

# Universidad Autónoma de Querétaro

## Facultad de Ingeniería

Estudio de las ecuaciones de memoria con cálculo fraccional  
para la descripción de la relajación dieléctrica en materiales  
poliméricos

## T E S I S

que para optar por el grado de

Ingeniero Físico

PRESENTA

David Raúl Carranza Navarrete

Asesor:

Dr. Saúl Iván Hernández Hernández, Facultad de Ciencias, UNAM

Santiago de Querétaro, Querétaro.

Septiembre de 2023



# Resumen

Este trabajo aplica el cálculo fraccional al modelo teórico Havriliak-Nagami, que describe, mediante parámetros experimentales, la relajación dieléctrica de polímeros. Aunque existen diferentes modelos de la relajación dieléctrica, el utilizado aquí es el que modela de manera más adecuada el fenómeno. El modelo con cálculo fraccional utiliza ecuaciones con un kernel de memoria, con el fin de observar la evolución de la función de correlación dipolar, primera y segunda memoria. Se modifican las ecuaciones de la evolución de la función de correlación dipolar con efectos de memoria mediante cálculo fraccional y se resuelven numéricamente aplicándolas a sistemas poliméricos que exhiben relajación dieléctrica en el intervalo de frecuencias de relajación  $\alpha$  y normal. Finalmente, se ofrece la aplicación del modelo con cálculo fraccional, y la interpretación física que ha dado de la segunda memoria la literatura científica.

# Agradecimientos

Quisiera agradecer de forma muy especial al Dr. Saúl Iván Hernández por su guía y apoyo en el ámbito personal, profesional y académico, y por permitirme conocer un ambiente de alta investigación científica.

Le agradezco también a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, a sus docentes, directivos y trabajadores administrativos, especialmente a quienes forman parte del programa de Ingeniería Física, por la formación recibida.

Finalmente, agradezco profundamente a la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México por el espacio, los recursos bibliográficos y el equipo de cómputo dispuestos para la realización de este trabajo. Quiero también agradecerle el otorgamiento de una beca de investigación, en el marco del proyecto PAPIIT-UNAM IN114721.

# Índice general

<b>1. Materiales poliméricos y relajación dieléctrica</b>	<b>4</b>
1.1. Polímeros	4
1.1.1. Clasificación de polímeros	5
1.2. Dieléctricos	6
1.2.1. Relajación dieléctrica	6
1.2.2. Dipolos poliméricos	7
1.2.3. Constante dieléctrica	8
1.2.4. Espectroscopía de impedancias	9
<b>2. Funciones de correlación</b>	<b>11</b>
2.1. El movimiento browniano	11
2.1.1. Ecuaciones de Langevin	13
2.2. Teorema de Fluctuación-Disipación	13
2.3. Funciones de correlación	14
2.3.1. Funciones de autocorrelación	16
2.4. La ecuación de función de memoria	16
2.5. Función de autocorrelación de momento dipolar	18
<b>3. Relajación dieléctrica</b>	<b>19</b>
3.1. Modelos teóricos	20
3.1.1. Modelo de Debye	20
3.2. Modelos empíricos o fenomenológicos	21
3.2.1. Modelo Cole-Cole	21
3.2.2. Cole-Davidson	21
3.2.3. Havriliak-Negami	21
3.2.4. Segunda Memoria	22

ÍNDICE GENERAL	5
3.2.5. Primera Memoria . . . . .	22
3.2.6. Función de autocorrelación . . . . .	22
3.3. Relajación dieléctrica en polímeros . . . . .	23
3.3.1. Modo normal de relajación . . . . .	23
3.3.2. Relajación $\alpha$ y $\beta$ . . . . .	23
<b>4. Modelo teórico</b>	<b>24</b>
4.1. Funciones de memoria . . . . .	24
4.1.1. Deducción de la ecuación de memoria . . . . .	24
4.2. Funciones de Memoria . . . . .	28
4.3. Modelo con cálculo fraccional . . . . .	31
4.3.1. Primera función de memoria fraccional . . . . .	33
4.3.2. Segunda función de memoria fraccional . . . . .	34
<b>5. Resultados</b>	<b>36</b>
5.1. Primera sección. Modelos con $\alpha$ constante . . . . .	37
5.1.1. Modelo con $\alpha=0.1$ . . . . .	37
5.1.2. Modelo con $\alpha=0.5$ . . . . .	39
5.1.3. Modelo con $\alpha=0.9$ . . . . .	43
5.2. Segunda sección. Modelos con $\beta$ constante . . . . .	47
5.2.1. Modelos con $\beta=0.1$ . . . . .	47
5.2.2. Modelo con $\beta=0.5$ . . . . .	50
5.2.3. Modelo con $\beta=0.9$ . . . . .	53
<b>6. Relación con cantidades físicas</b>	<b>56</b>
6.1. Viscosidad Rotacional . . . . .	56
6.2. Resultados para OBPI . . . . .	57
<b>A. Transformadas de Laplace</b>	<b>63</b>
<b>B. Transformada de Fourier</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>67</b>

# Introducción

Este trabajo presenta una generalización del formalismo de Mori-Zwanzig aplicado al espectro de relajación dieléctrica en mezclas y soluciones de polímeros. La generalización consiste en utilizar derivadas de cálculo fraccional para describir la dinámica de la función de autocorrelación de momento dipolar.

