

TIEMPO DE RELAJACION EN LOS DIELECTRICOS POLARES

POR

ANTONIO Y DEMETRIO ESPURZ

Departamento de Física

RESUMEN

En este artículo se da una introducción de las teorías básicas de la "relajación dieléctrica", necesarias para la interpretación de la dependencia de la estructura molecular con el tiempo de respuesta, al estimularse un dieléctrico con un campo eléctrico exterior. Exponiéndose la teoría de Debye y la modificación de Cole y Cole en la representación de la "permitividad compleja".

El concepto de "relajación" se define en Física, como la demora a la respuesta que presenta un sistema al variar la acción exterior estimulante. Así, la relajación dieléctrica tiene lugar en aquellas sustancias con conductividades eléctricas muy bajas, que al estimularse con un campo eléctrico exterior dan como respuesta una polarización, existiendo entre la acción y la respuesta (campo eléctrico y polarización) una demora que implica una degradación irreversible en forma de calor de la "energía libre del dieléctrico".

Al ser sometido un dieléctrico a un campo eléctrico alternativo existen dos posibilidades en la manera de comportarse, que dependerán de la frecuencia del campo, de la temperatura y de la naturaleza interna del dieléctrico.

a) Si no hay diferencia de fase entre los vectores desplazamiento eléctrico \mathbf{D} y campo eléctrico \mathbf{E} , entonces la polarización \mathbf{P} estará en fase con el campo eléctrico alternativo, lo cual se cumple hasta un valor crítico de la frecuencia de éste.

Adoptando el sistema de unidades (C.G.S.E.) por resultar más cómodo en la nomenclatura de símbolos, tendremos la relación:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad ; \quad \epsilon = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} \quad (1)$$

Siendo ϵ la "constante dieléctrica" o "permitividad estática", que caracteriza al dieléctrico, que tendrá el mismo valor que cuando se aplica al dieléctrico un campo eléctrico estático \mathbf{E} .

b) En otros casos, existe una diferencia de fase entre los vectores \mathbf{D} y \mathbf{E} , no siendo válida la relación anterior $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$.

Desde el punto de vista experimental, el dieléctrico estará situado entre las armaduras de un condensador sobre las que actuará una tensión alternativa: $V = V_0 \cos \omega t$. Cargándose ellas alternativamente para dejar paso a la corriente: $I = I_0 \cos (\omega t + \varphi)$.

Para estas dos posibilidades, existe una diferencia importante en el primer caso, al no haber absorción de energía por el dieléctrico, mientras que en el segundo caso se producirá en él una disipación de energía. Conocida con la denominación de "pérdida dieléctrica".

Si el dieléctrico no tuviera pérdidas, o sea en el primer caso, entonces es bien sabido, que la corriente I estaría avanzada en cuadratura sobre la tensión V ($\varphi = \pi/2$). Lo que corresponde a dos vectores rectangulares en la representación de Fresnel. Figura 1.

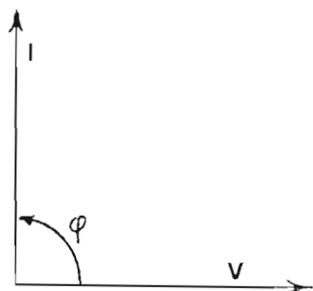


Fig. 1

Pero si el dieléctrico tiene pérdidas, que equivale a una absorción de energía, se traducirá por una disminución en la diferencia de fase ($\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta$) entre los dos vectores. A este ángulo δ que pone de manifiesto la separación con respecto al dieléctrico perfecto, se le llama "ángulo de pérdida" del dieléctrico.

Para calcular la disipación de energía, consideremos el dieléctrico entre las armaduras de un condensador plano, donde aplicando una tensión alternativa sobre ellas, se obtendrá el campo eléctrico alternativo: $E = E_0 \cos \omega t$. Y el desplazamiento dieléctrico: $D = D_0 \cos(\omega t - \delta)$.

De aquí, la energía disipada en cada cm^3 del dieléctrico por segundo será:

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T E i \, dt \quad (2)$$

Siendo el periodo: $T = \frac{2\pi}{\omega}$ y la densidad de corriente: $i = \frac{1}{4\pi} \frac{dD}{dt}$

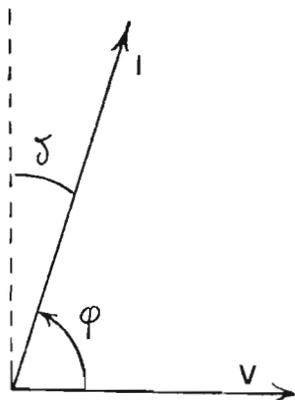
Sustituyendo en la fórmula anterior, resulta:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{E_0 D_0 \omega}{4\pi T} \int_0^T \cos \omega t \cdot \text{sen}(\omega t - \delta) dt = -\frac{E_0 D_0 \omega}{8\pi T} \int_0^T [\text{sen}(2\omega t - \delta) - \text{sen} \delta] dt = \\ &= \frac{E_0 D_0 \omega}{8\pi T} \int_0^T \text{sen} \delta \cdot dt = \frac{E_0 D_0 \omega}{8\pi} \text{sen} \delta \end{aligned}$$

Puesto que la integral $\int_0^T \text{sen}(2\omega t - \delta) dt = 0$

Se deduce de esta fórmula de la energía disipada en el dieléctrico por unidad de volumen y por segundo, que el ángulo de pérdida es independiente de la geometría del condensador.

$$\text{sen } \delta = \frac{8\pi W}{E_0 D_0 \omega} \quad (3)$$



Por otra parte, como los campos eléctricos alternativos van asociados con las ondas electromagnéticas. Esta teoría de las pérdidas dieléctricas estará íntimamente relacionada con la teoría de la absorción de este tipo de ondas, incluida la luz, por los dieléctricos.

