajación y contiene la dinámica completa de N-cuerpos como es determinado por la ecuación de Liouville. También representa el efecto no-Markoviano de la función de correlación [62], es decir, la dependencia de ésta con todos los tiempos t' anteriores al tiempo t .

De acuerdo con Mori [54], es posible representar la evolución temporal de $K_1(t)$ en términos de la función de memoria de segundo orden $K_2(t)$, o segunda memoria, por medio de la relación

$$\frac{dK_1(t)}{dt} = - \int_0^t K_2(t-t') K_1(t') dt', \quad (2.32)$$

en donde $K_2(t)$, da cuenta de los efectos de retraso producidos por mecanismos internos, que finalmente representan la dinámica de ensamble promedio del sistema

Para considerar la función de correlación en el espacio de frecuencias se toma la transformada de Laplace de las ecuaciones (2.31) y (2.32), obteniéndose

$$\phi^*(\omega) = \frac{\phi(0)}{K_1^*(\omega) + i\omega}, \quad (2.33)$$

$$K_1^*(\omega) = \frac{K_1(0)}{K_2^*(\omega) + i\omega}, \quad (2.34)$$

en donde $\phi(0)$ y $K_1(0)$ son la función de autocorrelación y la función de correlación de primer orden al tiempo $t = 0$, respectivamente. $\phi(0) = 1$ por la condición de normalización.

2.7.2. Relajación dieléctrica y función de autocorrelación del momento dipolar

Se puede obtener la relación entre la función de autocorrelación normalizada del momento dipolar $\phi(t)$ y la susceptibilidad dieléctrica $\frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0}$ de la siguiente forma.

A partir de la relación de Kubo [47, 53], la polarizabilidad $\alpha(\omega)$ está dada por

$$\alpha(\omega) = \frac{V^2}{3k_B T} \left\{ \langle \mu^2 \rangle - i\omega \int_0^\infty \langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \right\}, \quad (2.35)$$

en donde V es el volumen del sistema, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y $\langle \mu^2 \rangle = \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle$.

Considerando $\alpha_0 - \alpha_\infty = \frac{V^2}{3k_B T} \langle \mu^2 \rangle$, es posible obtener

$$\frac{\alpha(\omega, k) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = - \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} e^{-i\omega t} \right\} dt. \quad (2.36)$$

Por otro lado, la polarizabilidad compleja y la susceptibilidad dieléctrica en un gas o en una solución diluida de un dieléctrico líquido en un solvente no-polar, están relacionadas por [63]

$$\frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0} = \frac{\varepsilon(\omega, k) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\alpha(\omega, k) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}. \quad (2.37)$$

De esta forma la susceptibilidad dieléctrica está dada en términos de la función de autocorrelación normalizada del momento dipolar $\phi(t)$ como

$$\frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0} = - \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} \{ \phi(t) e^{-i\omega t} \} dt,$$

por lo que

$$\frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0} = 1 - i\omega\phi(\omega). \quad (2.38)$$

2.7.3. Las funciones de memoria para la relajación dieléctrica

La respuesta de un material a un campo eléctrico externo puede describirse formalmente en términos de la función de memoria dieléctrica [50]. De hecho, dentro del marco de la teoría de respuesta lineal, la susceptibilidad dieléctrica está dada en términos de la función de memoria transformada $\tilde{K}_1(\omega, k)$. Considerando las ecs. (2.33) y (2.38), se obtiene

$$\frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tilde{K}_1^{-1}(\omega, k)}. \quad (2.39)$$

La memoria dieléctrica transformada tiende al valor de un tiempo de relajación en el límite termodinámico ($k \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$), lo cual se refleja en la teoría de dipolos brownianos de Debye. Este tiempo de relajación está vinculado con la viscosidad rotacional a través de la relación de Stokes-Einstein. De esta forma

$$\tilde{K}_1(\omega, k) = \frac{1}{\tau_D}, \quad (k \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0). \quad (2.40)$$

Por otro lado, cuando está presente la memoria hidrodinámica, la memoria dieléctrica transformada tiene contribuciones que dependen de k y ω , por las interdependencias que el formalismo ofrece. Tipos diferentes de tales contribuciones son el efecto inercial, la fricción dieléctrica (contribución de Nee-Zwanzing) y la difusión de polarización. Todas ellas pueden ser consideradas como términos separados en la aproximación lineal, para las distintas contribuciones de la memoria, es decir [20]

$$\frac{1}{\tilde{K}_1(\omega, k)} = \tau_D - i\omega\tau_1 - \frac{1}{\tilde{G}_1(\omega)} - \frac{k^2}{i\omega\tilde{G}_2} - \frac{1}{\tilde{G}_3(\omega, k)}. \quad (2.41)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación es el tiempo de relajación de Debye, considerado constante, seguido por el término inercial [63]. El tercer término (\tilde{G}_1^{-1}) representa la fricción dieléctrica determinada por Nee y Zwanzig [55]. El cuarto término representa la contribución de la difusión de polarización, correspondiendo \tilde{G}_2 al inverso del coeficiente de difusión de polarización. El último término representa la memoria dieléctrica producida por el acoplamiento de la relajación de esfuerzos antisimétrica y la difusión de polarización. La contribución real de este último término a la memoria dieléctrica, es equivalente a un proceso de difusión acoplado con la relajación de esfuerzos, con un coeficiente de difusión dado por el inverso de \tilde{G}_3 .

2.7.4. Cálculo de la función de segunda memoria a partir de datos experimentales de relajación dieléctrica

La relación entre la SOMF y la susceptibilidad dieléctrica, está dada a través de la función de correlación [57, 59, 64, 65], por lo que, sustituyendo la ec. (2.34) en la ec. (2.33), y sustituyendo a su vez el resultado en la ec. (2.39) se obtiene,

$$R^*(\omega) \equiv \frac{\chi(\omega, k)}{\chi_0} = \frac{1}{1 + i\omega \frac{K_2^*(\omega) + i\omega}{K_1(0)}}, \quad (2.42)$$

y la SOMF queda expresada como [66],

$$K_2^*(\omega) = K_2'(\omega) - iK_2''(\omega) = \frac{K_1(0)(1 - R^*(\omega))}{i\omega R^*(\omega)} - i\omega.$$

Las partes real e imaginaria de la SOMF están dadas por,

$$K_2'(\omega) = \frac{K_1(0)}{\omega} \left(\frac{R''(\omega)}{(R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \right), \quad (2.43)$$

$$K_2''(\omega) = -\frac{K_1(0)}{\omega} \left(1 - \frac{R'(\omega)}{(R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \right) + \omega. \quad (2.44)$$

2.7.5. Interpretación de la función de segunda memoria

Se puede comparar la ec. (2.42) con la expresión dada por Nee y Zwanzig para la susceptibilidad dieléctrica compleja, la cual incluye los términos inercial y de fricción generalizada [60, 61, 67]

$$R^*(\omega) = \frac{1}{1 - \frac{i\omega^2}{2k_B T} + \frac{i\omega I}{2k_B T} \xi^*(\omega)},$$

de donde $K_1(0) = 2k_B T/I$, con I el momento de inercia de una molécula, por lo que se puede hacer la identificación:

$$K_2^*(\omega) = \xi^*(\omega).$$

De esta forma se puede interpretar a la segunda memoria en términos del mecanismo interno de fricción.

Con lo expuesto en este capítulo se ha precisado el problema de la relajación dieléctrica en materiales poliméricos, y se ha puesto de manifiesto que las soluciones dadas hasta ahora no explican el comportamiento de la información experimental. También se ha mostrado la importancia de la determinación de la relación de dispersión del sistema, así como la información contenida en la SOMF para determinar la dinámica de la libración presente en el fenómeno de relajación.

En los siguientes capítulos se propondrá un nuevo sistema de ecuaciones de evolución, del cual se obtendrá un modelo para la susceptibilidad dieléctrica que se aplicará al *cis*-poliisopreno amorfo y a diversas soluciones poliméricas. También se evaluará la SOMF para dichos sistemas poliméricos.

Capítulo 3

Estudio de las Bases de la Relajación Dieléctrica en Sólidos Amorfos

En este capítulo se propone una jerarquía de ecuaciones de evolución para las variables internas del sistema, con el propósito de sustituir el conjunto de dos ecuaciones de evolución establecido en el capítulo anterior, para obtener un nuevo modelo de la susceptibilidad eléctrica. Dicha jerarquía de ecuaciones representa los efectos inducidos por las inhomogeneidades espaciales en el sistema dipolar, y los incluye a través de términos tensoriales de alto orden, correspondientes a variables internas en el sistema, como se verá más adelante.

En la primera sección del capítulo se resuelve el sistema de ecuaciones acopladas propuesto mediante la definición de la función $H_n(k, \omega)$, la cual representa la contribución de una fracción continua infinita.

Al resolver el sistema de ecuaciones mencionado en el espacio transformado, aparece un término que generaliza la expresión para la susceptibilidad eléctrica de Debye, el cual se identifica como el coeficiente complejo de difusión de polarización. La difusión de polarización se interpreta como un mecanismo de relajación de esfuerzos en el material. Esto se trata en la sección 3.2 del presente capítulo.

El coeficiente complejo de difusión de polarización está determinado por tres parámetros, a saber: el coeficiente de difusión de polarización D_0 , el tiempo característico de la respuesta mecánica τ_1 (el cual es un parámetro que se obtiene de la relación entre tiempos de relajación mecánico y dieléctrico,

y se calcula a partir de información experimental, por lo que su valor está determinado), y la distancia característica de difusión de polarización l_c . De esta forma, la expresión resultante para la susceptibilidad eléctrica constituye un modelo de dos parámetros libres, D_0 y l_c . Dichos parámetros son evaluados en la sección 3.3.

En la sección 3.4 se determina la relación de dispersión en el sistema dipolar, lo cual, junto con los modelos para la susceptibilidad eléctrica y el coeficiente complejo de difusión de polarización, constituye el aporte medular de este trabajo de tesis al estudio de la relajación dieléctrica en materiales poliméricos.

Por otro lado, en la sección 3.5, se determina el coeficiente complejo de difusión de polarización para un sistema polimérico en particular, mientras que en la sección 3.6 se presenta su segunda memoria. Por último, se realiza una discusión de los resultados obtenidos.

En las secciones 3.4, 3.5 y 3.6, el modelo para la susceptibilidad eléctrica se aplica al estudio de la relajación dieléctrica en *cis*-poliisopreno en su fase sólida amorfa. La razón para la elección de materiales poliméricos en este estudio es que presentan dos bandas de relajación muy bien definidas, además de que la parte imaginaria de la constante dieléctrica en estas sustancias presenta dos picos que exhiben una dispersión muy marcada, lo cual no ha podido ser explicado teóricamente hasta ahora y en este trabajo esta característica es atribuida al efecto de la difusión de polarización, determinada por $D^* = D^*(\omega)$. Así, el modelo propuesto para la susceptibilidad eléctrica se puede aplicar de manera conveniente a cada uno de los modos de relajación que presentan dichos materiales.

En el siguiente capítulo el estudio será extendido para abordar el problema de las soluciones poliméricas.

3.1. Modelo para la susceptibilidad

Con el propósito de generalizar el conjunto de ecuaciones acopladas ecs. (2.13) y (2.14) presentadas en el capítulo anterior, se hace notar que la evolución de las fluctuaciones del tensor de los esfuerzos $\delta\mathbf{Q}$, está gobernada por el gradiente de la fluctuación de la polarización y las contribuciones de tensores de alto orden, las cuales representan todos los efectos inducidos por inhomogeneidades espaciales. Estos tensores de alto orden son considerados, dado que el tiempo de relajación que corresponde a cada uno de ellos no puede

ser más pequeño que el tiempo de colisión para las partículas en el sistema. De esta forma, cuando la frecuencia es lo suficientemente alta como para ser comparable al inverso del tiempo de relajación de $\delta\vec{P}$ y de $\delta\mathbf{Q}$, los términos de alto orden se comportan como variables independientes y deben de ser incorporados en el formalismo, con el fin de describir procesos a frecuencias altas, como los que comprende el intervalo considerado en este trabajo para la relajación dieléctrica. La ecuación de evolución propuesta para $\delta\mathbf{Q}^{(n)}$ define una jerarquía de ecuaciones de acuerdo a (ver [68] y Apéndice A)

$$\left(1 + \tau_n \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q}^{(n)} = \alpha_n \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^{(n+1)} + \gamma_n \nabla \delta\mathbf{Q}^{(n-1)}, \quad (3.1)$$

$$n = 3, 4, \dots$$

Aquí $\delta\mathbf{Q}^{(n)}$ es un tensor sin traza de orden n . Las componentes diagonales o longitudinales no se incluyen, pues éstas representan la difusión de polarización producida por las cargas de polarización, las cuales contribuyen al espectro de altas frecuencias, lejos del intervalo en donde se presentan los modos de relajación alfa (α) y normal (N). Esta es la razón por la cual no es considerado el modo de relajación longitudinal, de modo que sólo estudiaremos la difusión en los modos de relajación transversales normal (N) y α . Cabe mencionar que expresiones como la ec. (3.1), han sido utilizadas en el contexto de problemas de propagación de ultrasonido en gases monoatómicos y propagación de fonones en cristales dieléctricos a bajas temperaturas, por T. Dedeurwaerdere et al. [69].

La colección de tensores $\delta\mathbf{Q}^{(n)}$ ($n = 3, 4, \dots$) define un conjunto de variables consideradas como internas en el formalismo de la Termodinámica Irreversible (incluyendo las teorías extendida y mesoscópica [69]-[71]), el cual conviene introducir para tomar en cuenta efectos locales eléctricos que no pueden ser formulados directamente con variables independientes [72]. Algunos de los esquemas termodinámicos detrás de este formalismo, han sido discutidos en términos de una jerarquía de variables internas en el trabajo de Jou et al. [70] para el caso de un sistema en el que se presenta conducción de calor, y también en términos de una jerarquía de ecuaciones hidrodinámicas acopladas en Santamaría-Holek et al. [73]. Jou et al. encontraron que la inclusión de derivadas temporales de alto orden es necesaria para describir procesos a altas frecuencias, y la inclusión de derivadas espaciales, también de alto orden, es necesaria para describir procesos en distancias cortas.

Ahora, tomando la transformada de Fourier-Laplace de las ecs. (2.13, 2.14

y 3.1), se sustituye la ecuación resultante para el tensor $\delta\mathbf{Q}^{(n)}$ en la correspondiente a $\delta\mathbf{Q}^{(n-1)}$, y así se procede hasta sustituir la ecuación para $\delta\mathbf{Q}^{(3)}$ en la ecuación para $\delta\mathbf{Q}$ y, por último, se sustituye la expresión resultante en la ecuación para $\delta\tilde{P}$. De esta última ecuación y utilizando la siguiente expresión para la transformada de la fluctuación del vector de polarización (ec. (2.17))

$$\delta\tilde{P}(k, \omega) = -ik\chi(k, \omega) \delta\tilde{\phi}(k, \omega), \quad (3.2)$$

en donde $\chi(k, \omega)$ es el tensor susceptibilidad, se encuentra que

$$\chi^*(k, \omega) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau_D + \frac{\alpha_0\gamma_1 k^2}{1+i\omega\tau_1+H_n(k,\omega)}}. \quad (3.3)$$

Aquí $H_n(k, \omega)$ está definida de la siguiente manera

$$H_n(k, \omega) = \frac{l_1^2 k^2}{1 + i\omega\tau_2 + \frac{l_2^2 k^2}{1+i\omega\tau_3+\dots}}, \quad (3.4)$$

en donde, $l_1^2 = \alpha_1\gamma_2$, $l_2^2 = \alpha_2\gamma_3$, y la relación $l_n^2 = \alpha_n\gamma_{n+1}$ se utilizó para $n = 3, 4, \dots$

Hacemos notar que la susceptibilidad eléctrica expresada por la ec. (3.3) satisface el límite $\chi(k, \omega) = \chi_0$ cuando ω y $k \rightarrow 0$.

Ahora se considera el siguiente esquema. Se define $H_n(k, \omega) = \frac{\chi_n(k, \omega)}{\chi_0}$, en donde $\chi_n(k, \omega)$ es una función de orden n , la cual aproxima a la función $\chi(k, \omega)$ en el límite asintótico. Así, se encuentra que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} H_n(k, \omega) = H_\infty(k, \omega)$$

entonces, de las ecs. (3.3 y 3.4)

$$H_\infty(k, \omega) = \frac{l_c^2 k^2}{1 + i\omega\tau_1 + H_\infty(k, \omega)}, \quad (3.5)$$

en donde l_c es interpretada como una distancia característica.

La solución para $H_\infty(k, \omega)$ en la ec. (3.5), está dada por

$$H_{\infty(1,2)} = \frac{-(1 + i\omega\tau_1) \pm \sqrt{(1 + i\omega\tau_1)^2 + 4 l_c^2 k^2}}{2}, \quad (3.6)$$

en donde se considera el signo positivo frente a la raíz cuadrada, dado que $H_\infty(k, \omega) \geq 0$ y $H_\infty(k, \omega) = 0$ debe de obtenerse si $l_c = 0$.

De esta forma, el término $\nabla \cdot \delta \mathbf{Q}^{(n)}$ representa las inhomogeneidades espaciales de $\delta \mathbf{Q}^{(n)}$, las cuales son responsables de inducir inhomogeneidades en la polarización. Cabe hacer notar que el número de onda k que aparece en el sistema de ecuaciones acopladas (ec. (3.1)), no se refiere al número de onda correspondiente al campo eléctrico en el medio, sino al número de onda de la onda mecánica caracterizada por $k(\omega)$, que el campo eléctrico alterante produce en el sistema dieléctrico. El considerar al número de onda k (o, equivalentemente, al vector de onda \vec{k}), como el correspondiente al campo eléctrico, conduce a resultados físicos contradictorios en las propiedades del sistema que se determinan en este trabajo.

En la siguiente sección se introduce el concepto de coeficiente complejo de difusión de polarización, en el contexto del modelo hasta aquí desarrollado.

Polímero	$10^{-3} M_w$	τ_D (s)	D_0 (cm^2/s)	l_c (cm)
PI-02	1.56	3.10×10^{-6}	3.63×10^{-8}	3.36×10^{-7}
PI-03	2.64	1.91×10^{-5}	9.98×10^{-9}	4.37×10^{-7}
PI-05	4.84	1.83×10^{-4}	1.92×10^{-9}	5.92×10^{-7}
PI-14	13.50	1.05×10^{-3}	9.30×10^{-10}	9.90×10^{-7}
PI-32	31.6	2.15×10^{-2}	1.07×10^{-10}	1.51×10^{-6}
PI-53	52.9	2.70×10^{-1}	1.42×10^{-11}	1.96×10^{-6}

Cuadro 3.1: Parámetros del modelo para el modo de relajación normal en *cis*-poliisopreno (PI) [38]. Aquí $\tau_1 = \tau_D$.

3.2. El coeficiente complejo de difusión de polarización

La identificación del coeficiente complejo de difusión de polarización se puede realizar de la siguiente manera. Se considera la ec. (2.14) y se sustituye en la ec. (2.13). Además se supone $\frac{d}{dt} \mathbf{Q} = 0$, con el fin de obtener una ecuación para \vec{P} . Esto conduce a la ecuación de Debye con un operador Laplaciano y su coeficiente se identifica como $D_0 = \alpha_0 \gamma_1 \tau_D^{-1}$ (ver Apéndice C).

Por otro lado, la susceptibilidad eléctrica es un tensor con dos componentes independientes, la longitudinal y la transversal. Para el modo normal

Polímero	$10^{-3} M_w$	τ_D (s)	D_0 (cm^2/s)
PI-02	1.56	1.18×10^{-8}	2.12×10^{-7}
PI-03	2.64	1.87×10^{-8}	1.34×10^{-7}
PI-05	4.84	2.35×10^{-8}	1.06×10^{-7}
PI-14	13.50	3.03×10^{-8}	8.24×10^{-8}
PI-32	31.6	3.33×10^{-8}	7.52×10^{-8}
PI-53	52.9	2.64×10^{-8}	9.46×10^{-8}

Cuadro 3.2: Parámetros del modelo para el modo de relajación α en *cis*-poliisopreno [38]. Aquí $l_c = 5.00 \times 10^{-8}$ cm y $\tau_1 = 1.8\tau_D$.

(simétrico), la contribución a la difusión de polarización aparece en las dos componentes, y para el modo de relajación α (antisimétrico) dicha contribución aparece sólo en la componente transversal. Sin embargo, debido a la forma en que usualmente se realizan los experimentos de relajación dieléctrica, sólo es necesario tomar en cuenta la componente transversal. Por lo tanto, de la ec. (3.3)

$$\frac{\chi_T^*(\omega, \vec{k})}{\chi_0} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D + \tau_D D^*(\omega, \vec{k}) k^2}, \quad (3.7)$$

en donde, después de sustituir la ec. (3.6) en la ec. (3.3), el coeficiente complejo de difusión de polarización queda definido por

$$D^*(\omega, \vec{k}) = D' - iD'' = \frac{2D_0}{1 + i\omega\tau_1 + \sqrt{(1 + i\omega\tau_1)^2 + 4l_c^2 k^2}}. \quad (3.8)$$

Con este resultado la selección ya hecha del signo positivo frente a la raíz cuadrada es corroborada, puesto que un signo negativo llevaría a la divergencia del coeficiente de difusión para el límite $k \rightarrow 0$.

El significado físico del coeficiente complejo de difusión de polarización es el siguiente. La parte real es el coeficiente de difusión dependiente de la frecuencia, relacionado con el transporte de polarización local en el material. Suponemos que el origen de este proceso se debe a las fluctuaciones de la densidad, las cuales producen inhomogeneidades espaciales locales en la distribución de dipolos, lo que induce difusión de polarización. La regresión

de las fluctuaciones se da mediante la difusión traslacional de las moléculas dipolares para relajar las inhomogeneidades espaciales, y las inhomogeneidades del campo de polarización local [28]. La difusión de la polarización es un mecanismo independiente de la relajación estructural en la relajación de Debye, en donde los dipolos sólo sufren el efecto del campo externo y no las interacciones con el material. Sin embargo, los dipolos realmente se acoplan a la estructura del material y entonces ocurre que el mecanismo de relajación es mecánico, ya que los dipolos por sí mismos no afectan la relajación estructural (relajación que no es de tipo Debye) [74]. Esto se ha considerado antes [75, 76], pero no de manera sistemática, y no se ha tomando en cuenta el acoplamiento de efectos dipolares y mecánicos, para describir las bandas de absorción, en la respuesta de la constante dieléctrica de un sistema a un campo eléctrico externo. Por otro lado, la parte imaginaria representa la disipación de energía relacionada al proceso de difusión de polarización.

Polímero	τ_D (s)	$\tau_{difusivo}$ (s)	$\tau_{disipativo}$ (s)
PI-02	3.10×10^{-6}	4.60×10^{-6}	2.91×10^{-6}
PI-03	1.91×10^{-5}	2.43×10^{-4}	1.40×10^{-5}
PI-05	1.83×10^{-4}	1.42×10^{-3}	1.43×10^{-4}
PI-14	1.05×10^{-3}	1.19×10^{-2}	8.69×10^{-3}
PI-32	2.15×10^{-2}	5.54×10^{-1}	1.59×10^{-2}
PI-53	2.70×10^{-1}	2.77	2.18×10^{-1}

Cuadro 3.3: Tiempos característicos para el modo de relajación normal en *cis*-poliisopreno.

Desde un punto de vista matemático, la expresión teórica para el coeficiente complejo de difusión es resultado del modelo propuesto para la susceptibilidad dieléctrica. Dicha expresión depende de los parámetros D_0 , τ_1 y l_c , en donde D_0 define la altura del máximo en la gráfica de la parte imaginaria del coeficiente complejo, y para $l_c = 0$, τ_1 determina la posición del máximo. Así, l_c modifica la posición de dicho máximo.

Se procede ahora a la evaluación de los parámetros que aparecen en la expresión para el coeficiente complejo de difusión de polarización, ec. (3.8).

Polímero	$10^8 \tau_D$ (s)	$10^8 \tau_{difusivo}$ (s)	$10^8 \tau_{disipativo}$ (s)
PI-02	1.18	1.50	1.63
PI-03	1.87	2.48	2.34
PI-05	2.35	2.82	2.91
PI-14	3.03	3.51	3.85
PI-32	3.33	3.75	4.08
PI-53	2.64	3.94	2.98

Cuadro 3.4: Tiempos característicos para el modo de relajación α en *cis*-poliisopreno.

3.3. Evaluación del coeficiente de difusión de polarización y de la distancia característica

Hasta este punto es necesario enfatizar que la descripción de la relajación dieléctrica dada consiste en un modelo de dos parámetros libres, es decir D_0 y l_c , puesto que τ_1 es un parámetro que se obtiene a partir del valor de τ_D , como se indica más adelante, y τ_D es un tiempo de relajación que se obtiene del experimento. A continuación realizaremos su identificación y evaluación.

Tal como han establecido Hubbard y Stiles, el coeficiente de difusión de polarización a $\omega = 0$ puede considerarse igual al coeficiente de autodifusión [26, 29].

Para el *modo normal de relajación*, en el caso de polímeros lineales, el coeficiente de difusión es proporcional al cuadrado de la distancia extremo-extremo (λ_0), e inversamente proporcional al tiempo de Rouse para soluciones, o al tiempo de reptación para polímeros fundidos [77]-[80],

$$D_0 = \frac{\lambda_0^2}{\tau_1}. \quad (3.9)$$

Debe de hacerse notar que para el modo normal el tiempo característico de la respuesta mecánica τ_1 es igual a τ_D , debido a que en este modo de relajación ambos tiempos están relacionados con la dinámica del vector extremo-extremo de las moléculas poliméricas.

El coeficiente de difusión D_0 es una cantidad que depende del peso molecular (M_w) de la siguiente forma [81]

$$D_0 = A (M_w)^{-(m-1)}, \quad (3.10)$$

en donde m es una potencia de escalamiento del peso molecular en la relación entre D_0 y el tiempo característico de difusión, y A es una constante de proporcionalidad.

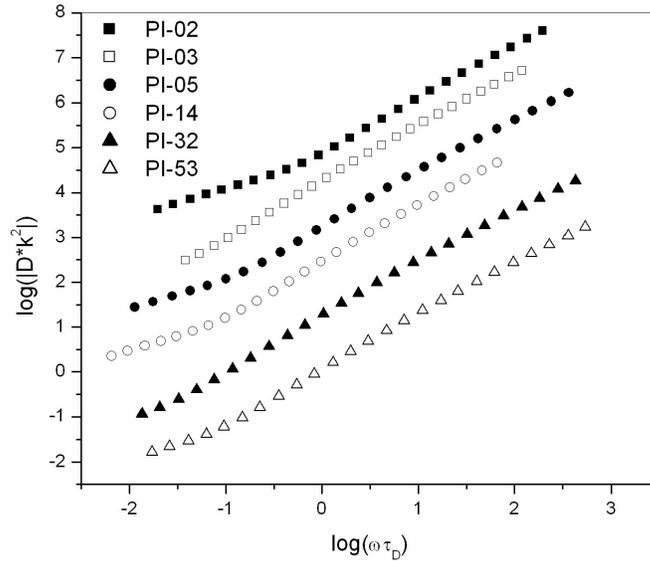


Figura 3.1: Logaritmo del valor absoluto de $[D^*(\omega)k^2]_{\text{exp}}$ vs. el logaritmo del producto de la frecuencia y τ_D , a partir de datos experimentales, para el modo normal de relajación en *cis*-poliisopreno. El código indica el peso molecular promedio en kg mol^{-1} .

Para el *modo de relajación* α , en el caso de sistemas que forman vidrios, el coeficiente de difusión es proporcional al cuadrado del valor medio de la distancia de separación de las inhomogeneidades espaciales l_c . Por otra parte, D_0 es inversamente proporcional al tiempo de relajación de Debye [82], con lo que se tiene

$$D_0 = \frac{l_c^2}{\tau_D}. \quad (3.11)$$

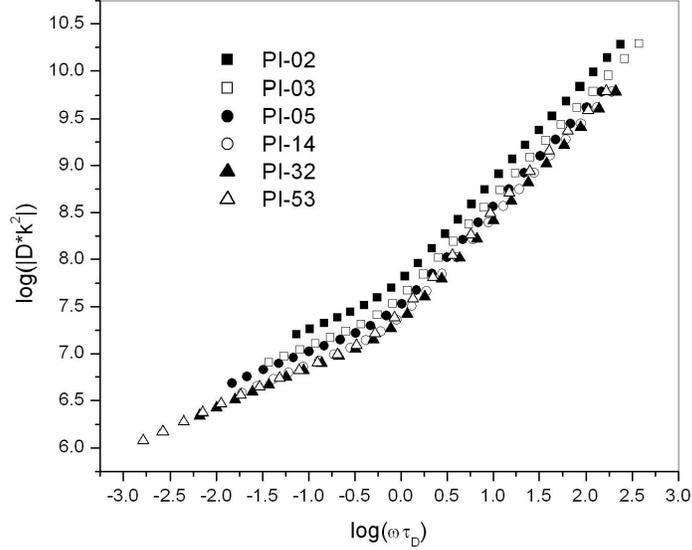


Figura 3.2: Logaritmo del valor absoluto de $[D^*(\omega)k^2]_{\text{exp}}$ vs. el logaritmo del producto de la frecuencia y τ_D , a partir de datos experimentales, para el modo α de relajación en *cis*-poliisopreno. El código indica el peso molecular promedio en kg mol^{-1} .

La longitud característica, o valor medio de la distancia de separación de las inhomogeneidades espaciales, se estima considerando la separación mínima entre planos moleculares en el estado amorfo. Los datos obtenidos mediante rayos X para la longitud característica en moléculas poliméricas, dan un valor de $l_c \approx 5 \text{ \AA}$ [83].

Los valores de τ_1 fueron calculados utilizando la relación $\tau_1 = 1.8\tau_D$, en base a las consideraciones mencionadas a continuación. Se asumió que la razón entre los tiempos de relajación mecánicos y dieléctricos permanece constante para polímeros amorfos, dado que el pico de pérdida en la relajación α , para el espectro del esfuerzo mecánico cortante, está recorrido hacia altas frecuencia en menos de una década respecto del pico del espectro dieléctrico, en una gráfica log-log [84]-[86]. Esto se ha considerado con el fin de determinar el valor del parámetro τ_1 . Por otro lado, la relación entre τ_1 y τ_D proporciona

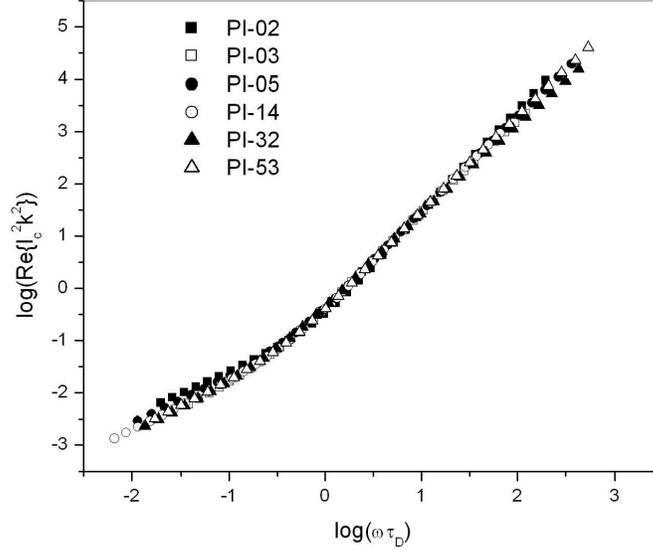


Figura 3.3: Curva maestra para el logaritmo de la parte real de la relación de dispersión ($l_c^2 k^2$ vs. $\omega \tau_D$), para el modo de relajación normal en *cis*-poliisopreno. La curva fue obtenida mediante la evaluación numérica indicada en la ec. (3.14). El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = 0.93$.

un número representativo con el fin de obtener resultados consistentes, como se establece en la siguiente sección.

Los valores obtenidos de D_0 y l_c , para los modos de relajación N y α en *cis*-poliisopreno [38], están dados en las tablas 3.1 y 3.2.