Si ahora representamos los vectores \mathbf{E} y \mathbf{D} en forma compleja, pasaremos a los escalares correspondientes:

$$E^* = E_0 e^{i\omega t}; \quad D^* = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

Quedando definida la permitividad compleja:

$$\epsilon^* = \frac{D^*}{E^*} = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{E_0} (\cos\delta - i\text{sen}\delta) = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4)$$

Siendo: $\epsilon' = \frac{D_0}{E_0} \cos\delta$ y $\epsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \text{sen}\delta$ (5)

Se obtienen las relaciones:

“módulo de la permitividad compleja” $|\epsilon| = \frac{D_0}{E_0} = \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}$
 “tangente del ángulo de pérdida” $\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ (6)

Combinando las ecuaciones (3) y (5), obtendremos para la energía disipada en el dieléctrico por cm^3 y por segundo, la expresión:

$$W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \epsilon''; \quad W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} |\epsilon| \text{sen}\delta \quad (7)$$

Que nos dice que la energía disipada en el dieléctrico es proporcional a ϵ'' . Por cuyo motivo, a la magnitud ϵ'' se le llama “factor de pérdida”. Como también, resulta proporcional a $\text{sen}\delta$, llamado “factor de potencia”.

ECUACIONES DE DEBYE

Quando los dieléctricos polares quedan sometidos a campos eléctricos alternativos de frecuencias altas (10^6 a 10^{13} seg^{-1}) sin llegar a las frecuencias ópticas, sabemos que habrá una diferencia de fase entre los vectores \mathbf{D} y \mathbf{E} , que se mantendrá entre los vectores polarización \mathbf{P} y campo eléctrico \mathbf{E} . Siendo este fenómeno debido a que los dipolos presentan una inercia en su orientación estadística, al no poder seguir instantáneamente las variaciones del campo eléctrico, produciéndose el efecto de "relajación", caracterizado por el "tiempo de relajación" τ

Para el desarrollo de esta teoría de DEBYE, consideraremos los dos casos siguientes:

1.º Tomando como punto de partida el comportamiento de un dieléctrico constituido por moléculas polares. Al someterlo a un campo eléctrico constante (estático) \mathbf{E} , tendremos que la polarización de distorsión P_1 aparecerá repentinamente, puesto que es debida a los desplazamientos electrónicos dentro de la molécula, conservando su valor, cualquiera que sea la frecuencia del campo eléctrico excitador. Por este motivo, en las moléculas polares la polarización de distorsión se refiere comúnmente a las frecuencias ópticas, al quedar anulada la polarización de orientación debida a los dipolos, para frecuencias que tienden a valores infinito.

La otra componente de la polarización eléctrica P , es la polarización de orientación P_2 , debida como ya dijimos, a la orientación estadística de los dipolos bajo la acción del campo eléctrico. Fenómeno que se produce al aplicar un campo eléctrico alternativo de frecuencia baja.

Representando la polarización P en función del tiempo t , el dieléctrico adquirirá primeramente de un modo instantáneo la polarización de distorsión P_1 (o también P_∞). Creciendo a continuación la polarización P con el tiempo, dependiendo de la inercia de la polarización de orientación de los dipolos permanentes bajo la acción del campo eléctrico. Así, la polarización total P tiende asintóticamente a un valor límite P_0 .

Las notaciones P_∞ y P_0 significan, por una parte que P_∞ es el valor límite obtenido con un campo alternativo de frecuencia muy alta (por ejemplo, infrarrojo lejano); mientras que P_0 será el valor límite obtenido con un campo eléctrico estático constante, o sea de frecuencia nula.

El comportamiento del dieléctrico quedará así representado gráficamente por una curva característica, válida para todas las frecuencias del campo eléctrico.

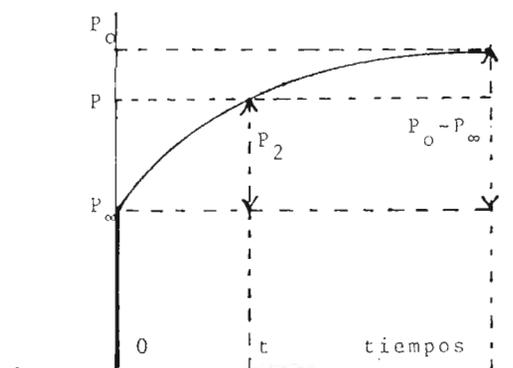


Fig. 3

Al cabo del tiempo t después de aplicar el campo eléctrico E sobre el dieléctrico, la polarización total alcanzará el valor:

$$P = P_{\infty} + P_2$$

Experimentando la polarización de orientación P_2 el fenómeno de la relajación, expresado por la ecuación:

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_0 - P_{\infty} - P_2) \quad (8)$$

Siendo τ una constante, llamada "tiempo de relajación". Integrando esta ecuación y teniendo en cuenta que $P_2 = 0$ para $t = 0$. Tendremos:

$$\ln (P_0 - P_{\infty} - P_2) = -\frac{t}{\tau} + C \quad ; \quad C = \ln (P_0 - P_{\infty})$$

$$P_2 = (P_0 - P_{\infty}) \cdot (1 - e^{-t/\tau})$$

Que indica que la polarización de orientación P_2 se aproxima al equilibrio siguiendo una ley exponencial.

Procediendo ahora inversamente, es decir, una vez establecida la polarización total P de equilibrio bajo la acción de un campo eléctrico estático E . Al suprimirlo, en el instante $t = 0$, la polarización de distorsión P_{∞} se anulará inmediatamente, resultando:

$$\frac{dP_2}{dt} = -\frac{P_2}{\tau} \quad ; \quad \ln P_2 = C - \frac{t}{\tau}$$

Puesto que $P_2 = P_0 - P_{\infty}$ para $t = 0$; $C = \ln (P_0 - P_{\infty})$. Resulta

$$P_2 = (P_0 - P_{\infty}) \cdot e^{-t/\tau} \quad (9)$$

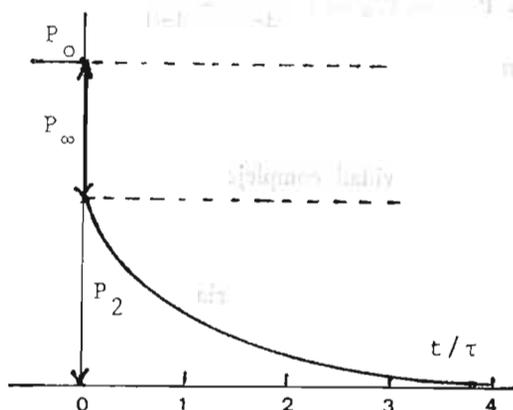


Fig. 4

Aquí, la polarización de orientación P_2 disminuirá exponencialmente con el tiempo deduciéndose que el tiempo de relajación τ será el tiempo necesario a partir del anulamiento del campo eléctrico E , para que la polarización inicial P disminuya $1/e$ veces.