3.4. Cálculo de la relación de dispersión

De los datos experimentales para la constante dieléctrica compleja y usando la ec. (3.7), se calculó el producto del coeficiente de difusión complejo y el vector de onda al cuadrado mediante el siguiente algoritmo, el cual constituye una forma novedosa de presentar los datos de relajación dieléctrica, además de que se utiliza para determinar la relación de dispersión, como se verá más

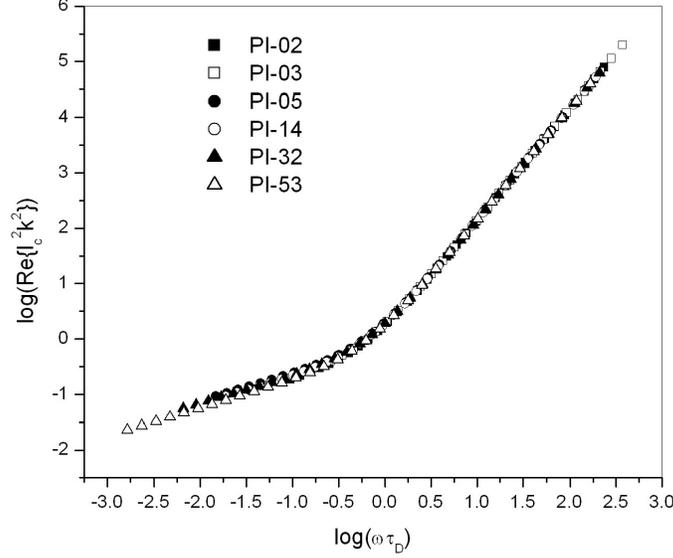


Figura 3.4: Curva maestra para el logaritmo de la parte real de la relación de dispersión ($l_c^2 k^2$ vs. $\omega \tau_D$), para el modo de relajación α en *cis*-poliisopreno. La curva fue obtenida mediante la evaluación numérica indicada en la ec. (3.14). El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = 1$.

adelante

$$[D^*(\omega) k^2]_{\text{exp}} = \frac{1}{\tau_D} \frac{R'}{[(R')^2 + (R'')^2]} - \frac{1}{\tau_D} + i \left\{ \frac{1}{\tau_D} \frac{R''}{(R')^2 + (R'')^2} - \omega \right\}, \quad (3.12)$$

en donde

$$R^*(\omega) = R'(\omega) - iR''(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} = \frac{\chi_T^*(\omega)}{\chi_0}. \quad (3.13)$$

El comportamiento de la cantidad $[D^*(\omega) k^2]_{\text{exp}}$ para el *cis*-poliisopreno se muestra en las figs. 3.1 y 3.2, para los modos de relajación N y α , respectivamente. El inverso de dicha cantidad es el tiempo de difusión de polarización, o tiempo difusivo. Por otra parte, el inverso de la frecuencia para la cual la

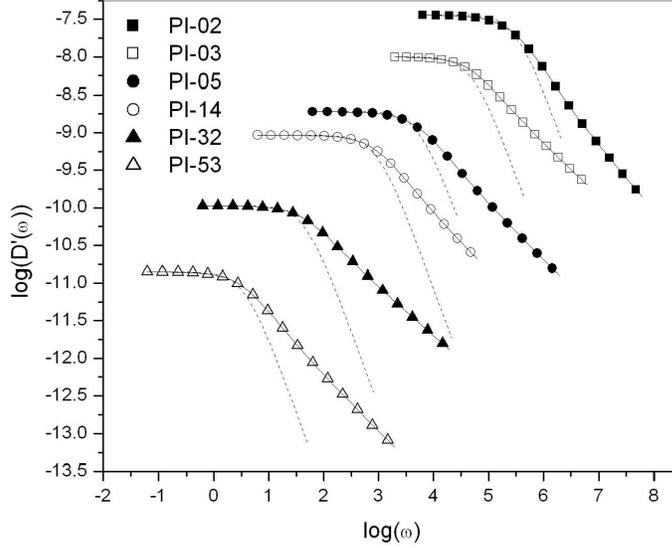


Figura 3.5: Parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización para el modo de relajación normal en *cis*-poliisopreno. La separación de las curvas refleja la variación del peso molecular de las distintas muestras. Se comparan los puntos obtenidos del experimento mediante la ec. (3.12) (símbolos) con el modelo teórico, ec. (3.8) (línea continua), y con el mismo modelo considerando $l_c = 0$ (línea punteada). El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -0.82$.

pendiente de la curva cambia su valor, puede seleccionarse como un valor característico de este tiempo difusivo y se denota como $\tau_{difusivo}$. Es de hacer notar que $\tau_{difusivo}$ es mayor que τ_D . Esto puede reflejar el tiempo requerido para la evolución en distancias largas, comparadas con l_c , del proceso de difusión de polarización (ver $\tau_{difusivo}$ en las tablas 3.3 y 3.4). Particularmente, para el modo de relajación N, el tiempo de difusión es de un orden de magnitud mayor que el rotacional o tiempo de Debye.

La relación de dispersión $k = k(\omega)$ como número complejo se obtiene considerando la ec. (3.8) (figs. 3.3 y 3.4). Para este fin, los valores dados por $[D^*(\omega)k^2]_{\text{exp}}$, mediante la ec. (3.12), y la expresión teórica correspondiente

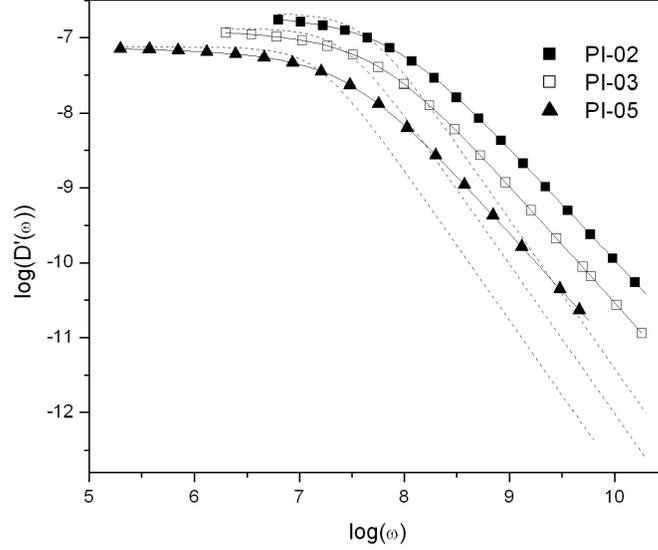


Figura 3.6: Parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización para el modo de relajación α en *cis*-poliisopreno. Se comparan los puntos obtenidos del experimento mediante la ec. (3.12) (símbolos) con el modelo teórico, ec. (3.8) (línea continua), y con el mismo modelo considerando $l_c = 0$ (línea punteada). El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -1.48$.

se igualan, es decir

$$\left[D^*(\omega) k^2(\omega) \right]_{\text{exp}} = \frac{2D_0 k^2(\omega)}{1 + i\omega\tau_1 + \sqrt{(1 + i\omega\tau_1)^2 + 4l_c^2 k^2(\omega)}}, \quad (3.14)$$

en donde todas las cantidades son conocidas, excepto $k = k(\omega)$, la cual representa una expresión compleja implícita, como puede verse del hecho de que k^2 está tanto en el numerador como dentro de la raíz cuadrada en la ec. (3.14). Así, se hace necesario proceder mediante la evaluación numérica para cada frecuencia, para de esta forma obtener una representación numérica de la función compleja $k^2(\omega) = \text{Re}\{k^2\} + i \text{Im}\{k^2\}$.

Ahora, considerando la parte real de la relación de dispersión, se puede

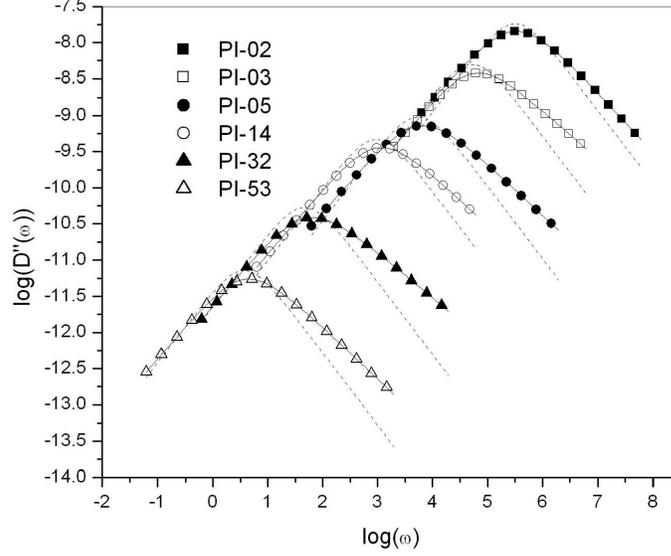


Figura 3.7: Parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización para el modo de relajación normal en *cis*-poliisopreno. La separación de las curvas refleja la variación del peso molecular de las distintas muestras. Se comparan los puntos obtenidos mediante la ec. (3.12) (símbolos) con el modelo teórico, ec. (3.8) (línea continua), y con el mismo modelo considerando $l_c = 0$ (línea punteada). El promedio de las pendientes a frecuencias bajas es $r = 0.81$, mientras que el de frecuencias altas es $r = -0.66$.

observar en las figs. 3.3 y 3.4 que en la región de frecuencias altas la curva puede representarse de la siguiente forma (comparar con la ec. (2.24))

$$\text{Re}\{k^2(\omega)\} = A\omega^{2r}, \quad (3.15)$$

en donde A y r son cantidades obtenidas mediante ajuste de la expresión $\text{Re}\{k\} = k(\omega)$ obtenida de la ec. (3.14). Generalmente el valor $r = 1$ está relacionado con la propagación de ondas elásticas en el medio. Por otro lado, desde el punto de vista teórico, el conjunto de las soluciones $k = k(\omega)$ de un sistema cerrado de ecuaciones diferenciales dado en el formalismo de la hidrodinámica generalizada, incluye el valor $r = 1$ como un caso particular.

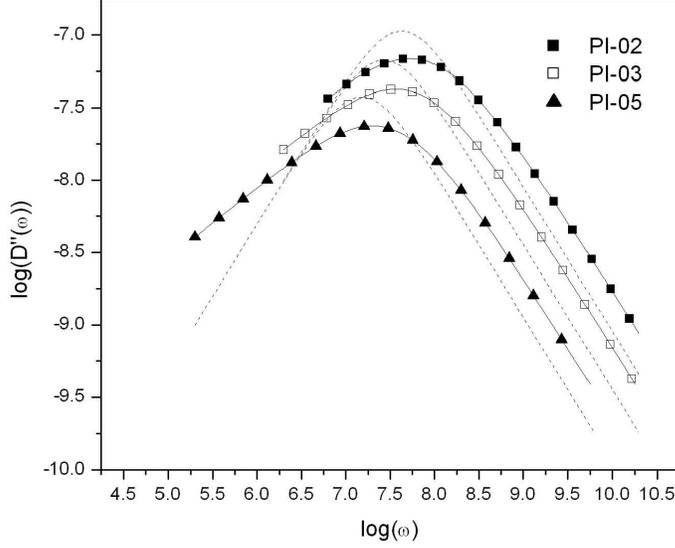


Figura 3.8: Parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización para el modo de relajación α en *cis*-poliisopreno. Se comparan los puntos obtenidos mediante la ec. (3.12) (símbolos) con el modelo teórico, ec. (3.8) (línea continua), y con el mismo modelo considerando $l_c = 0$ (línea punteada). El promedio de las pendientes a frecuencias bajas es $r = 0.46$, mientras que el de frecuencias altas es $r = -0.81$.

Si $r \neq 1$ se presenta el caso sobreamortiguado, como se discute más adelante.

Antes de pasar a la discusión de los resultados encontrados, se hace notar que $k^2(\omega) = \text{Re}\{k^2\} + i \text{Im}\{k^2\}$ y $k(\omega) = \text{Re}\{k\} + i \text{Im}\{k\}$ están relacionadas, en cuanto a números complejos, por

$$\text{Re}\{k^2\} = (\text{Re}\{k\})^2 - (\text{Im}\{k\})^2 \quad (3.16)$$

y

$$\text{Im}\{k^2\} = -2 \text{Re}\{k\} \text{Im}\{k\}. \quad (3.17)$$

Esto resulta en la interpretación física de las partes real e imaginaria de la relación de dispersión, como se puntualizará más adelante.

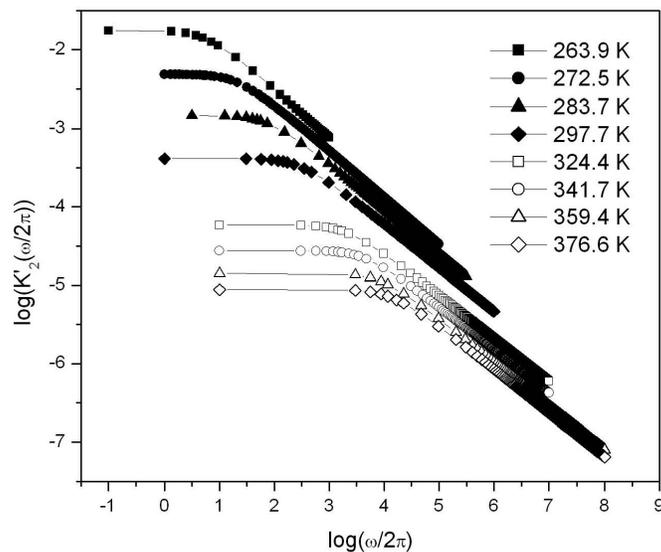


Figura 3.9: Parte real de la segunda memoria (ec. (2.43)) en el modo normal de relajación para *cis*-poliisopreno. Datos tomados de D. Boese et al. [87]. $T=263.9, 272.5, 283.7, 297.7, 324.4, 341.7, 359.4, 376.6$. T está dada en Kelvin. La línea continua aparece sólo como guía.

3.5. Cálculo del coeficiente complejo de difusión de polarización

Hasta este punto se conocen la relación de dispersión $k^2(\omega)$, el coeficiente de difusión D_0 y la distancia característica l_c . Así, la ec. (3.8) puede usarse para obtener el coeficiente complejo de difusión de polarización. Sus partes real e imaginaria se muestran en las figs. 3.5 y 3.7 para el modo de relajación normal. De manera similar, las partes real e imaginaria de dicho coeficiente se muestran en las figs. 3.6 y 3.8 para el modo de relajación α . Éstas gráficas muestran las características generales de las partes real e imaginaria de un módulo eléctrico o viscoelástico. La parte real comienza con una meseta a bajas frecuencias, y el cambio de pendiente en la curva coincide con el máximo de la parte imaginaria. Esta propiedad se presenta tanto para el modo de

relajación normal como para el modo α .

Particularmente, en las figs. 3.5-3.8, los puntos obtenidos mediante la ec. (3.12) y el modelo teórico están representados por medio de símbolos y líneas, respectivamente. Los valores de $[D'(\omega)]_{\text{exp}}$ y $[D''(\omega)]_{\text{exp}}$ fueron determinados mediante el uso de las siguientes relaciones:

$$[D^*(\omega)k^2]_{\text{exp}} = [D^*(\omega)]_{\text{exp}} k^2,$$

$$[D^*(\omega)]_{\text{exp}} = [D'(\omega)]_{\text{exp}} - i [D''(\omega)]_{\text{exp}}.$$

Los resultados teóricos fueron obtenidos usando la ec. (3.8), la cual constituye el modelo de dos parámetros.

En las tablas 3.3 y 3.4, se muestra el tiempo característico para la difusión de polarización ($\tau_{\text{dissipativo}}$). Éste representa la posición del máximo de la parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización, tanto para el modo de relajación normal como para el modo α .

3.6. Determinación de la segunda memoria

En las figs. 3.9 y 3.10, se presentan los resultados de la evaluación de la función de segunda memoria en el espectro de relajación dieléctrica, asociada al modo normal de polímeros tipo A en la clasificación de Stockmayer, para el PI, a partir de las ecs. (2.43) y (2.44).

3.7. Resultados y discusión

En vista de los resultados reportados en las últimas secciones para el *cis*-poliisopreno, se pueden discutir varios aspectos. En cuanto a la determinación de la relación de dispersión, se encontró que la pendiente de dicha gráfica en la región de altas frecuencias, para el modo de relajación N en PI es $r = 0.93$ (ver ec. (3.15)). En cambio, para el modo de relajación α , $r = 1$.

Los resultados para la relación de dispersión, de acuerdo con la ec. (3.15) se muestran en las figs. 3.3 y 3.4. En ellas se representa el logaritmo de la parte real del producto $l_c^2 k^2$ contra el logaritmo de $\omega\tau_D$. Es de hacer notar que en cada figura sólo existe una curva, la cual representa la superposición de varios conjuntos de datos en una curva maestra. Esto significa que el producto

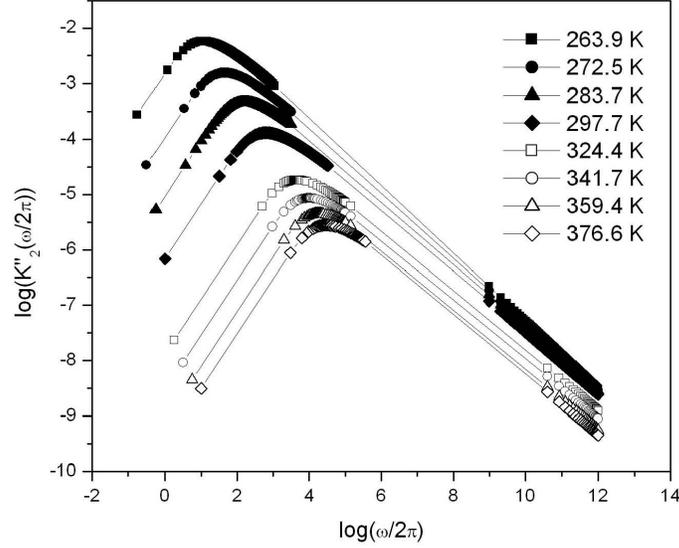


Figura 3.10: Parte imaginaria de la segunda memoria (ec. (2.44)) en el modo normal de relajación para *cis*-poliisopreno. Datos tomados de D. Boese et al. [87]. $T=263.9, 272.5, 283.7, 297.7, 324.4, 341.7, 359.4, 376.6$. T está dada en Kelvin. La línea continua aparece sólo como guía.

$l_c^2 k^2$ es una constante para cualquier frecuencia, independientemente de las características de la muestra.

Asimismo, en las figs. 3.3 y 3.4, se define una frecuencia de transición como $\omega_D = \tau_D^{-1}$, la cual separa la región de alta frecuencia ($\omega > \omega_D$) de la región de baja frecuencia ($\omega < \omega_D$).

Para el modo α (fig. 3.4), en la región de alta frecuencia se tiene $r = 1$ (caso de onda plana), lo que implica la propagación de la perturbación mecánica en el material a la velocidad \vec{v}_s . La naturaleza de este fenómeno ondulatorio puede analizarse considerando la ecuación de evolución para la autocorrelación de esfuerzos. La ecuación define la propagación de dicha correlación, de acuerdo con la expresión de la velocidad dada en la ec. (B.4) del Apéndice B. Dado que esta relación proviene de la ecuación de evolución de los esfuerzos, la naturaleza de este efecto de propagación no tiene un origen electromag-

nético, sino que su origen es mecánico. Este hecho es consistente con las siguientes ideas consideradas en este trabajo:

a) Desde el punto de vista electromagnético no existen ondas en el material, dado que no hay efecto de retardo en la propagación de la perturbación electromagnética, pues la velocidad de la onda puede considerarse infinita dentro del material (límite electrostático).

b) El coeficiente de difusión de polarización tal como se define en la ec. (3.8) considera una distancia característica asociada al reacomodo del medio, el cual es inducido por el comportamiento de los esfuerzos locales. La propagación de esas fluctuaciones es resultado de las propiedades elásticas del medio.

Por lo tanto, considerando la propagación de las fluctuaciones como un efecto mecánico, y el vector de onda k proporcional a la frecuencia angular, en la relación de dispersión, entonces la velocidad v puede identificarse como la velocidad del sonido, y este fenómeno puede ser apropiadamente identificado como un modo tipo Fisher [88, 89]. Así, este efecto puede ser considerado electroacústico.

Por otra parte, en la región de baja frecuencia para el modo α ($\omega < \omega_D$) en la fig. 3.4, no se presenta dicho efecto dado que el valor de r comienza en cero y, cerca de la frecuencia de transición ω_D , cambia rápidamente a uno. Esta región se aprecia como una transición al modo Fisher.

Con respecto a la relajación normal en la región de baja frecuencia (fig. 3.3), ésta muestra un comportamiento idéntico a su contraparte en el modo α , lo que implica que no se presenta propagación de las perturbaciones mecánicas en esta región (caso sobre amortiguado), pues además de que la relación de dispersión tiene un exponente fraccional para la frecuencia en esta región, la parte imaginaria de dicha cantidad tiene una contribución importante, lo que representa un atenuamiento en la amplitud de tales perturbaciones.

Para la región de alta frecuencia ($\omega > \omega_D$) en la fig. 3.3 para el modo de relajación normal, la relación de dispersión resultante tiene un exponente fraccional y su interpretación no es tan directa como en el caso de la relajación α . En consecuencia, la velocidad de propagación (es decir, la velocidad de fase de las ondas) no está definida como la ordenada al origen en la gráfica mencionada. Este caso podría interpretarse como de fluctuaciones que no se propagan, quizás relacionado al carácter sublineal de la difusión en el modo normal, como puede verse en la ec. (3.10) considerando $m - 1 \geq 3$.

El valor de la velocidad del sonido en el modo α de relajación está definido por el valor de A en la ec. (3.15) cuando $r = 1$. Al comparar dicho valor con

el obtenido mediante la ec. (B.4) del Apéndice B, se obtiene una discrepancia de casi 20 %. Por otra parte, los valores referidos de la velocidad del sonido obtenidos con el valor de A en la ec. (3.15), son consistentes con los valores del número de onda dados por Sills et al. [90], quienes establecen que procesos de largo alcance (los modos Fischer) pueden acoplarse con la relajación de modo α , produciendo disipación de energía en dominios del orden de decenas de nanómetros.

También, de la ec. (2.29), k^2 es en general un número complejo, de ahí que pueda presentarse una parte imaginaria de dicha cantidad. Sin embargo, considerando la restricción de que los valores de τ_1 estén dentro del intervalo $1.4 \leq \frac{\tau_1}{\tau_D} \leq 2.2$, se encuentra que la parte imaginaria sólo alcanza un valor del 6 % respecto al valor de la parte real. En el siguiente capítulo se presentan casos en los que dicha contribución también es despreciable.

Por otra parte, en las figs. 3.5-3.8 las líneas punteadas se incluyen para representar el modelo para el caso $l_c = 0$. La diferencia entre las líneas punteadas y las continuas, hace patente que el efecto de dispersión observado en la susceptibilidad eléctrica experimental es originado por el acoplamiento viscoelástico, el cual determina la difusión de polarización.

La dependencia en el peso molecular de las partes real e imaginaria de la difusión de polarización aparece en el modo de relajación normal, y actúa como un parámetro que separa las curvas.

En el modo de relajación α no se observan dependencias con el peso molecular, y la separación de las curvas es debida a la estructura química, la cual influye en la difusión de polarización.

En lo que respecta al análisis de la segunda memoria, éste se aplicó a la región de frecuencias correspondiente a la región normal de relajación dieléctrica, y se determinó, la presencia de un máximo relativo o pico en la parte imaginaria de la SOMF (fig. 3.10). También se observan los cambios correspondientes de pendiente en la parte real de dicha SOMF (fig. 3.9). Este pico se define claramente para las curvas correspondientes a los mayores pesos moleculares reportados.

Así como ocurre un cambio de pendiente de la viscosidad con el peso molecular respecto a un M_C (peso molecular crítico para que se tengan interacciones de entrecruzamiento entre cadenas), donde para $M_w < M_C$ se satisface la dependencia prevista por el modelo de Rouse-Zimm y para $M_w > M_C$ se sigue un comportamiento de potencia con valor mayor a 3 (ver [48]), también se tiene un cambio de comportamiento en las propiedades de la segunda memoria asociado a la transición entre las regiones de peso molecular alto

y bajo. Estas propiedades, que se encuentran relacionadas con la segunda memoria de la relajación normal, siguen dicho patrón, con un valor de potencia del mismo orden del reportado entre la viscosidad y el peso molecular. Estas características se resumen en los siguientes puntos:

1) se establece una relación de potencia entre el valor de la frecuencia del máximo de la banda de libración $\omega_{\text{máx}}$, con el peso molecular M_w . Se encuentra que dicha potencia es del orden de la correspondiente a la viscosidad, la cual para estos polímeros es de $n = 4$, si $M_w > M_C$, y

2) se reporta una relación de potencia entre el valor del máximo de la banda de libración (es decir $K''_{2\text{máx}}(\omega)$) y el peso molecular M_w , en la cual $n = 4$, como en el inciso anterior. El valor del máximo de la banda de libración está relacionado con la intensidad de las fluctuaciones de la torca producida por interacciones dipolares.

Por último, en cuanto al análisis realizado a la región de frecuencias en las que se presenta la relajación alfa, se observó que, tanto la parte imaginaria como la parte real de la segunda memoria, exhiben un comportamiento lineal en la gráfica log-log, es decir, no se presenta un máximo o pico en la parte imaginaria de la segunda memoria en dicha región de frecuencias, lo cual coincide con la regla de visualización de la segunda memoria, reportada en el trabajo de L. F. del Castillo et al. [62], en el que se determina que para dicha visualización se requiere de un parámetro $1 - \alpha$, de la ecuación de Havriliak-Negami, mayor ó igual a 0.8.

En el siguiente capítulo se tratarán los sistemas constituidos por soluciones poliméricas.

Capítulo 4

Estudio de las Bases de la Relajación Dieléctrica en Soluciones Poliméricas

En este capítulo se estudian los modos de relajación normal y alfa en soluciones poliméricas. Las soluciones que se estudiarán en este capítulo están constituidas por dos componentes: el solvente y las macromoléculas. Estas últimas están formadas por moléculas poliméricas, las cuales están suspendidas en el solvente y son consideradas otra fase.

Se aplicará el modelo presentado en el capítulo anterior, con algunas modificaciones, para describir la relajación dieléctrica, considerándose el efecto de la concentración en los parámetros del modelo. Las soluciones poliméricas bajo estudio son las siguientes: poli(2,6-dicloro-1,4-fenileno óxido) en clorobenceno, poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) en benzeno, poli(propileno óxido) en benzeno, y poli(etileno óxido) en benzeno.

En las primeras dos secciones se discutirán las modificaciones al modelo, con el fin de abordar el estudio de las soluciones poliméricas. En las secciones 4.3 y 4.4 se presentan los resultados obtenidos para las soluciones poliméricas mencionadas, mientras que en las secciones 4.5 y 4.6 se analizan y discuten dichos resultados.

4.1. Efecto del solvente

Adoptamos un punto de vista macroscópico, en el cual consideramos al solvente como una fase continua, en la que está disperso el polímero que presenta la respuesta dieléctrica. El efecto del solvente es el de separar las moléculas poliméricas, lo cual se refleja en la respuesta dieléctrica del polímero que ahora es afectada por la concentración de la solución, siendo diferente dicha respuesta para cada modo de relajación. Es de tomarse en cuenta que las inhomogeneidades espaciales son vistas como las interrupciones que producen las macromoléculas en el solvente. Es decir, el medio continuo establecido por el solvente se ve alterado o interrumpido por la presencia de las macromoléculas, las cuales están separadas por una distancia que depende de su concentración en el medio.

4.2. Modificación de los parámetros del modelo

Como consecuencia del efecto del solvente, es necesaria la modificación de los parámetros que describen nuestro modelo de relajación dieléctrica. También, es necesaria la introducción de la dependencia de dichos parámetros con la concentración de la solución.

4.2.1. Distancias características l_c y Δx

A diferencia del caso presentado en el capítulo anterior, en donde el polímero no se encontraba en solución, aquí se considera que la distancia l_c define una longitud característica en las inhomogeneidades espaciales del sistema. En base a este hecho es necesaria la introducción del parámetro Δx , el cual representa la distancia relevante recorrida por las moléculas dipolares en el proceso de difusión. De esta forma, la modificación de la distancia característica depende de la naturaleza de cada uno de los modos de difusión.

Se puede determinar la distancia característica l_c , tomando en cuenta que la concentración está determinada por la razón entre el volumen de una sola macromolécula v_0 y el volumen total distribuido por macromolécula V , mediante la relación [91]

$$C = \frac{v_0}{V}. \quad (4.1)$$

Por otro lado, se considera $V = (l_c)^3$. De esta forma

$$l_c = \frac{(l_c)_0}{C^{1/3}}, \quad (4.2)$$

en donde C es la concentración en porcentaje de peso del polímero (soluto) en la solución, y su valor está entre cero y uno. Además $(l_c)_0$ es el valor de la distancia característica cuando la concentración tiene un valor de uno ($C = 1$), el cual corresponde al volumen de una sola macromolécula v_0 . En lo que sigue el subíndice 0 representa cantidades correspondientes al polímero en fundido.

A continuación se determinarán los parámetros para el modo N y α .

Modo normal

Para el modo de relajación normal, el coeficiente de difusión es proporcional a la densidad [92], la que a su vez es proporcional a la concentración, es decir $D_0 \sim C$.

Por otra parte, dado que el coeficiente de difusión es proporcional al cuadrado de la distancia característica Δx , recorrida por las moléculas dipolares en el proceso de difusión, se tiene que

$$\Delta x = (\Delta x)_0 \sqrt{C}, \quad (4.3)$$

en donde $(\Delta x)_0$ es el valor de Δx para el caso de $C = 1$.

Modo α

La relajación alfa es característica de materiales fundidos a temperaturas cercanas a T_g , la temperatura de transición vítrea. Esta relajación está relacionada con el hecho de que el material observa un comportamiento por dominios característicos de unas cuantas moléculas que, por medio de la cooperatividad molecular, relajan los esfuerzos. Las fluctuaciones realizan cambios a estas zonas, denominadas regiones cooperativas.

Por otro lado, los contornos de los segmentos de cadenas representan las inhomogeneidades espaciales, puesto que son las moléculas las que imponen el control de la relajación de los esfuerzos, tal como lo describe la teoría de Rouse [93].

De esta forma, las fluctuaciones en la relajación alfa realizan un doble papel, dado que activan las regiones cooperativas y producen los movimientos de los segmentos de cadenas, generando la difusión molecular.

En este caso, al igual que el caso de polímeros fundidos

$$l_c = \Delta x, \quad (4.4)$$

en donde l_c está dada por la ec. (4.2) y con $(l_c)_0 \approx 5\text{Å}$ [83]. Esta igualdad es resultado del hecho de que no hay un efecto de separación de los elementos que relajan debido a la disminución de la concentración, como es el caso para la relajación normal.

En la siguiente sección se aplicará el modelo al estudio de sistemas poliméricos particulares.

4.3. Aplicación al caso de soluciones poliméricas

Para llevar a cabo la aplicación del modelo -constituido por las ecs. (3.7-3.8)- al caso de soluciones poliméricas hacemos las siguientes consideraciones para cada modo de relajación.

4.3.1. Parámetros del modelo

Los parámetros del modelo para cada modo de relajación, cambian según se describe a continuación.

Modo normal

La distancia característica $(l_c)_0$ está dada por [48]

$$(l_c)_0 = (10^{-16.14} M_w)^{1/2}, \quad (4.5)$$

puesto que para $C = 1$ dicho valor es el correspondiente al polímero en fundido.

Ahora bien, para el caso del polímero fundido ($C = 1$), se tiene el hecho de que la distancia característica en las inhomogeneidades espaciales es igual a la distancia relevante recorrida por las moléculas dipolares en el proceso de difusión, es decir, $(l_c)_0 = (\Delta x)_0$, por lo cual

$$(\Delta x)_0 = (10^{-16.14} M_w)^{1/2}. \quad (4.6)$$

El coeficiente de difusión está dado por la expresión

$$D_0 = \frac{[(\Delta x)_0]^2}{\tau_D}, \quad (4.7)$$

y, como se mencionó antes, en la relajación normal el tiempo característico de la respuesta mecánica τ_1 es igual a τ_D

$$\tau_1 = \tau_D. \quad (4.8)$$

Modo α

Para el modo de relajación alfa, al igual que para el caso de relajación normal, los parámetros correspondientes al fundido están dados por las expresiones mostradas en el capítulo anterior. Para la distancia característica [83]

$$(l_c)_0 = (\Delta x)_0 = 5\text{\AA}. \quad (4.9)$$

El coeficiente de difusión sigue siendo dado por la ec. (4.7), mientras que el tiempo característico de la respuesta mecánica τ_1 se considera

$$\tau_1 = 1.8\tau_D, \quad (4.10)$$

lo cual proporciona un número representativo con el fin de obtener resultados consistentes, al igual que se expresó en el capítulo anterior.

4.3.2. Sistemas poliméricos

El modelo fue aplicado al estudio de la relajación dieléctrica en los siguientes sistemas poliméricos, los cuales fueron escogidos por presentar las relajaciones N y α , y por exhibir la característica de un pico muy ancho en la parte imaginaria de la susceptibilidad eléctrica.

Poli(2,6-dicloro-1,4-fenileno óxido) (PDCPO) en clorobenceno

Se estudia la relajación dieléctrica en soluciones de poli(2,6-dicloro-1,4-fenileno óxido) en clorobenceno (ClBz), a una temperatura $T = 300K$, para tres muestras reportadas por K. Adachi y T. Kotaka [40]. El polímero no es lineal y presenta un alto peso molecular de $M_w = 380 \times 10^3$. Las tres muestras estudiadas tienen concentraciones diferentes, las cuales son 10.1 wt %, 21.5 wt % y 31.2 wt %, lo que se expresa como $C = 0.101, 0.215$ y 0.312 , respectivamente.

Poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) (PDMPO) en benzeno

Se estudia la relajación dieléctrica en una muestra de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) en benzeno, a una temperatura $T = 300K$, reportada por K. Adachi, K. Ohta y T. Kotaka [41]. Esta solución polimérica sólo presenta relajación normal, pues el polímero es de tipo A, según la clasificación de Stockmayer [37]. El peso molecular es $M_w = 34 \times 10^3$, y la concentración de la solución es de 8.7 wt %, es decir $C = 0.087$.

Poli(propilén óxido) (PPO) en benzeno

Se estudia la relajación dieléctrica en poli(propilén óxido) en benzeno, a una temperatura $T = 298.15K$, para seis muestras reportadas por S. Mashimo, S. Yagihara y A. Chiba [39]. La concentración es de $C = 0.05$ para todas las muestras. El peso molecular es distinto para cada muestra, reportándose los valores $M_w = 440, 700, 1160, 2020, 3000$ y 4000 .

Los parámetros α y β en la expresión de Havriliak-Negami [94] para la susceptibilidad dieléctrica reportados para esta solución, son todos iguales a uno en el modo de relajación normal. Esto representa el caso ideal estudiado por Debye, expresando que $D^*k^2 = 0$, y que no hay efecto de acoplamiento de los efectos viscoelásticos y dieléctricos, teniéndose un efecto puramente rotacional en la relajación dieléctrica. Así, la relajación de modo normal correspondiente a esta solución polimérica, no presenta difusión de polarización.

Poli(etileno óxido) (PEO) en benzeno

Se estudia la relajación dieléctrica en poli(etileno óxido) en benzeno, a una temperatura $T = 293.15K$, para dos muestras reportadas por S. Mashimo, S. Yagihara y A. Chiba [39]. El peso molecular es $M_w = 4 \times 10^4$, y las concentraciones son 5 wt % y 10 wt %, es decir $C = 0.05$ y 0.1 , respectivamente. Esta solución polimérica sólo presenta relajación alfa.

Ahora se presentan los resultados obtenidos en las soluciones poliméricas mencionadas.

4.3.3. Tablas de parámetros, resultados y gráficas

En esta sección se reportan los resultados de aplicar el modelo a las soluciones poliméricas mencionadas anteriormente. Se presenta la descripción de cada tabla de datos y gráficas, así como el procedimiento de obtención de

Polímero	τ_D (s)	τ_1 (s)	D_0 (cm ² /s)	l_c (cm)
PDCPO 21.5 wt %	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	1.50×10^{-8}	8.76×10^{-6}
PDCPO 31.2 wt %	1.95×10^{-4}	1.95×10^{-4}	4.40×10^{-8}	7.74×10^{-6}
PDMPO 8.7 %	1.30×10^{-8}	1.30×10^{-8}	1.65×10^{-5}	3.54×10^{-6}

Cuadro 4.1: Parámetros del modelo para la susceptibilidad eléctrica (ec. (3.7)). Modo Normal.