2.º Consideremos ahora el caso, en que se aplica sobre el dieléctrico un campo eléctrico alternativo de frecuencia ν y pulsación $\omega = 2\pi\nu$. Empleando la notación compleja, quedará representado por $E^* = E_0 e^{i\omega t}$ y el desplazamiento dieléctrico por $D^* = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}$

Las polarizaciones estática P_0 y óptica P_∞ , vendrán dadas en el sistema de unidades (C. G. S. E.) por

$$P_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E \quad ; \quad P_\infty = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E$$

La ecuación (8) quedará en la forma:

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{\tau} \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} - P_2^* \right] \quad (10)$$

La solución de esta ecuación diferencial será del tipo:

$$P_2^* = A e^{i\omega t}$$

En que A se hallará sustituyendo esta solución en la ecuación diferencial (10).

$$A = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi(1 + i\omega\tau)} E_0$$

$$\text{Quedando} \quad P_2^* = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi(1 + i\omega\tau)} E^*$$

Entonces, la polarización total quedará expresada en forma compleja por

$$P^* = P_\infty^* + P_2^* = \left[\frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi(1 + i\omega\tau)} \right] E^*$$

El desplazamiento dieléctrico vendrá dado por

$$D^* = E^* + 4\pi P^* = \left[\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right] E^*$$

Resultando la permitividad compleja:

$$\epsilon^* = \frac{D^*}{E^*} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} (1 - i\omega\tau) = \epsilon' - i\epsilon''$$

Separando las partes real e imaginaria, tendremos:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (11) \quad \text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty + \omega^2\tau^2}$$

Estas son las ecuaciones de DEBYE, fundamentales para el estudio de la absorción de energía por un dieléctrico polar.

Teniendo en cuenta, que para las frecuencias ópticas (hasta el infrarrojo lejano) la permitividad ϵ_0 será igual al cuadrado del índice de refracción: $\epsilon_0 = n^2$; las ecuaciones de DEBYE podrán también escribirse así:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= n^2 + \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{\epsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \end{aligned} \quad (12) \quad \text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - n^2) \omega \tau}{\epsilon_0 + n^2 \omega^2 \tau^2}$$

Dando a estas ecuaciones la forma:

$$\frac{\epsilon' - n^2}{\epsilon_0 - n^2} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad ; \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - n^2} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Al hacer una representación gráfica, tomando los primeros miembros como ordenadas y como abscisas $\log \omega \tau$, se obtienen las curvas simétricas siguientes:

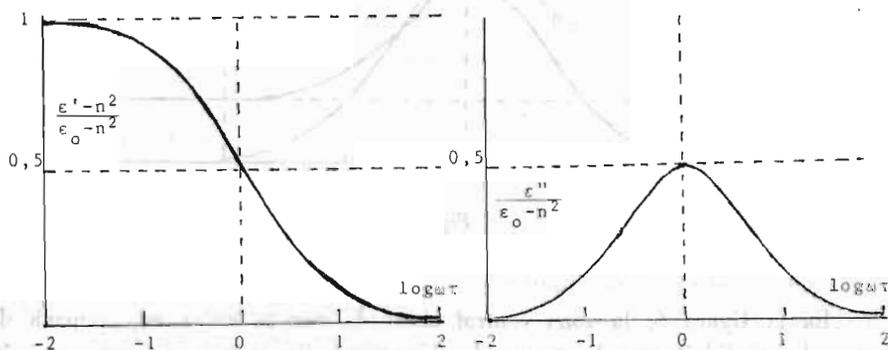


Fig 5

Teniendo en cuenta la ecuación (7) que dice, que la energía eléctrica W disipada en el dieléctrico por cm^2 y por segundo, es proporcional al "factor de pérdida" ϵ'' . Tendremos que el valor máximo de la absorción de energía por el dieléctrico, se obtendrá de la derivada $d\epsilon''/d\omega = 0$ en las ecuaciones (11) o (12), que conduce a la expresión $1 + \omega^2 \tau^2 - 2 \omega^2 \tau^2 = 1 - \omega^2 \tau^2 = 0$, dando la igualdad $\omega_m \tau = 1$ para la pulsación del campo eléctrico $\omega_m = 1/\tau$, que corresponde a la llamada "frecuencia crítica" $\nu_c = \omega_m / 2\pi = 1/2\pi\tau$.

Obteniéndose de la ecuación (12) el valor máximo del "factor de pérdida":

$$\epsilon''_m = \frac{\epsilon_0 - n^2}{2} \quad (13)$$

Como también, para esta "frecuencia crítica" el punto medio de simetría de la parte real ϵ' de la permitividad compleja, alcanzará el valor:

$$\epsilon'_m = \frac{\epsilon_0 + n^2}{2} \quad (14)$$

Poniendo las partes real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad compleja en función de la pulsación del campo eléctrico. Tomando en la representación gráfica $\log(\omega\tau)$ como abscisas, para lograr la simetría, resultará la figura 6.

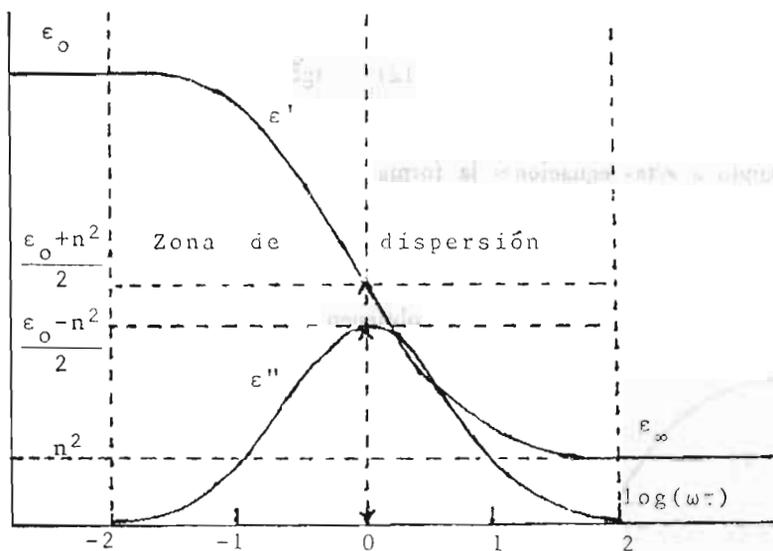


Fig 6

En la figura 6, la zona central abarcada por la curva en campana del "factor de pérdida" será la "zona de dispersión dieléctrica", mientras que las zonas de la izquierda y de la derecha, serán la "zona estática" y la "zona óptica", respectivamente.

Como es evidente, en esta teoría de DEBYE figura un solo valor del tiempo de relajación τ , lo cual se cumple para determinados dieléctricos, en los que los valores medidos experimentalmente de ϵ_0 , n^2 y ω_m deberán de satisfacer a los valores teóricos de las partes real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad compleja de acuerdo con las curvas experimentales que se obtengan del modo indicado.

Sin embargo, gran número de dieléctricos se apartan de esta teoría al no ser posible representarlos con un solo tiempo de relajación.

Los resultados experimentales suelen representarse gráficamente, tomando los valores de ϵ' y ϵ'' en función de $\log(\omega)$, dentro de la zona de dispersión, lo cual supone el conocimiento previo de los valores de ϵ_0 , n^2 y τ .

Por ejemplo, para $\epsilon_0 = 8$; $n^2 = 2$ y $\tau = 10^{-10}$ seg, tendremos para un dieléctrico que siga la teoría de DEBYE la figura 7.

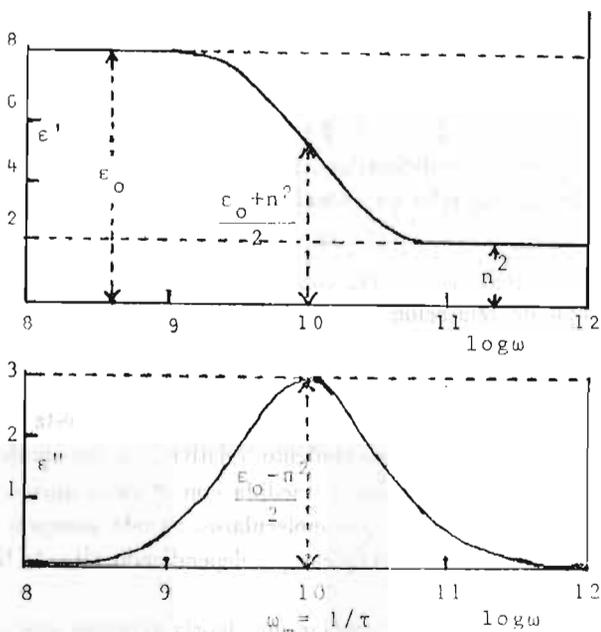


Fig. 7

Cuando se trata de líquidos polares, el tiempo de relajación τ queda relacionado con la viscosidad η , la densidad ρ , y la temperatura T

Suponiendo que la molécula polar tiene la forma de una esfera, de radio a , moviéndose en un líquido viscoso de coeficiente de viscosidad η , DEBYE, basándose en la teoría de STOKES, obtiene para el tiempo de relajación la expresión:

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{kT} = \frac{3 \eta v}{kT} = \frac{3 \eta V}{RT} \quad (15)$$

Siendo v el volumen de la molécula esférica y V el volumen molar a la temperatura T ; dado por la relación:

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{\tau RT}{3\eta} \quad (16)$$

Sin embargo, los valores del volumen molar V obtenidos a partir del peso molecular M y de la densidad ρ del líquido, generalmente no están de acuerdo con los que se obtienen con la fórmula (16), que introduce los valores del tiempo de relajación y de la viscosidad a la misma temperatura. Lo cual sugiere que, los valores macroscópicos del tiempo de relajación y de la viscosidad, habrán de sustituirse por sus valores microscópicos.

De las ecuaciones de DEBYE, el tiempo macroscópico de relajación τ obtenido del valor recíproco de la pulsación ω_m en que el factor de pérdida ϵ'' alcanza el valor máximo en la gráfica, queda relacionado con el tiempo de relajación molecular τ_μ por la expresión:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m} = \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \tau_\mu \quad (17)$$

Donde el factor $\epsilon_0 + 2/\epsilon_\infty + 2$ puede alcanzar un valor apreciable para aquellos líquidos de constante dieléctrica alta, pero siendo muy próxima a uno en las disoluciones diluidas. La relación obtenida por POWLES y GLARUM:

$$\tau = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \tau_\mu \quad (18)$$

indica que el tiempo de relajación macroscópico no puede exceder del tiempo de relajación molecular, a lo más en 1,5 veces. Lo cual ha sido comprobado experimentalmente.

Por lo que respecta a la viscosidad microscópica η' ésta corresponde al frotamiento de cada dipolo en su movimiento relativo con las moléculas vecinas, mientras que la viscosidad macroscópica (medida con el viscosímetro) corresponde al frotamiento mecánico entre las capas moleculares. Siendo siempre, la viscosidad macroscópica η mayor que la microscópica η' , dependiendo ello de la forma y dimensiones de las moléculas.

No se ha llegado todavía a formular una teoría rigurosa que pueda relacionar el tiempo de relajación con la viscosidad microscópica, aunque se le suelen asignar valores de acuerdo con la fórmula de DEBYE:

$$\tau_\mu = \frac{3 \eta' v}{kT} = \frac{3 \eta' V}{RT} \quad (19)$$

Otra fórmula empleada para los polímeros es la siguiente:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m} = \frac{3 \pi a^2 b \eta'}{kT} n \quad (20)$$

Siendo n el grado de polimerización, a y b las dimensiones del monómero.

En los polímeros, la viscosidad microscópica η' es muy inferior a la macroscópica η , lo que explica que a pesar de los valores altos de la viscosidad de estos líquidos, se encuentre su zona de dispersión en la región de las longitudes de onda corta.

REPRESENTACION DE LA PERMITIVIDAD EN EL PLANO COMPLEJO

El diagrama del "plano complejo" de ARGAND ha sido aplicado a la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ por COLE y COLE, el cual se obtiene trazando por puntos los valores de ϵ'' y ϵ' a la misma frecuencia del campo eléctrico.

Eliminando el parámetro $\omega\tau$ entre las dos ecuaciones de DEBYE:

$$\frac{\epsilon' - n^2}{\epsilon_0 - n^2} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad ; \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - n^2} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\frac{(\varepsilon' - n^2)^2 + \varepsilon''^2}{(\varepsilon_0 - n^2)^2} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} ; \quad (\varepsilon' - n^2)^2 + \varepsilon''^2 = (\varepsilon' - n^2) (\varepsilon_0 - n^2) - \varepsilon''^2 = (\varepsilon' - n^2) (\varepsilon' - \varepsilon_0) \quad (21)$$

Haciendo

$$\varepsilon' - n^2 = \varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2} + \frac{\varepsilon_0 - n^2}{2} ; \quad \varepsilon' - \varepsilon_0 = \varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2} - \frac{\varepsilon_0 - n^2}{2}$$

Se obtiene

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - n^2}{2} \right)^2 \quad (22)$$

Que es la ecuación de una circunferencia, cuyo centro estará situado en el eje de abscisas a la distancia $(\varepsilon_0 + n^2)/2$ del origen. Valiendo su radio $(\varepsilon_0 - n^2)/2$.