Polímero	τ_D (s)	τ_1 (s)	D_0 (cm ² /s)	l_c (cm)
PDCPO 10.1 %	1.64×10^{-7}	2.95×10^{-7}	7.04×10^{-8}	1.07×10^{-7}
PDCPO 21.5 %	1.54×10^{-7}	2.77×10^{-7}	4.52×10^{-8}	0.84×10^{-7}
PDCPO 31.2 %	15.11×10^{-7}	27.19×10^{-7}	0.36×10^{-8}	0.74×10^{-7}
PPO-400	6.70×10^{-11}	1.21×10^{-10}	2.75×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PPO-700	8.30×10^{-11}	1.50×10^{-10}	2.22×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PPO-1160	9.50×10^{-11}	1.71×10^{-10}	1.94×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PPO-2020	7.90×10^{-11}	1.42×10^{-10}	2.33×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PPO-3000	6.20×10^{-11}	1.12×10^{-10}	2.97×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PPO-4000	7.40×10^{-11}	1.33×10^{-10}	2.49×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PEO 5 %	1.90×10^{-11}	3.42×10^{-11}	9.70×10^{-4}	1.36×10^{-7}
PEO 10 %	1.70×10^{-11}	3.06×10^{-11}	6.83×10^{-4}	1.08×10^{-7}

Cuadro 4.2: Parámetros del modelo para la susceptibilidad eléctrica (ec. (3.7)). Modo Alfa.

éstas. Finalmente, se refieren las tablas y gráficas para cada uno de los modos de relajación dieléctrica considerados.

Las tablas 4.1 y 4.2 muestran los valores del tiempo de relajación dieléctrico o de Debye (τ_D), dado por el máximo de la parte imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica. Estos datos se encuentran reportados en los artículos citados en la sección anterior. El tiempo de relajación mecánico τ_1 , se obtiene al considerar la ec. (4.8) para el modo normal de relajación y la ec. (4.10) para el modo alfa de relajación. El coeficiente de difusión D_0 se calcula a partir de la ec. (4.7) para ambos modos de relajación, como fue discutido antes en este capítulo. La distancia característica l_c se determinó a partir de la ec. (4.2) de la segunda sección del capítulo.

Por otro lado, las tablas 4.3 y 4.4 muestran una comparación de los promedios de las pendientes de las curvas (para las distintas muestras), en la región de altas frecuencias, de las siguientes gráficas: la pendiente r (véase ec. (3.15))

Polímero	r Rel. de disp.	r Re(D^*)	r Im(D^*)
PDCPO	0.96	-1.73	-0.83
PDMPO	1.02	-1.73	-1.01

Cuadro 4.3: Promedio de las pendientes de la relación de dispersión (ec. (3.15)) y del coeficiente de difusión ec. (3.8), a frecuencias altas. Modo Normal.

Polímero	r Rel. de disp.	r Re(D^*)	r Im(D^*)
PDCPO	0.96	-1.61	-1.02
PPO	1.03	-1.15	-0.91
PEO	1.08	-1.31	-0.91

Cuadro 4.4: Promedio de las pendientes de la relación de dispersión (ec. (3.15)) y del coeficiente de difusión ec. (3.8), a frecuencias altas. Modo Alfa.

en la relación de dispersión $\log(\text{Re}\{l_c k\})$ vs. $\log(\omega\tau_D)$, la pendiente para la parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización (ec. (3.8)) y la pendiente para la parte imaginaria de dicho coeficiente.

Polímero	τ_D (s)	τ_1 (s)	$\tau_{disipativo}$ (s)
PDCPO 21.5 %	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	1.54×10^{-3}
PDCPO 31.2 %	1.95×10^{-4}	1.95×10^{-4}	1.55×10^{-3}
PDMPO 8.7 %	1.30×10^{-8}	1.30×10^{-8}	7.87×10^{-9}

Cuadro 4.5: Tiempos característicos del sistema. Modo Normal.

De igual forma, las tablas 4.5 y 4.6 muestran los tiempos característicos del modelo, en donde τ_D y τ_1 ya han sido mencionados, y $\tau_{disipativo}$ corresponde al inverso de la frecuencia en la que se presenta el valor máximo de la parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización, ec. (3.8).

Por otra parte, se presentan las gráficas representativas, correspondientes a la aplicación del modelo a cada una de las soluciones poliméricas ya mencionadas. Se seleccionó un ejemplo de cada curva, dado que los sistemas comparten similitudes en el comportamiento para cada modo de relajación considerado. La gráfica $\log(\text{Re}(l_c k))$ vs. $\log(\omega\tau_D)$, se obtuvo de la ec. (3.14). Las gráficas de las partes real e imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización -i.e. $\log(D'(\omega))$ vs. $\log(\omega)$ y $\log(D''(\omega))$ vs. $\log(\omega)$ -,

Polímero	τ_D (s)	τ_1 (s)	$\tau_{disipativo}$ (s)
PDCPO 10.1 %	1.64×10^{-7}	2.95×10^{-7}	1.12×10^{-7}
PDCPO 21.5 %	1.54×10^{-7}	2.77×10^{-7}	0.24×10^{-7}
PDCPO 31.2 %	15.11×10^{-7}	27.20×10^{-7}	7.33×10^{-7}
PPO-400	6.70×10^{-11}	1.21×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PPO-700	8.30×10^{-11}	1.50×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PPO-1160	9.50×10^{-11}	1.71×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PPO-2020	7.90×10^{-11}	1.42×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PPO-3000	6.20×10^{-11}	1.12×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PPO-4000	7.40×10^{-11}	1.33×10^{-10}	6.53×10^{-11}
PEO 5 %	1.90×10^{-11}	3.42×10^{-11}	0.29×10^{-11}
PEO 10 %	1.70×10^{-11}	3.06×10^{-11}	3.13×10^{-11}

Cuadro 4.6: Tiempos característicos del sistema. Modo Alfa.

se obtuvieron a partir de la ec. (3.8). Se presentan las gráficas para cada solución polimérica y para cada modo de relajación.

Poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) (PDMPO) en benzeno

Modo normal Véanse las figuras 4.1, 4.2 ,4.3, 4.4 y 4.5.

Poli(propilén óxido) (PPO)

Modo alfa Véanse las figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11.

4.4. Análisis de datos

La expresión para la susceptibilidad dieléctrica dada por el presente modelo, incorpora un término asociado al coeficiente complejo de difusión de polarización $\tau_D D^* k^2$, el cual es un término adicional que generaliza la expresión de Debye para dicha susceptibilidad. Se identificará a $\tau_D D^* k^2$, como el término no-Debye.

Generalizaciones a la ecuación de Debye ya han sido estudiadas, considerando interacciones en el sistema (la ecuación de Debye no considera interacciones entre los dipolos que rotan). Dichas generalizaciones no describen

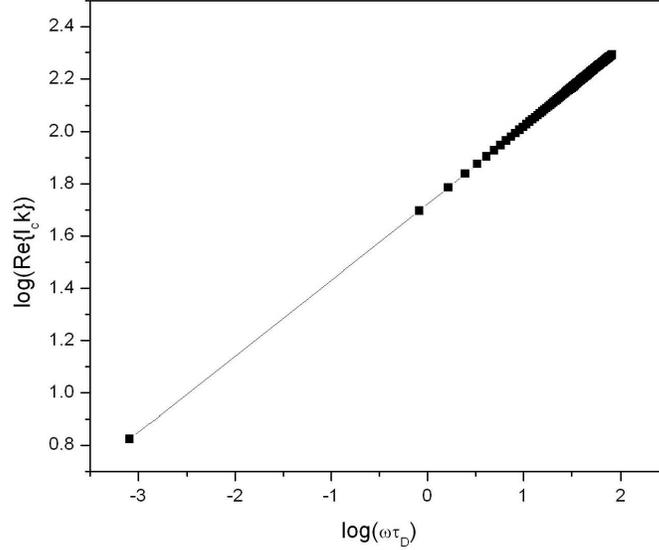


Figura 4.1: Logaritmo de la parte real de la relación de dispersión ($l_c^2 k^2$ vs. $\omega\tau_D$), para el modo de relajación normal en el PDMPO. La curva (símbolos) fue obtenida mediante la evaluación numérica indicada en la ec. (3.14). La línea continua aparece sólo como guía. El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = 1.02$ (ver tabla 4.3).

adecuadamente las curvas de relajación experimentales, las cuales presentan sesgos no reproducidos por las teorías propuestas [12, 35].

Por otro lado, el modelo aquí presentado incorpora a la descripción el acoplamiento viscoelasticidad-polarización y el efecto del solvente, lo cual permite reproducir las características de las curvas experimentales. Esto constituye una de las contribuciones de este trabajo al estudio de la relajación dieléctrica en soluciones poliméricas.

4.4.1. Modo Fischer

Dados los valores encontrados para la pendiente de la relación de dispersión a frecuencias altas, reportadas en las tablas 4.3 y 4.4 para los modos

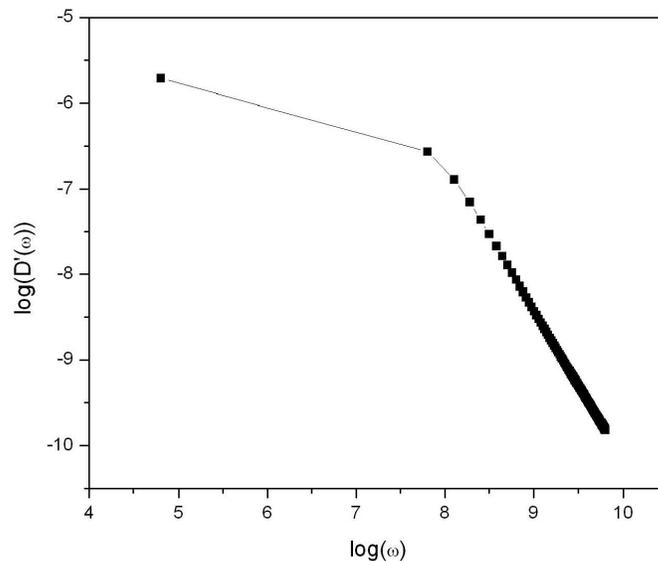


Figura 4.2: Parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización (ec. (3.8)) para el modo de relajación normal en el PDMPO. La línea continua aparece sólo como guía. El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -1.73$ (ver tabla 4.3).

de relajación normal y alfa, respectivamente, se puede observar que $r \simeq 1$ para ambos modos. El comportamiento observado en la gráfica $\log(\text{Re}\{k\})$ vs. $\log(\omega)$ a bajas frecuencias (figs. 4.1 y 4.6), es lineal y con una pendiente pequeña, reflejando el hecho de que en esta región la expresión de Debye para la susceptibilidad no se ve afectada por el término de la difusión de polarización (el término no-Debye).

En la región de medianas y altas frecuencias se verifica un cambio de pendiente en el comportamiento lineal de la relación de dispersión. El valor de la pendiente ($r \simeq 1$ según se ha visto) refleja un comportamiento tipo Fischer para las soluciones poliméricas estudiadas, en el intervalo de frecuencias considerado.

Una vez identificada esta característica se debe de analizar el comportamiento de las parte real $\text{Re}\{k\}$ (figs. 4.1 y 4.6), e imaginaria $\text{Im}\{k\}$ (fig.

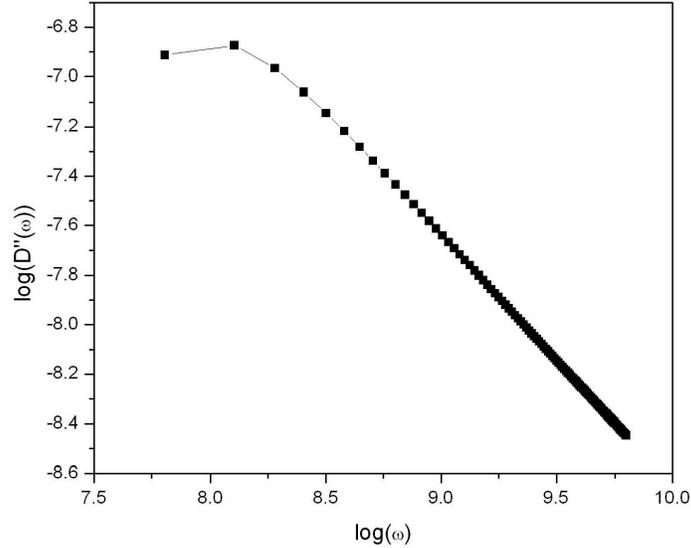


Figura 4.3: Parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización (ec. (3.8)) para el modo de relajación normal en el PDMPO. La línea continua aparece sólo como guía. El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -1.01$ (ver tabla 4.3).

4.7), de la relación de dispersión, con el fin de verificar que el comportamiento observado en la relación de dispersión corresponda a un modo de propagación en el fenómeno de difusión de polarización.

Del análisis de $\text{Re}\{k\}$ e $\text{Im}\{k\}$, se concluye que el modo disipativo representado por la parte imaginaria, no contribuye a la relación de dispersión para las soluciones poliméricas PDCPO en el modo normal, y para el PPO en el modo alfa de relajación (véase la fig. 4.7, la cual es representativa del comportamiento de $\text{Im}\{k\}$ para los sistemas estudiados); esto se debe a que dicha parte imaginaria es pequeña respecto a la parte real, y además decrece rápidamente con la frecuencia en el intervalo considerado. Así se concluye que para el PDCPO (modo normal) y para el PPO (modo alfa) la difusión de polarización se establece para un modo de propagación de la relación de dispersión.

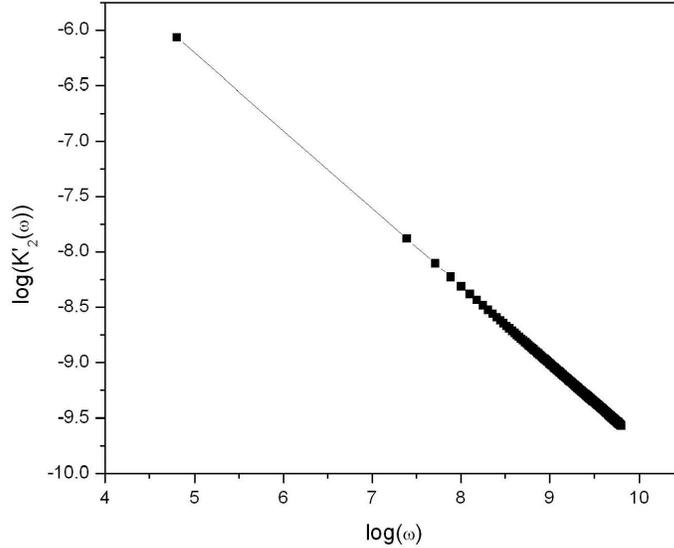


Figura 4.4: Parte real de la segunda memoria (ec. (2.43)) para el PDMPO. La línea continua aparece sólo como guía.

4.4.2. Límite viscoelástico de la relajación dieléctrica en soluciones poliméricas.

Se ha podido establecer una relación entre la pendiente de la relación de dispersión y la pendiente de la parte imaginaria del coeficiente de difusión de polarización; dicha relación se presenta en la región de altas frecuencias. Esto puede observarse en las gráficas $\log(\text{Re}\{k\})$ vs. $\log(\omega)$ (figs. 4.1 y 4.6), $\log(D''(\omega))$ vs. $\log(\omega)$ (figs. 4.3 y 4.9), así como en los datos mostrados en las tablas 4.3 y 4.4. Al comparar los valores de ambas pendientes para el PDMPO se encuentra que son iguales, excepto por el signo. Esto se verifica para ambos modos de relajación estudiados. Para los sistemas poliméricos restantes, los valores de las pendientes difieren en un 10%. Este resultado refleja la relevancia que tiene el comportamiento viscoelástico en el sistema para altas frecuencias, pues la forma de la relación de dispersión, que expresa las características de la onda mecánica, domina a frecuencias altas en el comportamiento de la difusión de polarización. Se ha referido este compor-

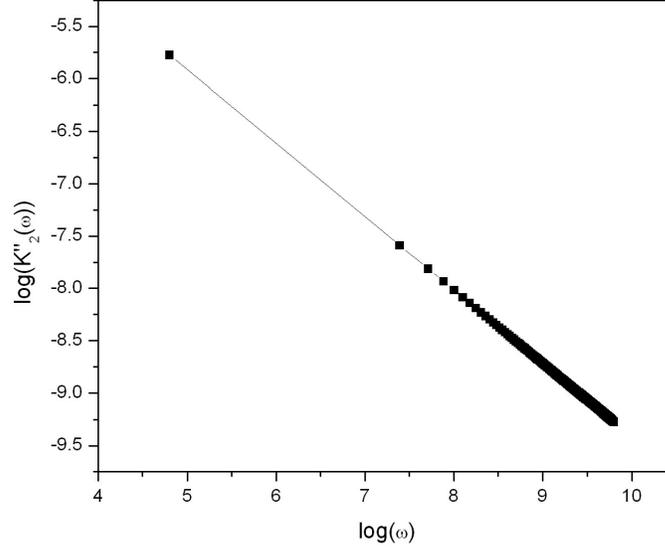


Figura 4.5: Parte imaginaria de la segunda memoria (ec. (2.44)) para el PDM-PO. La línea continua aparece sólo como guía.

tamiento como el límite viscoelástico.