De las ecuaciones (12) resulta para $\omega = 0$; $\varepsilon' = \varepsilon_0$, $\varepsilon'' = 0$ y para $\omega = \infty$ resulta $\varepsilon' = n^2$, $\varepsilon'' = 0$. Para $\omega \tau = 1$, tendremos para la abscisa $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2}$ el valor máximo de la ordenada $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{2}$. Con estos valores se podrá trazar la semicircunferencia del diagrama de COLE y COLE.

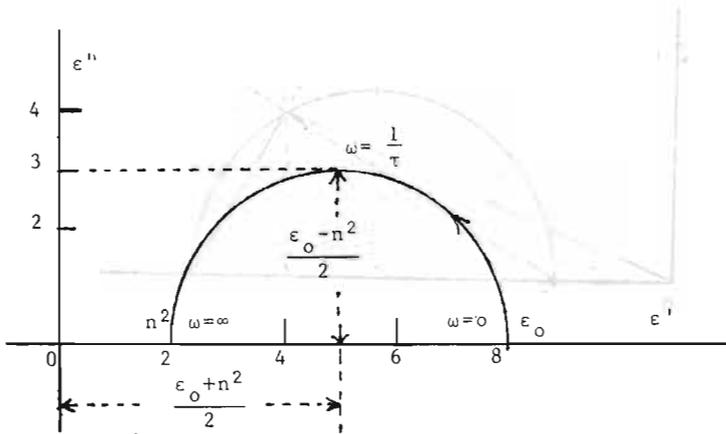


Fig 8

Esta representación gráfica presenta como propiedad interesante, que la semicircunferencia de COLE y COLE queda definida a partir de los valores de ε_0 y n^2 , siendo independiente del valor del tiempo de relajación τ que figura en las ecuaciones (12).

Por otra parte, también estas ecuaciones (12) podrán escribirse así:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{\varepsilon''}{\omega \tau} + n^2 & n^2 &= \varepsilon_0 - \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{\omega \tau} \varepsilon'' \\ \varepsilon' &= -\omega \tau \varepsilon'' + \varepsilon_0 \end{aligned}$$

Resultando las ecuaciones:

$$(15) \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon' - n^2} = \tau\omega \quad ; \quad \frac{\epsilon_0 - \epsilon'}{\epsilon''} = \tau\omega \quad (23)$$

De donde, el tiempo de relajación τ vendrá dado por la pendiente de la recta en función de ω , trazada desde el origen a un punto dado por los valores de los primeros miembros, deducidos de la semicircunferencia para un valor conocido de ω .

Cuando un dieléctrico presenta un sólo tiempo de relajación τ , entonces debe de satisfacer a las ecuaciones de DEBYE, resultando una semicircunferencia en la representación gráfica de COLE y COLE. Un punto dado P de la semicircunferencia, corresponderá a una determinada pulsación ω , coincidiendo el vértice del semicírculo con la pulsación $\omega = 1/\tau$.

Con esta representación, el arco de circunferencia queda caracterizado por los valores de ϵ_0 y n^2 del dieléctrico para un sólo tiempo de relajación τ , siendo independiente de ω .

Un punto P de la semicircunferencia define a los dos vectores u y v , trazados desde los puntos de corte n^2 y ϵ_0 con el eje ϵ' .

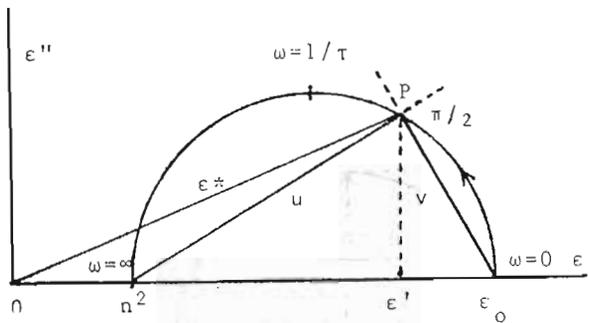


Fig. 9

Siendo

$$u - v = \epsilon_0 - n^2$$

$$u = \epsilon' - n^2 + i\epsilon'' \quad ; \quad v = \epsilon' - \epsilon_0 + i\epsilon''$$

Aplicando las ecuaciones (23) resulta:

$$u = \frac{\epsilon''}{\tau\omega} + i\epsilon'' \quad ; \quad v = -\omega\tau\epsilon'' + i\epsilon''$$

$$v = u(i\omega\tau) \quad (24)$$

Los dos vectores u y v serán perpendiculares entre sí, puesto que la multiplicación por i , significa la rotación $\pi/2$ en el plano complejo.

Recordando la ecuación de DEBYE para la permitividad compleja:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Al ir a la representación gráfica de COLE y COLE, se observa experimentalmente que, gran número de dieléctricos no dan semicircunferencias, sino más bien arcos de círculo, caracterizados por un parámetro β , y con el centro por debajo del eje de abscisas ϵ' .

Manteniendo los vectores u y v , la permitividad compleja ϵ^* requiere la ecuación: $v = u(i\omega\tau_0)^{1-\beta}$ donde τ_0 es el tiempo de relajación, más probable, correspondiente a la pulsación en que $\epsilon'' = \epsilon''_m$ y β es un parámetro cuyo valor está comprendido entre 0 y 1.

Así, la ecuación de la permitividad compleja de DEBYE queda modificada de esta manera por la ecuación empírica de COLE y COLE:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\beta}} \quad (25)$$

En la que si $\beta = 0$, se reduce a la ecuación de DEBYE para la semicircunferencia, con un solo tiempo de relajación. Por el contrario, para $\beta = 1$ degenerará en una recta, y la distribución de los tiempos de relajación se extenderá indefinidamente.

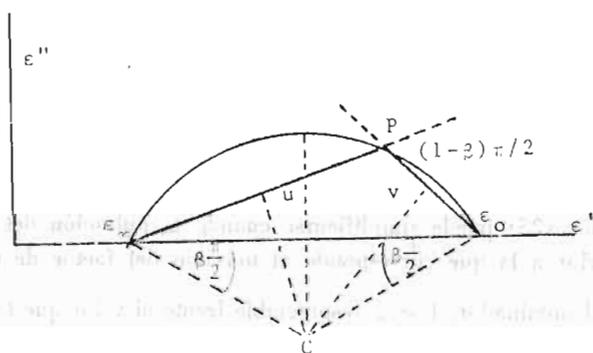


Fig 10

Para determinar el valor de β , se fijará primeramente el centro C de la circunferencia, trazando las mediatrices a las dos cuerdas. Midiendo el valor de $\operatorname{tg} \beta \frac{\pi}{2}$ sobre la gráfica se podrá calcular el valor de β .

El tiempo de relajación más probable τ_0 podrá calcularse con la relación:

$$\frac{v}{u} = (\omega\tau_0)^{1-\beta}$$

Donde los valores u y v serán las distancias indicadas en la figura 10, para el punto experimental P .

Si siguiendo razonamientos geométricos sencillos se deduce:

$$\frac{v}{u} = \left[\frac{(\epsilon_0 - \epsilon')^2 + \epsilon''^2}{(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon''^2} \right]^{1/2} \quad (26)$$

Siendo $\log \frac{v}{u} = (1-\beta) \log (\omega \tau_0) = (1-\beta) \log \omega + (1-\beta) \log \tau_0$ (27)

Es evidente que, tomando como ordenadas $\log \frac{v}{u}$ con los valores calculados con la ecuación (26) y como abscisas $\log \omega$, se tendrá una recta con pendiente $(1-\beta)$ y con ordenada en el origen $(1-\beta) \log \tau_0$.

Esta representación gráfica que conduce a una recta, confirmará experimentalmente si el dieléctrico se ajusta al recorrido del arco de círculo de COLE y COLE, permitiendo la identificación del valor del parámetro β y el cálculo del tiempo de relajación más probable τ_0 .

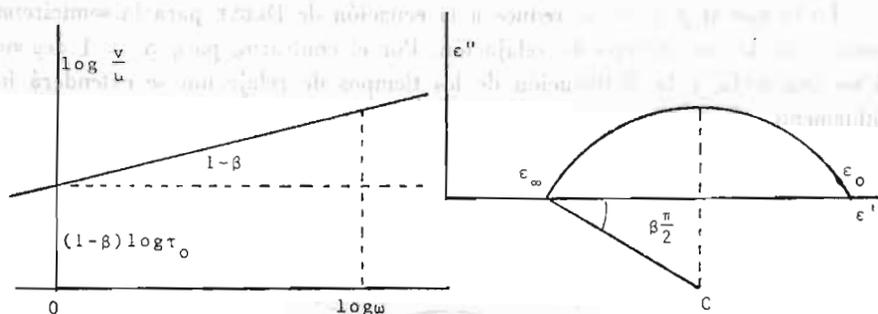


Fig. 11

La ecuación (25) puede simplificarse cuando la pulsación del campo es notablemente superior a la que corresponde al máximo del factor de pérdida ϵ''_m . Entonces, en el denominador, 1 será despreciable frente al valor que toma $(\omega \tau_0)^{1-\beta}$ quedando simplificada en la forma:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) (i\omega \tau_0)^{\beta-1} \quad (28)$$

Luego, como para las frecuencias altas, se puede poner $\epsilon^* - \epsilon_\infty = -ie''$ resultará que el factor de pérdida ϵ'' es proporcional a la potencia $\beta-1$ de la frecuencia:

$$\epsilon'' \sim \omega^{\beta-1} \quad (29)$$

Que es una ley aplicable a los dieléctricos de los condensadores industriales.

De la ecuación (25) que expresa la permitividad compleja, podemos separar las partes real e imaginaria, empleando la identidad:

$$i(1-\beta) \equiv e^{i(1-\beta)\frac{\pi}{2}}$$

$$\begin{aligned} \epsilon' - \epsilon_{\infty} &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) [(1 + \omega\tau_0)^{1-\beta} \operatorname{sen}\beta\pi/2]}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\beta} \operatorname{sen}\beta\pi/2 + (\omega\tau_0)^2 (1-\beta)} = \\ &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \left[1 - \frac{\operatorname{senh}(1-\beta)s}{\cosh(1-\beta)s + \cos\beta\pi/2} \right] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (\omega\tau_0)^{1-\beta} \cos\beta\pi/2}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\beta} \operatorname{sen}\beta\pi/2 + (\omega\tau_0)^2 (1-\beta)} = \\ &= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \frac{\cos\beta\pi/2}{\cosh(1-\beta)s + \operatorname{sen}\beta\pi/2} \end{aligned} \quad \text{Siendo } s = \ln(\omega\tau_0)$$

De esta última ecuación se puede deducir el valor máximo del factor de pérdida, haciendo $s = 0$ se tiene:

$$\epsilon''_m = \frac{1}{2} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \operatorname{tg}(1-\beta) \frac{\pi}{4}$$

Que pone en evidencia que el valor máximo del factor de pérdida de COLE y COLE es inferior al valor hallado por DEBYE $\frac{1}{2} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$

DISTRIBUCION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION

Para las moléculas que no son esféricas, los procesos de orientación por rotaciones alrededor de los diferentes ejes moleculares, darán lugar a tiempos de relajación diferentes.

La hipótesis más sencilla, será aquella en que la teoría de la distribución de las energías de activación siga la ley de las probabilidades de GAUSS. Para ello, consideremos que la energía de activación w varía entre los valores w_0 y $w_0 + v$; así tendremos que el tiempo de relajación variará entre:

$$\tau_0 < \tau < \tau_1 \quad \tau_0 = A e^{\frac{w_0}{kT}} \quad ; \quad \tau_1 = A e^{\frac{w_0 + v}{kT}}$$

$$\text{Representando por } S = \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad ; \quad F(S) = \frac{kT}{v} \text{ para } 0 < S < \frac{v}{kT}$$

Siendo τ_0 el tiempo de relajación más probable; $F(S)$ dará la probabilidad de hallar un tiempo de relajación τ , tal que $\ln \frac{\tau_0}{\tau}$ quede comprendido entre S y $S + dS$. Obteniéndose la fórmula:

$$F(S) = \frac{b}{\sqrt{n}} e^{-b^2 S^2} \quad (31)$$

Como puede observarse, esta fórmula de distribución de GAUSS no se presta a un cálculo sencillo, por cuyo motivo COLE y COLE han propuesto una fórmula empírica más asequible para el cálculo.

$$F(S)dS = \frac{1}{2n} \frac{\operatorname{sen} \beta \pi}{\cosh(1-\beta)S - \cos \beta \pi} \quad (32)$$

Esta ecuación relaciona el ángulo β con el ancho de la distribución del tiempo de relajación τ , teniendo una representación gráfica similar a la dada por la representación de probabilidades de GAUSS. Pudiendo lograrse la coincidencia de ambas curvas, tomando valores convenientes de b y de β .