La afirmación anterior se confirma de la siguiente manera. Se considera que el efecto del acoplamiento entre las relajaciones dieléctrica y mecánica se caracteriza por un tiempo de relajación efectivo τ_{eff} , el cual representa el papel condicionante que juega la relajación mecánica respecto de la dieléctrica en la región de frecuencias altas, dado que el comportamiento de la relación de dispersión es seguido por el comportamiento del coeficiente complejo de difusión, para esta región del espectro. A partir de la consideración mencionada se propone un modelo para el coeficiente complejo de difusión de polarización, con el fin de describir el límite viscoelástico y hacer posible apreciar su relación con $k = k(\omega)$, i.e. con la relación de dispersión.

De esta forma, el modelo propuesto para el coeficiente complejo de difusión de polarización es

$$D^*(\omega) = \frac{D_0}{1 + i\omega\tau_{eff}}, \quad (4.11)$$

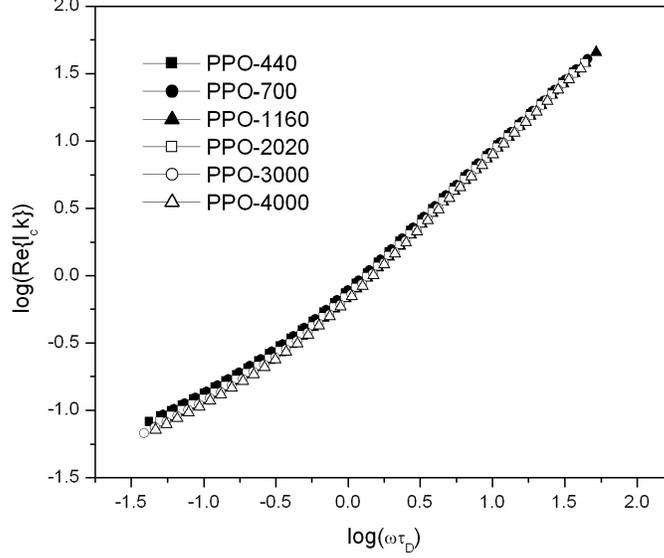


Figura 4.6: Logaritmo de la parte real de la relación de dispersión ($l_c^2 k^2$ vs. $\omega \tau_D$), para el modo de relajación alfa en el PPO. La curva fue obtenida mediante la evaluación numérica indicada en la ec. (3.14). El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = 1.03$ (ver tabla 4.4).

y dado que se ha encontrado que a frecuencias altas $k \simeq \frac{\omega}{v}$, con v la velocidad determinada con la ordenada al origen de la gráfica $\log(k)$ vs. $\log(\omega)$, entonces se puede expresar $l_c k \simeq l_c \left(\frac{\omega}{v}\right)$, y de $\tau_{eff} = \frac{l_c}{v}$ se tiene

$$l_c k = \omega \tau_{eff},$$

para altas frecuencias. De esta manera

$$D^*(\omega) = \frac{D_0}{1 + i l_c k},$$

por lo que

$$D^*(\omega) = \frac{D_0}{1 + (l_c k)^2} - i \frac{D_0 l_c k}{1 + (l_c k)^2}.$$

En esta expresión se observa que la parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización va como $\frac{1}{k^2}$, mientras que la parte imaginaria va

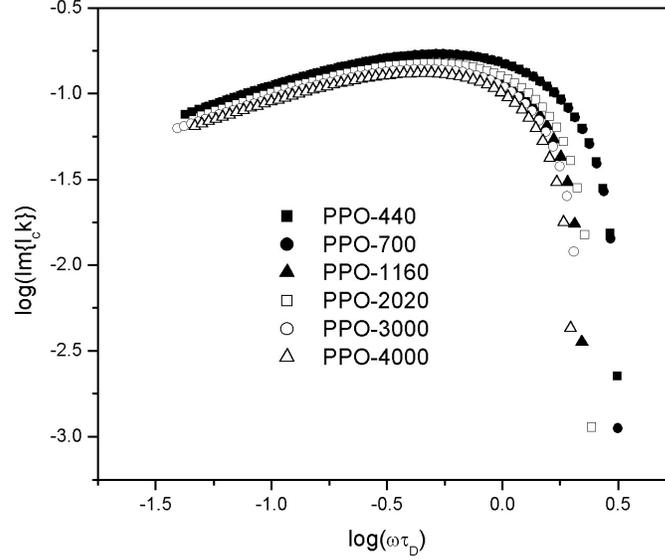


Figura 4.7: Logaritmo de la parte imaginaria de la relación de dispersión ($l_c^2 k^2$ vs. $\omega\tau_D$), para el modo de relajación alfa en el PPO. La curva fue obtenida mediante la evaluación numérica indicada en la ec. (3.14).

como $\frac{1}{k}$. Este resultado sólo es válido a frecuencias altas. La discrepancia en los valores de las pendientes que se están comparando (tablas 4.3 y 4.4) se debe al efecto del solvente.

Así, se puede concluir a partir de las características encontradas en las cantidades analizadas en esta sección, que el acoplamiento establecido en las ecuaciones de evolución entre la polarización \vec{P} y el tensor de los esfuerzos \mathbf{Q} , exhibe dos comportamientos diferentes. A bajas frecuencias la interrelación entre los efectos dieléctrico y mecánicos son patentes. A frecuencias altas la relajación viscoelástica es dominante en dicho acoplamiento y conduce a la relajación dieléctrica. Dadas estas características en el comportamiento de $k(\omega)$ y $D''(\omega)$ se puede concluir que la interdependencia entre efectos dieléctricos y mecánicos juega un papel importante a frecuencias altas.

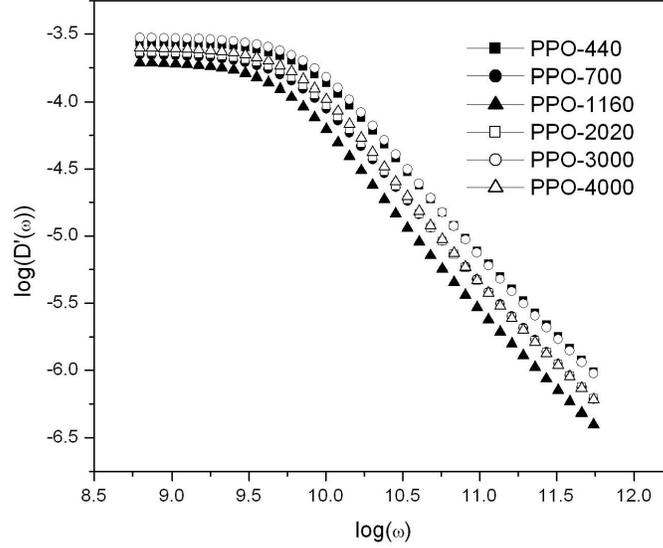


Figura 4.8: Parte real del coeficiente complejo de difusión de polarización (ec. (3.8)) para el modo de relajación alfa en el PPO. El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -1.15$ (ver tabla 4.4).

4.5. Discusión

Hasta aquí podemos plantear los siguientes resultados. Debido a la linealidad presentada en la parte de altas frecuencias de la relación de dispersión (la pendiente es igual a uno), se puede considerar $k = \omega/v_s$, con la velocidad v_s determinada con el valor de la ordenada al origen en dicha gráfica.

Por otro lado, el límite de altas frecuencias de la relación de dispersión se ve reflejado en dicho intervalo de frecuencias para la parte imaginaria del coeficiente de difusión. Esta es una característica que se ha observado en todos los sistemas estudiados.

También, las características de las gráficas presentadas indican que la discusión debe centrarse en la parte correspondiente a frecuencias altas. De esta forma, el modelo propuesto para la susceptibilidad dieléctrica y la difusión de polarización, tiene validez en el intervalo de medianas a altas fre-

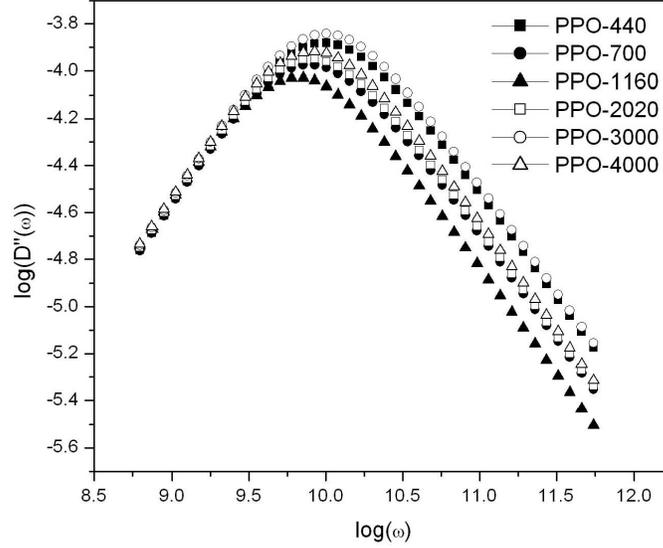


Figura 4.9: Parte imaginaria del coeficiente complejo de difusión de polarización (ec. (3.8)), para el modo de relajación alfa en el PPO. El promedio de las pendientes a frecuencias altas es $r = -0.91$ (ver tabla 4.4).

cuencias, para cada modo de relajación considerado. Esto es una consecuencia de no tener un modelo teórico satisfactorio para la relación de dispersión $k = k(\omega)$, por lo que en este trabajo se procedió a determinar numéricamente, por comparación con el experimento, dicha cantidad (ec. (3.14)).

Respecto a la determinación de la relación de dispersión, como se describió en el capítulo anterior, al comparar la expresión teórica de D^*k^2 con los datos experimentales, se obtiene $k = k(\omega)$ resolviendo la ec. (3.14). Dada la aparición de $k(\omega)$ dentro del radical del denominador en la expresión teórica, la ecuación no puede resolverse algebraicamente pues resulta en una expresión trascendente. Debido a esto se obtiene una solución numérica para $k(\omega)$, en donde se elige la solución con signo positivo, puesto que la solución con signo negativo es idéntica a la primera, reflejando la simetría de las soluciones de la ecuación respecto al eje polar del plano complejo.

También se ha podido establecer una relación entre la pendiente de la

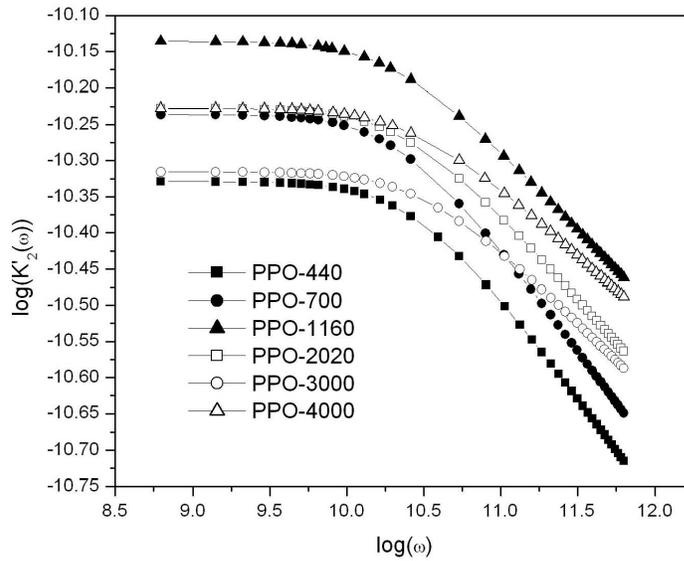


Figura 4.10: Parte real de la segunda memoria (ec. (2.43)) para el PPO. La línea continua aparece sólo como guía.

relación de dispersión y la pendiente de la parte imaginaria del coeficiente de difusión de polarización en la región de altas frecuencias, lo cual refleja la relevancia que tiene el comportamiento viscoelástico, dominante sobre el comportamiento de la difusión de polarización. A esta característica se le ha denominado el límite viscoelástico.

Por último, la expresión numérica $k = k(\omega)$ se obtiene al resolver, como se ha indicado en el párrafo anterior, para cada punto del dominio de la función. Dicho intervalo se dividió en 10^2 puntos para efectos del cálculo de todas las funciones reportadas en este trabajo.

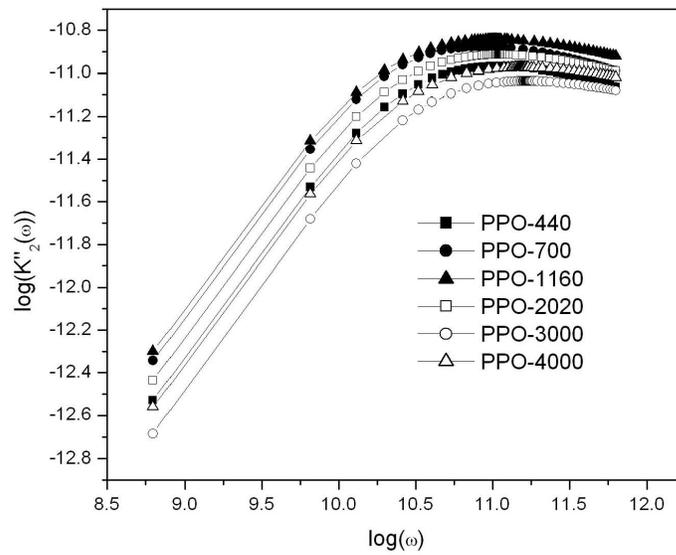


Figura 4.11: Parte imaginaria de la segunda memoria (ec. (2.44)) para el PPO. La línea continua aparece sólo como guía.

Capítulo 5

Conclusiones y Discusión

En esta tesis se ha planteado el estudio de las bases físicas, a nivel mesoscópico, de los mecanismos de relajación dieléctrica normal (N) y alfa α , en sistemas dieléctricos complejos en fundido y en solución. Los sistemas considerados son *cis*-poliisopreno (PI) en fundido, y los siguientes polímeros en solución: poli(2,6-dicloro-1,4-fenileno óxido) (PDCPO) en clorobenceno, poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) (PDMPO) en benzeno, poli(propilén óxido) (PPO) en benzeno y poli(etileno óxido) (PEO) en benzeno.

En el trabajo se ha considerado un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para la evolución de las cantidades macroscópicas que caracterizan a los sistemas poliméricos, tanto fundidos como en solución. Estas ecuaciones son formuladas para las fluctuaciones de dichas cantidades macroscópicas, dado el principio de regresión lineal de Onsager. El sistema de tales ecuaciones se ha constituido en una jerarquía de ecuaciones diferenciales, con el fin de incluir los efectos de las inhomogeneidades espaciales en los sistemas poliméricos bajo estudio. A partir de estas ecuaciones se ha propuesto un modelo para la susceptibilidad eléctrica del sistema, y se ha definido la difusión de polarización, fenómeno sobre el cual recae el mecanismo de relajación de esfuerzos y de las perturbaciones ocasionadas en el sistema por el efecto de un campo eléctrico externo, el cual induce cambios en el vector de polarización. Dicho fenómeno de difusión de polarización es el resultado del acoplamiento entre la relajación de la polarización y la relajación de esfuerzos en el material. La contribución de la difusión en la dinámica de la polarización es propuesta como un mecanismo de interacción no local, el cual es una contribución adicional a la relajación de Debye, que es producida mediante un mecanismo de interacción de corto alcance, es decir, local. Este efecto ha sido incorporado a

la descripción teórica considerando la jerarquía de ecuaciones diferenciales de alto orden tensorial mencionada, acoplada a la ecuación para la polarización y a la ecuación para el tensor total de los esfuerzos. La jerarquía toma en cuenta todas las contribuciones de las inhomogeneidades espaciales, lo cual modifica el efecto del tensor de esfuerzos en la dinámica de la polarización. Aquí, el tensor de esfuerzos representa una variable interna asociada a la relajación estructural. Se ha considerado el efecto del tensor de esfuerzos en la polarización local mediante el término de acoplamiento en el cual un tensor, identificado con el operador divergencia, es acoplado a un vector. La teoría resultante del sistema de ecuaciones acopladas lleva a un modelo explícito de la susceptibilidad eléctrica $\chi_T(\omega, k)$, en términos de dos parámetros desconocidos, los cuales son el coeficiente de difusión de polarización D_0 , y la distancia característica de difusión de polarización l_c .

En los trabajos reportados en la literatura, se ha estudiado a la relajación dieléctrica tal como si el sistema de dipolos fuera uno aislado, a través del mecanismo de libración de una molécula en el campo de todas las demás, lo cual no describe completamente la información experimental. Lo novedoso del trabajo aquí presentado es la consideración de la conectividad molecular y los efectos de la relajación de esfuerzos. Así, cuando la relajación es acompañada de una perturbación en la red de dipolos, coexiste una relajación de esfuerzos, la cual es de naturaleza no local. De esta forma el modelo presentado describe correctamente los experimentos de relajación dieléctrica.

Por otro lado, el problema que se plantea dentro del modelo propuesto es que existen dos factores determinantes que lo constituyen.

El primero de ellos es el coeficiente complejo de difusión de polarización, $D^*(\omega)$ el cual depende de dos parámetros, D_0 y l_c , los cuales son evaluados al proponerse un modelo para la difusión de polarización de acuerdo a la estructura molecular que presentan las sustancias, tanto para polímeros fundidos como para soluciones. También se tomó en cuenta una relación entre las medidas dieléctricas y mecánicas, es decir, entre τ_D y τ_1 , la cual es distinta según el modo de relajación que se analice. Esta relación se estableció a partir de información experimental de relajación dieléctrica y mecánica.