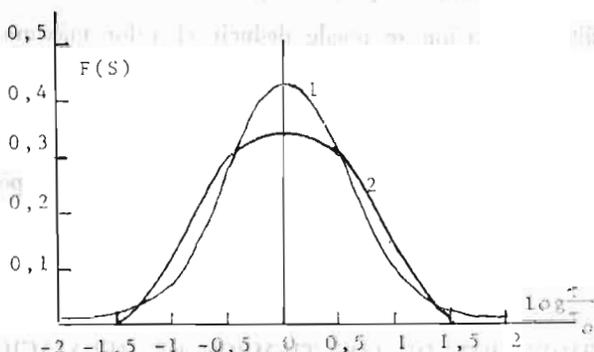


Fig. 12

Curvas de distribución de los tiempos de relajación $F(S)$ con $S = \ln \frac{\tau}{\tau_0}$.

Los calculados con la ecuación (32) de distribución de COLE y COLE, con $\beta = 0,23$, dan la curva 1. Y los calculados con la ecuación (31) de distribución de GAUSS con $b = 0,6$ dan la curva 2.

La función de distribución de COLE y COLE, no es la única que da una representación gráfica conveniente con un número pequeño de parámetros. Habiendo sido modificada por FUOSS y KIRWOOD, los cuales parten de la siguiente ecuación para el factor de pérdida:

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon''_m}{\cosh(ax)}$$

Siendo a una constante y $x = \log \frac{\omega}{\omega_m}$ en que tanto ϵ''_m como ω_m se refieren al centro de la distribución simétrica. La ecuación (33) da una recta con pendiente a , tomando $\cosh^{-1} \epsilon''_m / \epsilon''$ en función de $\log \omega$. La función de FUOSS y KIRWOOD corresponde a una función de distribución logarítmica dada por

$$F(x) = \frac{a}{\pi} \frac{\cos a\pi/2 \cdot \cosh(ax)}{\cos^2 a\pi/2 + \sinh^2(ax)} \quad (34)$$

Todas estas funciones de distribución son simétricas como funciones de $\log \frac{\tau}{\tau_0}$, representando una dependencia del factor de pérdida ϵ'' con la pulsación ω , de modo análogo a lo que sucede en las representaciones gráficas de DEBYE.

No obstante, gran número de dieléctricos se comportan de manera diferente, presentando arcos de círculo asimétricos en la representación del plano complejo de COLE y COLE.

Para estos casos, DAVIDSON y COLE han propuesto la fórmula empírica representativa:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (35)$$

Cuya ecuación corresponde a la forma característica del arco deformado, obtenido experimentalmente, en la representación gráfica del plano complejo. Siendo la función de distribución de los tiempos de relajación, adoptada para $\tau < \tau_0$

$$f\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{\sin\beta\pi}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau}\right)^\beta \quad (36)$$

En la que tanto τ_0 como β son constantes; dependiendo de la frecuencia y de la temperatura la forma del arco trazado en la representación compleja de ϵ'' con ϵ' .

DAVIDSON ha resumido el empleo de la ecuación (35) en el plano complejo, tomando como ordenadas ϵ'' y como abscisas ϵ' , el valor de β vendrá dado trazando la tangente al arco desde ϵ_∞ , en que éste presenta un tramo recto, valiendo entonces $\beta\pi/2$ el ángulo que forma con el eje de abscisas.

Por otra parte, τ_0 se obtendrá del valor recíproco de $\omega = 1/\tau_0$ en que la bisectriz del ángulo $\beta\pi/2$ corta al arco en un punto que corresponde a la pulsación $\omega = 2\pi\nu$.

Glicerina, -50°C

N-Propanol, -140°C

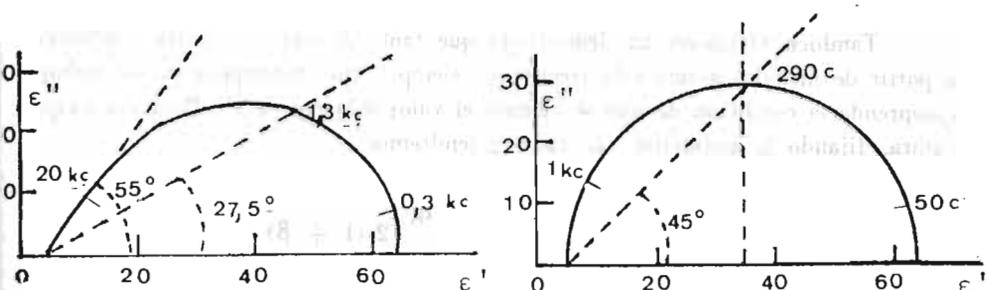


Fig. 13

El n-propanol a la temperatura de -140°C queda representado en el plano complejo por una semicircunferencia, respondiendo a las ecuaciones de DEBYE, y por tanto, $\beta = 1$. Resultando para τ el valor de $5,6 \cdot 10^{-4}$ seg.

En cambio, la glicerina a -50°C da en el plano complejo un arco de formado, con un valor de $\beta = 0,6$ y un valor de $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ seg.

Otra forma para obtener el valor de τ_0 será representando la ecuación (35) en coordenadas polares.

$$r = |(\epsilon' - \epsilon_{\infty})^2 + \epsilon''^2|^{1/2}; \quad \theta = \text{tg}^{-1} \frac{\epsilon''}{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}$$

$$\text{Siendo } \text{tg} \frac{\theta}{\beta} = \text{tg} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' - \epsilon_{\infty})\beta} = \omega \tau_0$$

Entonces, trazando una gráfica tomando en el eje de ordenadas $\text{tg} \frac{\theta}{\beta}$ y en el eje de abscisas ν , tendremos una recta.