El segundo factor determinante en el modelo es el vector de onda. La teoría no proporciona una expresión para k^2 , pues el análisis de modos hidrodinámicos resulta en una expresión $k = k(\omega)$ inadecuada, dado que el efecto dispersivo en el sistema es complicado y dicha relación de dispersión no reproduce el comportamiento observado al presentarse la relajación dieléctrica. Así se establece el problema de la determinación de k^2 para que

la teoría esté de acuerdo con el experimento. La forma en que se procedió en este trabajo con el fin de resolver esta problemática, fue la obtención de k^2 al comparar con resultados experimentales. En este punto se propuso una forma novedosa de presentar la información experimental, con el objeto de poder llevar a cabo dicha comparación, lo cual nos permite conocer explícitamente la forma tanto de la relación de dispersión, como del coeficiente complejo de difusión de polarización. Todo lo anterior no había sido incorporado hasta ahora en ninguna descripción del fenómeno en la literatura especializada. Además, en la formulación establecida aparece que el vector de onda está asociado con las inhomogeneidades espaciales en el sistema molecular, las cuales son estimadas a partir de las características propias de los sistemas bajo estudio.

El presente trabajo ha llevado a concluir que existen dos regiones en el intervalo de frecuencias, en las cuales k presenta dos comportamientos distintos. En la región de bajas frecuencias la dependencia con ω es fraccional, mientras que a frecuencias altas la dependencia es lineal, lo cual representa modos de propagación en el material. Más aún, en los resultados se observa que la parte disipativa es despreciable en estas regiones de frecuencias altas, con lo que permite la identificación de modos tipo Fischer de propagación de ondas mecánicas en medios viscoelásticos.

Es por esto que dentro de las aproximaciones establecidas en el trabajo, el modelo de dos parámetros para la difusión de polarización resulta en una descripción física adecuada del fenómeno de relajación dieléctrica en materiales poliméricos.

También se estableció la relación entre la pendiente de la relación de dispersión y la pendiente de la parte imaginaria del coeficiente de difusión de polarización en la región de altas frecuencias, lo cual refleja el comportamiento dominante de la relajación viscoelástica sobre el comportamiento de la difusión de polarización, es decir, sobre la relajación dieléctrica (límite viscoelástico).

Con respecto a la interpretación del número de onda k que aparece en el sistema de ecuaciones acopladas, se concluye que éste se refiere al número de onda de la onda mecánica que es producida en el medio por el campo eléctrico alternante. Esta conclusión fue alcanzada luego de que al considerar la relación de dispersión $k(\omega)$ como la correspondiente a la onda electromagnética, se llegó a resultados contradictorios y sin sentido físico, en relación con las cantidades físicas presentadas en este trabajo.

De esta forma el modelo para la susceptibilidad eléctrica propuesto, el

cual depende del coeficiente de difusión de polarización y de la relación de dispersión en el sistema dipolar, constituye el aporte central de esta tesis al estudio de la relajación dieléctrica en materiales poliméricos.

También se analizó la segunda memoria SOMF de los sistemas considerados. Dicha SOMF conlleva información de los mecanismos moleculares de la relajación bajo estudio. Se concluye que en el intervalo de frecuencias en que se presenta la relajación normal de los polímeros fundidos (caso del PI), se observa el pico característico de la segunda memoria. Este hecho se distingue ya que en la relajación α no se ha observado en fundidos. En cuanto a las soluciones poliméricas, el pico en la parte imaginaria de la SMF se observa para el modo alfa de relajación correspondiente al polímero PPO. La relevancia de encontrar un pico en la segunda memoria pone de manifiesto que el mecanismo de interacción dipolar, y de disipación de energía, se da por medio de la libración. Asimismo, se han discutido los factores que influyen en la banda de libración.

Queda como trabajo por plantearse, la elaboración de una teoría de partículas coloidales de dimensión finita con polarización, inmersas en un solvente. Aquí se esperaría el poder observar las propiedades de la difusión de polarización como parte del fenómeno de relajación dieléctrica en la solución.

También se puede plantear el efecto de la velocidad del fluido \vec{u} en la relajación dieléctrica de modos N y α , lo que constituye un problema no resuelto. En caso de que exista un efecto de arrastre de las partículas que sustentan la polarización, se tienen que modificar las ecuaciones que describen la evolución del sistema, lo cual resultaría en una nueva formulación del problema estudiado en este trabajo, en el cual el efecto de la velocidad fue despreciado.

Apéndice A

Jerarquía de Ecuaciones de Evolución para las Variables Internas

El modelo propuesto en esta tesis, tiene como antecedentes los trabajos sobre relajación dieléctrica realizados por L. F. del Castillo y S. I. Hernández [35, 47], y por L. F. del Castillo y L. A. Dávalos [95, 96]. En dichos trabajos, se obtienen ecuaciones de evolución para el vector de polarización y para el tensor total de los esfuerzos del sistema, de acuerdo con el procedimiento usual de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) [97], en su versión modificada para incluir parámetros relevantes en la formulación [98]-[100]. Es de hacer notar que esta teoría presenta limitaciones, las cuales se reflejan en el hecho de que la naturaleza de los coeficientes que aparecen en la formulación es, a priori, desconocida. A continuación se presenta la forma en que se describen estados de no-equilibrio de un fluido bajo el marco de la TIE. Después se determinan las ecuaciones de evolución para el vector de polarización y para el tensor total de los esfuerzos usadas en el capítulo 2, junto con la jerarquía de ecuaciones de evolución presentada en el capítulo 3.

A.1. Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE)

Como se mencionó anteriormente, para describir estados de no-equilibrio de un fluido viscoso en condiciones isotérmicas usando TIE, es necesario especificar el conjunto de variables conservadas, así como las variables rápidas del sistema. Las variables conservadas en este caso son la densidad de energía interna θ y la densidad de carga de polarización $\rho_{\vec{P}}$, las cuales satisfacen las siguientes ecuaciones de balance

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_{\vec{P}}}{dt} &= -\nabla \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \rho_{\vec{P}} \\ \rho \frac{d\theta}{dt} &= -p \nabla \cdot \vec{u} - \mathbf{Q} : \nabla \vec{u} - \vec{E} \cdot \vec{J}_{\vec{P}}.\end{aligned}$$

Aquí \vec{P} es el vector de polarización, \vec{u} es la velocidad del fluido, ρ es la densidad de masa, p es la presión hidrostática, $\vec{J}_{\vec{P}}$ es la corriente de polarización, \mathbf{Q} es el tensor total de esfuerzos y $\vec{E} = -\nabla\phi$ es el campo eléctrico macroscópico local. Por otra, parte la ecuación de balance de momento es

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{Q} - \nabla p.$$

Las variables rápidas están definidas como las cantidades desconocidas en las ecuaciones anteriores. Estas cantidades tienen que especificarse para encontrar un sistema de ecuaciones diferenciales cerrado. De esta forma, las variables rápidas son \mathbf{Q} y $\vec{J}_{\vec{P}}$.

Una vez definidas las variables conservadas (las densidades conservadas) y las variables rápidas (flujos disipativos), con ellas se construye el espacio termodinámico extendido \mathcal{G} . La elección de las variables rápidas, o flujos disipativos, como variables adicionales es de cierta forma obvia, dado que éstos aparecen en las ecuaciones de conservación que describen la evolución de las variables conservadas. Para obtener las ecuaciones de evolución o ecuaciones constitutivas generalizadas para las variables rápidas, la TIE hace uso de cuatro hipótesis básicas, las cuales se mencionan a continuación [97].

1) Existe una función llamada entropía extendida η , la cual está definida en el espacio de variables de estado \mathcal{G} , la cual se supone continua y diferenciable. La evolución temporal de la entropía extendida está gobernada por una

ecuación de Gibbs generalizada, en donde los coeficientes están definidos como las derivadas parciales de η . El flujo de entropía extendida correspondiente se define como una cantidad vectorial proporcional al vector más general que puede obtenerse en el espacio termodinámico extendido \mathcal{G} , hasta segundo orden en las variables no-conservadas. De forma similar, la producción de entropía extendida está definida como la cantidad escalar proporcional a las invariantes escalares del espacio de estados \mathcal{G} .

2) La variación temporal de la entropía extendida y el gradiente del vector de flujo de entropía extendida satisfacen una ley de conservación, en donde el término fuente está dado por la producción de entropía extendida.

3) Para el límite de tiempos largos, las variables rápidas llegan a ser cantidades irrelevantes en la descripción del estado del sistema y el límite hidrodinámico o cuasi-continuo, debe de obtenerse. Por lo tanto, la ecuación de balance de entropía extendida debe de reducirse a la ecuación de balance de entropía ordinaria, como se establece en la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). Esta característica se obtiene en la TIE considerando a la entropía extendida como una función lineal de aquellos escalares que pueden formarse a partir del producto de dos variables rápidas. Por consistencia, se considera que los productos de más de dos variables rápidas son cantidades despreciables. El significado físico de esta aproximación es que el sistema está cercano al régimen de equilibrio local. La producción de entropía extendida tiene la estructura de una suma de productos de las variables no-conservadas y algunas expresiones que pueden contener las derivadas temporales de los flujos, entre otras cantidades.

4) Al definir la variable rápida $\vec{J}_{\vec{P}}$ como la derivada temporal del vector de polarización, se plantea el problema de la definición de esta derivada en diferentes marcos de referencia. De hecho, en un marco de referencia moviéndose con la partícula de fluido $\vec{J}_{\vec{P}}$ debe de ser $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$, pero si el marco de referencia está fijo, la derivada temporal debe de satisfacer el principio de objetividad material o indiferencia al marco. Hubbard y Onsager, y Panofky y Phillips han propuesto las siguientes definiciones de derivadas temporales, las cuales cumplen con el citado principio

$$\frac{D\vec{P}}{Dt} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \frac{1}{2}\vec{P} \times (\nabla \times \vec{u}) + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{P}, \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{D\vec{P}}{Dt} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \nabla \times (\vec{P} \times \vec{u}) + \vec{u} (\nabla \cdot \vec{P}). \quad (\text{A.2})$$

Estas derivadas corresponden a las derivadas temporales corrotacional y codeformacional, respectivamente. De esta forma

$$\vec{J}_{\vec{P}} = \frac{D\vec{P}}{Dt}.$$

Una vez enumeradas las hipótesis básicas anteriores, se hace notar que la versión modificada de la TIE que aquí se usa [98]-[100], considera parámetros que intervienen en los invariantes colisionales o en la construcción de la producción de entropía extendida como el escalar más general. De esta forma los parámetros mencionados corresponden, para el sistema bajo estudio, a $\nabla\vec{P}$ y $\nabla\vec{u}$, aunque este último no se considera en esta tesis, como se explica más adelante.

Con estas aproximaciones e hipótesis básicas se pueden obtener las ecuaciones de evolución para las variables rápidas \mathbf{Q} y $\vec{J}_{\vec{P}}$, como se describe a continuación.

A.2. Obtención de las ecuaciones de evolución para las variables rápidas

Se considera la entropía extendida η como una función regular y continua [96], definida sobre el espacio completo de variables de estado, el cual extendemos para considerar como parámetros independientes a los tensores de alto orden $\mathbf{Q}^{(n)}$, en donde $\mathbf{Q}^{(1)} = \vec{J}_{\vec{P}}$ y $\mathbf{Q}^{(2)} = \mathbf{Q}$, con el fin de representar los efectos inducidos por inhomogeneidades espaciales en el sistema. De esta forma

$$\eta = \eta\left(\theta, \rho_{\vec{P}}, \vec{J}_{\vec{P}}, \mathbf{Q}, \mathbf{Q}^{(3)}, \mathbf{Q}^{(4)}, \dots, \mathbf{Q}^{(n)}\right), \quad (\text{A.3})$$

en donde, como se dijo, θ es la densidad de energía interna, $\rho_{\vec{P}} = -\nabla \cdot \vec{P}$ es la densidad de carga de polarización, $\vec{J}_{\vec{P}}$ es la corriente de polarización, \mathbf{Q} es el tensor total de esfuerzos, definido como la diferencia del tensor de esfuerzos viscoelásticos τ^ν y el tensor de esfuerzos electromagnéticos de Maxwell \mathbf{T} :

$$\mathbf{Q} = \tau^\nu - \mathbf{T},$$

y $\mathbf{Q}^{(n)}$ es un tensor de orden n , para $n = 3, 4, \dots$

A partir de la expresión para la entropía extendida, ec. (A.3), se obtiene una forma diferencial que generaliza la relación de Gibbs de la Termodinámica Clásica. Restringiendo el cálculo a bajos órdenes en las variables rápidas,

la relación generalizada de Gibbs es

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\theta}{dt} + \frac{\phi}{T} \frac{d\rho_{\vec{P}}}{dt} + \frac{\varkappa_1}{\rho} \vec{J}_{\vec{P}} \cdot \frac{d\vec{J}_{\vec{P}}}{dt} + \frac{\varkappa_2}{\rho} \mathbf{Q} : \frac{d\mathbf{Q}}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_{n=3} \varkappa_n \mathbf{Q}^{(n)} \otimes \frac{d\mathbf{Q}^{(n)}}{dt},$$

en donde las \varkappa_n son funciones dependientes de las variables conservadas, mientras ϕ es el potencial eléctrico por unidad de masa y ρ es la densidad de masa. El símbolo \otimes denota la contracción de los tensores correspondientes.

El flujo de entropía extendida correspondiente, está dado por el siguiente vector

$$\vec{J}_\eta = \beta_0 \vec{J}_{\vec{P}} + \beta_1 \vec{J}_{\vec{P}} \cdot \mathbf{Q} + \beta_2 \mathbf{Q} : \mathbf{Q}^{(3)} + \sum_{n=3} \beta_n \mathbf{Q}^{(n)} \otimes \mathbf{Q}^{(n+1)},$$

en donde no se toman en cuenta términos de alto orden en \vec{P} .

Ahora bien, la producción de entropía extendida es el escalar definido por la combinación lineal del producto de dos variables rápidas y el producto de dos cantidades relacionadas con la respuesta del sistema [99, 100], es decir

$$\begin{aligned} \sigma_\eta &= \mu_1 J_{\vec{P}}^2 + \mu_2 \mathbf{Q} : \mathbf{Q} + \mu_a \mathbf{Q} : \nabla \vec{P} \\ &\quad - \sum_{n=3} \mu_n \mathbf{Q}^{(n)} \otimes \mathbf{Q}^{(n)} + \sum_{n=3} u_n \mathbf{Q}^{(n)} \otimes \nabla \mathbf{Q}^{(n-1)} \\ &\quad + \sum_{n=3} r_n \mathbf{Q}^{(n-1)} \otimes \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(n)} + \mu_b \vec{J}_{\vec{P}} \cdot \nabla \cdot (\nabla \vec{P}) \\ &\quad + \mu_c (\nabla \vec{P}) : \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(3)}, \end{aligned}$$

en donde se ha considerado $\vec{u} = 0$, puesto que los sistemas bajo estudio cumplen con esta condición. Además, este valor de la velocidad implica que las derivadas que aparecen en la formulación son las convencionales.

La ecuación de balance para la entropía extendida es

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_\eta - \sigma_\eta = 0.$$

Para obtener las ecuaciones de evolución, se igualan los términos con el mismo orden tensorial. Como la suma de cada grupo de términos con el mismo orden tensorial debe de ser cero para que la suma de términos en el lado izquierdo de la ecuación anterior sea también cero, entonces el término $\mu_c (\nabla \vec{P}) : \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(3)}$,

debe de igualarse a cero. Esto implica que $\mu_c = 0$ para dicho término. De esta forma se obtienen las ecuaciones de evolución o ecuaciones constitutivas generalizadas para las variables rápidas

$$\vec{J}_{\vec{P}} + \lambda_1 \frac{d\vec{J}_{\vec{P}}}{dt} - \delta_1 \chi_0 \vec{E} + \delta_1 \vec{P} - \delta_2 \nabla \cdot \mathbf{Q} + \delta_4 \nabla \cdot (\nabla \vec{P}) = 0, \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{Q} + \lambda_2 \frac{d\mathbf{Q}}{dt} - 2\delta_3 \nabla \left(\vec{P} + \lambda_3 \frac{d\vec{P}}{dt} \right) - \frac{\beta_3}{\mu_3} \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(3)} = 0, \quad (\text{A.5})$$

$$\varkappa_n \frac{d\mathbf{Q}^{(n)}}{dt} + \beta_n \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(n+1)} = -\mu_n \mathbf{Q}^{(n)} + u_n \nabla \mathbf{Q}^{(n-1)}. \quad (\text{A.6})$$

para $n = 3, 4, \dots$. Aquí se realizaron las siguientes identificaciones para ser consistentes con la TIL: $\beta_0 = \frac{\rho\phi}{T}$, $\beta_2 = \text{constante}$ y $\vec{P} = \chi_0 \vec{E} = -\chi_0 \nabla(\rho\phi)$.