Aquí, la frecuencia crítica ν_c quedará determinada por $\text{tg} \frac{\theta}{\beta} = 1$. Resultando para el tiempo de relajación más probable:

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi \nu_c}$$

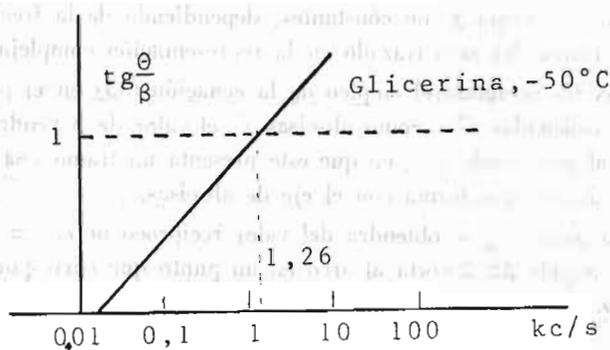


Fig. 14

También DAVIDSON ha demostrado que tanto β como τ_0 podrán obtenerse a partir de medidas a una sola frecuencia, siempre que la temperatura de trabajo comprenda la condición de que se alcance el valor máximo de ϵ'' . Para esa temperatura, fijando la pulsación $\omega \text{ rad.s}^{-1}$, tendremos:

$$\omega_c \tau_0 = \frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon''} = \text{tg} \frac{\pi}{2(1 + \beta)}$$

CONCLUSIONES

Como es sabido, el tiempo de relajación dieléctrica es debido al efecto orientador de los dipolos bajo la acción de un campo eléctrico alternativo. Para una molécula rígida, el tiempo de relajación dependerá del giro orientador estadístico de la molécula, como una masa fijada sobre el eje del momento dipolar de ella.

Sin embargo, ciertas moléculas poseen grupos polares con rotación interna alrededor del eje del enlace molecular. Entonces, estas moléculas presentarán dos tiempos de relajación, uno el τ_1 correspondiente a la molécula en sí, y el otro τ_2 correspondiente al momento dipolar del grupo.

Otro caso interesante, que se da comúnmente cuando se trata de líquidos, es el proceso de relajación dieléctrica en las soluciones diluidas de sustancias polares en disolventes apolares. El disolvente apolar, no presentará tiempo de relajación, pero afectará al tiempo de relajación de las moléculas polares del soluto, debido a que reduce el campo eléctrico interno a la vez que modifica la viscosidad de la solución.

Para las mezclas binarias de líquidos polares, estudiadas en función de la temperatura, se han encontrado dos máximos del tiempo de relajación para algunas mezclas de un líquido asociado con otro no asociado. Pero, cuando las mezclas son entre dos líquidos no asociados, éstas presentan siempre un sólo máximo de relajación.

Podemos decir, que cuando no existe asociación, el tiempo de relajación de una molécula individual estará influido por el campo eléctrico interno y las fuerzas de viscosidad ejercidas por las moléculas vecinas, siendo el tiempo de relajación que presenta la mezcla, resultante aditiva estadística de las relajaciones de las moléculas individuales.

El conocimiento del tiempo de relajación de las moléculas polares, tiene hoy día, gran importancia en la investigación de la "rotación interna" y la "estructura molecular".

Como la posición de equilibrio de los dipolos depende de la temperatura y de la frecuencia crítica ν_c del campo eléctrico alternativo en que la absorción es máxima, viniendo dado el tiempo de relajación por $\tau = 1/2\pi\nu_c$. Será necesario, que para un determinado tipo molecular y a una temperatura dada, las medidas habrán de realizarse dentro de la zona de dispersión para esa temperatura.

Por otra parte, es bien conocido que el equilibrio de los dipolos moleculares en las fases líquida y sólida, se produce en una amplia banda de frecuencias que va desde 0 a 10^{12} c/s. Dentro de la cual las ondas de "radio-frecuencia" están comprendidas en la región de 0 a 10^7 c/s. Por encima de los 10^7 c/s hasta los 10^{13} c/s son empleadas las técnicas de las microondas.

También de la relación de DEBYE entre el tiempo de relajación y la viscosidad, se deduce que el máximo del "factor de pérdida" ϵ'' se desplaza hacia las

frecuencias altas al crecer la temperatura. Por cuyo motivo, a la temperatura ordinaria, sólo los altos polímeros presentarán la zona de dispersión cuando se emplean las ondas de "radio-frecuencia". En cambio, las moléculas de pequeño tamaño tendrán sus zonas de dispersión con las microondas, aunque determinadas moléculas de este tipo, podrán presentar zonas de dispersión en la región de las "radio-frecuencias a temperaturas muy bajas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. DEBYE "Polar Molecule".—(Dover Publications. New York, 1929.) (1933).
- (2) G. ALLARD "Polarisation Diélectrique".—(Act. Scf. et. Industrielles núm. 365. Hermann. Paris, 1936.)
- (3) J. GRANIER "Les Diélectriques".—(Dunod. Paris, 1948.)
- (4) J. y G. GRANIER "Les Propriétés électriques des résines synthétiques".—(Dunod. Paris, 1948.)
- (5) H. FRÖHLICH "Theory of Dielectrics".—(Oxford University Press, 1950.)
- (6) C. J. F. BÖTTCHER "Theory of Electric Polarisation".—(Elsevier Pub Co. Amsterdam, 1952.)
- (7) C. P. SMYTH "Dielectric Behavior and Structure".—(Mc Graw-Hill. New York, 1955.)
- (8) J. BARRIOL "Les Moments Dipolaires".—(Gauthier-Villars. Paris, 1957.)
- (9) "Progress in Dielectrics". Serie de seis volúmenes.—(Heywood. Co. London, 1959-1965.)
- (10) A. VON HIPPEL "Les Diélectriques et leurs applications".—(Dunod. Paris, 1961.)
- (11) J. C. ANDERSON "Dielectrics".—(Chapman and Hall. London, 1964.)
- (12) J. G. KIRKWOOD "Dielectrics-Intermolecular Forces-Optical Rotation".—(Gordon and Breach. London, 1965.)
- (13) "Chemical Society Symposium". "Molecular Relaxation Processes".—(Academic Press. London, 1966.)
- (14) VERA DANIEL "Dielectric Relaxation".—(Academic Press. London, 1967.)
- (15) NORA HILL, W. E. VAUGHAN, A. H. PRICE, MANSEL DAVIE, "Dielectrics Properties and Molecular Behaviour".—(Van Nostrand Reinhold. London, 1969.)