Además se consideraron las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} \mu_5 &= \mu_6 = \mu_7 = -\mu_8 = \frac{1}{2} a \beta_0, \\ \mu_9 &= (1 - a) \beta_0, \end{aligned}$$

en donde $a = 1$ para la derivada temporal correspondiente a la ec. (A.1), y $a = 0$ para la derivada temporal correspondiente a la ec. (A.2). También se tiene que

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{\varkappa_1 \chi_0 T}{\mu_1}, \quad \delta_1 = \frac{1}{\mu_1}, \quad \delta_2 = \frac{\beta_1 \chi_0 T}{\mu_1}, \\ \lambda_2 &= \frac{\varkappa_2}{\mu_2 T}, \quad \delta_4 = \frac{-\mu_b \chi_0 T}{\mu_1}, \quad \delta_3 = \frac{-\mu_a}{2\mu_2}, \\ \lambda_3 &= \frac{-\beta_1}{\mu_a}. \end{aligned}$$

Tomando en cuenta que en el intervalo de frecuencias bajo estudio no se presentan resonancias, consideramos $\lambda_1 = 0$. Además se identifica $\frac{1}{\tau_D} = \delta_1$ y $\delta_4 = \lambda_3 = 0$ pues los términos en que intervienen resultarán ser de alto orden según las aproximaciones que se han tomado. También $\tau_1 = \lambda_2$, $\gamma_1 = 2\delta_3$ y $\frac{\alpha_0}{\tau_D} = \delta_2$. De esta forma las ecuaciones de evolución se escriben como sigue

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \left(\vec{P} - \chi_0 \vec{E} \right) + \frac{\alpha_0}{\tau_D} \nabla \cdot \mathbf{Q}, \quad (\text{A.7})$$

$$\left(1 + \tau_1 \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q} = \gamma_1 \left(\nabla \vec{P}\right) + \frac{\beta_3}{\mu_3} \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(3)}, \quad (\text{A.8})$$

$$\left(1 + \frac{\varkappa_n}{\mu_n} \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q}^{(n)} = \frac{\beta_n}{\mu_n} \nabla \cdot \mathbf{Q}^{(n+1)} + \frac{u_n}{\mu_n} \nabla \mathbf{Q}^{(n-1)}. \quad (\text{A.9})$$

Como se discute en el texto, estas ecuaciones se pueden plantear para las fluctuaciones de \vec{P} , \mathbf{Q} y de los tensores $\mathbf{Q}^{(n)}$, con lo que se obtienen las siguientes expresiones

$$\tau_D \frac{d\delta\vec{P}}{dt} = -\delta\vec{P} - \chi_0 \nabla \delta\phi + \alpha_0 \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}, \quad (\text{A.10})$$

$$\left(1 + \tau_1 \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q} = \gamma_1 \nabla \delta\vec{P} + \alpha_3 \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^{(3)}, \quad (\text{A.11})$$

$$\left(1 + \tau_n \frac{d}{dt}\right) \delta\mathbf{Q}^{(n)} = \alpha_n \nabla \cdot \delta\mathbf{Q}^{(n+1)} + \gamma_n \nabla \delta\mathbf{Q}^{(n-1)} \quad (\text{A.12})$$

para $n = 3, 4, \dots$, y en donde

$$\tau_n = \frac{\varkappa_n}{\mu_n}, \quad \alpha_n = \frac{\beta_n}{\mu_n} \text{ y } \gamma_n = \frac{u_n}{\mu_n}.$$

A diferencia del capítulo 3, en donde se maneja la jerarquía de ecuaciones completa (ec. (A.12)), en el capítulo 2 se ha considerado $\beta_3 = 0$, puesto que el sistema de ecuaciones que ahí se trata consta de dos expresiones, por lo que la ec. (A.8) toma la forma

$$\left(1 + \tau_1 \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q} = \gamma_1 \left(\nabla \vec{P}\right). \quad (\text{A.13})$$

Por último, cabe hacer notar que los términos en donde aparece $\nabla \vec{P}$ son de fundamental importancia para la interpretación de la difusión de polarización en este trabajo, lo cual está directamente relacionado con la versión modificada de la TIE que se considera, pues $\nabla \vec{P}$ se introduce como un parámetro en la descripción.

Apéndice B

Autocorrelación para las Fluctuaciones del Tensor de los Esfuerzos

En este trabajo se consideró que el fenómeno de difusión de polarización es el resultado del acoplamiento entre la ecuación de evolución para la polarización y la ecuación de evolución para los esfuerzos viscoelásticos, la cual representa la evolución mecánica del tensor de los esfuerzos en el material. Cuando se considera la función de autocorrelación para las fluctuaciones del tensor de los esfuerzos, se puede establecer una ecuación de onda para dicha cantidad, como se muestra a continuación. A partir de esto es posible determinar la velocidad de propagación de la perturbación, la cual es producto del acoplamiento de las propiedades mecánicas y eléctricas del medio (efecto electroacústico). El modelo más simple para este efecto puede establecerse considerando las ecs. (2.13) y (2.14).

Definiendo la función de autocorrelación para las fluctuaciones del tensor de los esfuerzos como,

$$\Phi_Q = \langle \delta Q_{ij}(t, k) \delta Q_{ij}(0, k) \rangle, \quad (\text{B.1})$$

y la función de correlación polarización-esfuerzos como,

$$\Phi_i = \langle \delta P_j(t, k) \delta Q_{ij}(0, k) \rangle, \quad (\text{B.2})$$

la evolución de Φ_Q está dada por una ecuación de onda:

$$\tau_1 \frac{\partial^2 \Phi_Q}{\partial t^2} + \left(\frac{\tau_1}{\tau_D} + 1 \right) \frac{\partial \Phi_Q}{\partial t} + \frac{1}{\tau_D} \Phi_Q = D_0 \nabla^2 \Phi_Q. \quad (\text{B.3})$$

La propagación de la perturbación está garantizada por la aparición de la segunda derivada temporal de la función de autocorrelación de esfuerzos y por el Laplaciano de la misma cantidad. Por lo tanto, el cuadrado de la velocidad de la perturbación está dado por el coeficiente del operador Laplaciano dividido por τ_1 ,

$$v_s^2 = \frac{D_0}{\tau_1}. \quad (\text{B.4})$$

Apéndice C

Coeficiente de Difusión de Polarización

Se requiere identificar en la expresión de la susceptibilidad eléctrica, ec. (2.13), los parámetros que corresponden a coeficientes de difusión.

Con este fin se considera la ecuación de difusión de la concentración C , para tener un punto de referencia para la comparación [51],

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (\text{C.1})$$

se obtiene ahora la transformada de Fourier de la expresión anterior, así

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 - \frac{\tilde{D}k^2}{i\omega}},$$

y considerando

$$\tau = \frac{1}{\tilde{D}k^2}, \quad (\text{C.2})$$

se llega a

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (\text{C.3})$$

De aquí se aprecia que el coeficiente de difusión es el correspondiente al término en k^2 de la expresión transformada.

Ahora bien, para obtener la ecuación de difusión en el sistema bajo estudio, se considera la solución estacionaria de la ec. (2.12), (con $\gamma_1 = \delta_3$), a un tiempo tal que $\frac{d}{dt}\mathbf{Q} = 0$,

$$\mathbf{Q} = \gamma_1 \nabla \vec{P}.$$

Entonces

$$\nabla \cdot \mathbf{Q} = \gamma_1 \nabla^2 \vec{P}$$

y se sustituye en la ec. (2.13), así

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} \vec{P} + \frac{\alpha_0}{\tau_0} \gamma_1 \nabla^2 \vec{P} + \frac{\gamma_0}{\tau_0} \nabla \phi.$$

Esta expresión se compara con la ecuación de difusión (ec. (C.1)), identificándose a la expresión

$$D = \frac{\alpha_0 \gamma_1}{\tau_0},$$

como un coeficiente de difusión, por lo que es posible considerar una difusión de la polarización \vec{P} .

De esta forma se observa que las cantidades que aparecen en las ecs. (2.13) y (3.3) son tiempos de relajación y coeficientes de difusión. Dichos parámetros son cantidades desconocidas dentro del modelo.

Bibliografía

- [1] M. Mierzwa, G. Floudas, J. Dorgan, D. Knauss, J. Wegner, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 296 (2002).
- [2] A. Eilmes, R. W. Munn, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, A. Gora, *J. Chem. Phys.* **119**, 11458 (2003).
- [3] T. Blochowicz, C. Gainaru, P. Medick, C. Tschirwitz, E. A. Rössler, *J. Chem. Phys.* **124**, 134503 (2006).
- [4] J. Mijovic, Y. Han, M. Sun, S. Pejanovic, *Macromolecules* **36**, 4589 (2003).
- [5] R. Díaz-Calleja, V. Compañ, E. Riande, *Physica B* **349**, 37, (2004).
- [6] D. Richter, M. Monkenbush, L. Willner, A. Arbe, J. Colmenero, B. Farago, *Europhys. Lett.* **66**, 239 (2004).
- [7] H. Kriegs, J. Gapinski, G. Meier, M. Paluch, S. Pawlus, A. Patkowski *J. Chem. Phys.***124**, 104901 (2006).
- [8] E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.* **124**, 164511 (2006).
- [9] O. S. Jenkins, K. L. C. Hunt, *Theochem-J. Mol. Struct.* **633**, 145 (2003).
- [10] J. L. Déjardin, J. Jadzyn, *J. Chem. Phys.* **123**, 174502 (2005).
- [11] A. Barbieri, E. Campani, S. Capaccioli, D. Leporini, *J. Chem. Phys.* **120**, 437 (2004).

- [12] U. Buchenau, M. Ohl, A. Wischnewski, *J. Chem. Phys.* **124**, 094505 (2006).
- [13] R. Díaz-Calleja, E. Riande, *Mat. Sci. Eng. A-Struct* **370**, 21 (2004).
- [14] W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, Yu. P. Kalmykov, J. T. Waldron, *Physica A* **213**, 551 (1995).
- [15] W. T. Coffey, Yu P. Kalmykov, B. Ouari, S. V. Titov, *Physica A* **368**, 362 (2006).
- [16] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [17] W. T. Coffey, Yu P. Kalmykov, S. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **116**, 6422 (2002).
- [18] Ya E. Ryabov, Y. Feldman, *Physica A* **314**, 370 (2002).
- [19] P. Madden, D. Kivelson, *Adv. Chem. Phys.* **56**, 467 (1984).
- [20] L. F. del Castillo, R. Díaz-Calleja, *Physica A* **268**, 469 (1999).
- [21] L. Onsager, L. K. Runnels, *J. Chem. Phys.* **50**, 1089 (1969).
- [22] J. Hubbard, L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **67**, 4850 (1977).
- [23] J. B. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **68**, 1649 (1978).
- [24] B. U. Felderhof, *Mol. Phys.* **48** (1983) 1003; *ibid* **49**, 449 (1983).
- [25] H. J. Kroh, B. U. Felderhof, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **66**, 1 (1987).
- [26] J. B. Hubbard, R. F. Kayser, P. J. Stiles, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 399 (1983).
- [27] G. van der Zwan, J.T. Hynes, *Physica A* **121**, 227 (1983).
- [28] P. J. Stiles, J. B. Hubbard, *Chem. Phys.* **84**, 431 (1984).
- [29] J. B. Hubbard, P.J. Stiles, *Chem. Phys. Letters* **114**, 121 (1985).
- [30] P. J. Stiles, J. B. Hubbard, *Chem. Phys.* **94**, 7 (1985).
- [31] J. B. Hubbard, P.J. Stiles, *J. Chem. Phys.* **84**, 6955 (1986).

- [32] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquids Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1974).
- [33] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids* Vol. 2 (Wiley-Interscience, New York, 1987).
- [34] J. Casas-Vázquez, M. Criado-Sancho, D. Jou, *Physica A* **311**, 353 (2002).
- [35] L. F. del Castillo, S. I. Hernández, A. García-Zavala, R. Díaz-Calleja, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 677 (1998).
- [36] V. S. Volkov, A. I. Leonov, *J. Chem. Phys.* **104**, 5922 (1996).
- [37] W. H. Stockmayer, *Pure Appl. Chem.* **15**, 539 (1967).
- [38] Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaka, *J. Chem. Phys.* **89**, 7585 (1988).
- [39] S. Mashimo, S. Yagihara, A. Chiba, *Macromolecules* **17**, 630 (1984).
- [40] K. Adachi, T. Kotaka, *Polym. J.* **18**, 315 (1986).
- [41] K. Adachi, K. Ohta, T. Kotaka, *Polym. J.* **18**, 371 (1986).
- [42] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc., New York (1945).
- [43] L. A. Dávalos-Orozco, L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* **96**, 9102 (1992).
- [44] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3d. Ed. Wiley, New York (1998).
- [45] J.R. Reitz, F.J. Milford, R.W. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Ed. Fondo Educativo Interamericano (1984).
- [46] A. Schönhal, F. Kremer, E. Sclosser, *Phys Rev. Lett.* **67**, 999 (1991).
- [47] S. I. Hernández, *Efecto de la relajación de esfuerzos sobre la relajación dieléctrica en materiales poliméricos*, Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM (1998).
- [48] K. Adachi and T. Kotaka, *Prog. Polym.Sci.* **18**, 585 (1993).

- [49] R. D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* **38**, 205 (1966).
- [50] J. P. Boon, S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, Dover, New York (1991).
- [51] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc., (1962).
- [52] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics I, Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer (1985).
- [53] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [54] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965); *ibid* **34**, 399 (1965).
- [55] T. W. Nee, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **52**, 6353 (1970).
- [56] D. Kivelson, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **30**, 1749 (1975).
- [57] G. Williams, J. Fournier, *J. Chem. Phys.* **104**, 5690 (1996).
- [58] R. Díaz-Calleja, M. J. Sanchis, L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* **109**, 9057 (1998).
- [59] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York (1991).
- [60] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [61] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965).
- [62] L. F. del Castillo, R. Díaz-Calleja, A. García-Bernabé, M. J. Sanchis, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 288 (2002).
- [63] J. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*, Academic Press, New York (1980).
- [64] G. Williams, *Chem. Rev.* **72**, 55 (1972).
- [65] G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 89 (1978).
- [66] R. Díaz-Calleja, A. García-Bernabé, M. J. Sanchis, L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* **113**, 11258 (2000).
- [67] R. Lobo, J. E. Robinson, S. Rodríguez, *J. Chem. Phys.* **59**, 5992 (1973).

- [68] S. I. Hernández, L. F. del Castillo, *Physica A* **377**, 531 (2007).
- [69] T. Dedeurwaerdere, J. Casas-Vázquez, D. Jou, G. Lebon, *Phys. Rev. E* **53**, 498 (1996).
- [70] D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, Sec. Ed., Springer, Berlin (1996).
- [71] D. Reguera, J. M. Rubí, J. M. G. Vilar, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21502 (2005).
- [72] L. F. del Castillo, A. Estrada-Flores, *Physica A* **209**, 131 (2001).
- [73] I. Santamaría-Holek, D. Reguera, J. M. Rubí, *Phys. Rev. E* **63**, 051106 (2001).
- [74] L. A. Dávalos, L. F. del Castillo, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp. 2375-2396, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (2002).
- [75] P. J. Stiles, J. B. Hubbard, *Chem. Phys.* **84**, 431 (1984).
- [76] I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, M. V. Tokarchuk, *Cond. Matter Physics* **1**, 179 (1998).
- [77] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca (1979).
- [78] E. J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, Ed. Verlag (1992).
- [79] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press-Oxford (1986).
- [80] K. Binder, *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press (1995).
- [81] P. G. de Gennes, *Introduction to Polymer Dynamics*, Cambridge University Press (1990).
- [82] C. A. Angell, C. T. Moynihan, M. Hemmati, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 319 (2000).

- [83] S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni, *J. Polym. Sci. Part B* **29**, 921 (1991).
- [84] D. Ferri, L. Castellani, *Macromolecules* **34**, 3973 (2001).
- [85] Bo Jakobsen, K. Niss, N. B. Olsen, *J. Chem. Phys.* **123**, 234511 (2005).
- [86] U. Buchenau, arXiv:0704.1356v1 [cond-mat.dis-nn]
- [87] D. Boese, F. Kremer, *Macromolecules* **23**, 829 (1990).
- [88] E. W. Fischer, *Physica A* **201**, 183 (1993).
- [89] G. Floudas, T. Pakula, E. W. Fischer, *Macromolecules* **27**, 917 (1994).
- [90] S. Sills, T. Gray, R. M. Overney, *J. Chem. Phys.* **123**, 134902 (2005).
- [91] B. J. Berne, *Physical Chemistry, An Advanced Treatise VIII B*, Ed. H. Eyring, W. Jost, D. Henderson, Academic, New York (1971).
- [92] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley, New York (1980).
- [93] R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids* (Wiley-Interscience, New York, 1987).
- [94] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci. Part C* **14**, 99 (1966).
- [95] L. F. del Castillo, L. A. Dávalos, *J. Chem. Phys.* **93** 5147 (1990).
- [96] L. A. Dávalos, L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* **96** 9102 (1992).
- [97] L. S. García-Colín, M. López de Haro, R. F. Rodríguez, J. Casas-Vázquez, D. Jou, *J. Stat. Phys.* **37**, 465 (1984).
- [98] R. F. Rodríguez, L. S. García-Colín, L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* **86**, 4208 (1987).
- [99] R. F. Rodríguez, M. López de Haro, O. Manero, *Rheol. Acta* **27**, 217 (1988).
- [100] R. F. Rodríguez, M. López de Haro, *J. Non-Equil. Thermody.* **14**, 37 (1989).