Una derivada fraccional es una función integro-diferencial que tiene exponentes de diferenciación no enteros, sino cualquier número real o complejo, a diferencia de lo que sucede en el cálculo diferencial ordinario.

El cálculo fraccional apareció a finales del siglo XVIII de la mano de Leibniz (Torres, 2016). Hoy en día se utiliza para describir una gran variedad de fenómenos como comportamientos no locales, amortiguación en fluidos viscoelásticos, difusión espacio-temporal, etc. (Atangana, 2017)

Para una exposición detallada sobre la historia del cálculo fraccional y una muestra de sus aplicaciones se recomienda revisar el trabajo de Ross (2006). Para los fines de este trabajo, simplemente hay que mencionar que existen diferentes formulaciones del cálculo fraccional. Las más conocidas son:

- Integral de Riemann-Liouville: es la formulación clásica del cálculo fraccional. Se trata de una integral obtenida a partir de una serie de Fourier.

$$D_x^{-\nu} f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x (x-t)^{\nu-1} f(t) dt \quad (1)$$

, donde  $D_x^{-\nu} f(x)$  corresponde a la derivada  $\frac{d^\nu}{dx^\nu} f(x)$ , con  $\nu \geq 0$

- Integral fraccional de Hadamard

$$I_a^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^t \frac{f(s)}{(t-s)^{1-\alpha}} ds \quad (2)$$

$I_a^\alpha$  representa la integral fraccional de Hadamard, donde:

$\alpha$  es el orden de la integral,  $a$  es el límite inferior de la integral,  $\Gamma(\alpha)$  es la función gamma, que se utiliza para normalizar la integral.

- Derivada de Caputo-Fabrizio

$${}^C_a D_t^\alpha f(t) \quad (3)$$

donde: C es la etiqueta que indica que se trata de la derivada de Caputo-Fabrizio,  $a$  es el punto de evaluación, D es el operador de derivada,  $t$  es la variable independiente,  $\alpha$  indica el orden de la derivada.

Este trabajo se estructura en seis capítulos. El primero ofrece los antecedentes teóricos sobre materiales poliméricos, relajación dieléctrica en polímeros y el método para medirla.

El segundo capítulo se encarga de las funciones de correlación. Para ello, explora el movimiento browniano y las ecuaciones de Langevin. De aquí se desprende la función de memoria, que después se representa con cálculo fraccional.

El tercer capítulo aborda los modelos teóricos y empíricos que se han propuesto para describir la relajación dieléctrica, sin cálculo fraccional: Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson y Havriliak-Negami.

En el cuarto capítulo se obtiene el modelo con cálculo fraccional aplicado al formalismo de Havriliak-Nagami, que es hasta ahora el modelo experimental que describe mejor la relajación dieléctrica.

El quinto capítulo consiste en hacer uso del modelo para obtener la constante dieléctrica, las curvas de correlación, y la primera y segunda memoria, con sus respectivas partes reales e imaginarias. En la primera sección se muestran las curvas para tres valores de  $\alpha$ , manteniéndola constante y con una variación de  $\beta$  entre 0 y 1; en la segunda sección, se repite el ejercicio, pero ahora con tres valores  $\beta$ , que se mantiene constante, y con una variación de  $\alpha$  entre 0 y 1.

Finalmente, el sexto capítulo modela el comportamiento de la relajación dieléctrica, la función de correlación, la primera y segunda memoria para el cristal líquido **OBPI** (bifenilo-2-yl isobutirato), y añade gráficas para la viscosidad rotacional, que es la cantidad física con la que la literatura ha relacionado mecánicamente la segunda memoria.

# Capítulo 1

## Materiales poliméricos y relajación dieléctrica

### 1.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por un conjunto ordenado de monómeros. Una cadena polimérica suele tener un peso molecular de entre  $10^4$  y  $10^6$  g/mol. Los polímeros se forman principalmente mediante un proceso de condensación o un proceso de adición.

La mayor parte de los polímeros son malos conductores, por lo que es común utilizarlos como aislantes eléctricos o dieléctricos. No obstante, también existen polímeros conductores; por ejemplo, algunos polímeros no termoplásticos, como los poliacetilenos o polipirroles.

El peso molecular promedio se define como

$$M_w = \sum_i^n f_i M_i \quad (1.1)$$

donde  $M_i$  representa el peso molecular medio de un rango del polímero y  $f_i$  representa la fracción del peso del polímero en una determinada posición.

La longitud promedio de un polímero se obtiene considerando el grado de polimerización, que consiste en las unidades monoméricas repetidas a lo largo de la cadena. Esta longitud

se calcula mediante el cociente del peso molecular del polímero y el peso molecular de la unidad de repetición. Después se divide la cadena polimérica en rangos y se asocia con el peso molecular promedio.

Existen distintos modelos para describir un polímero, aunque el más utilizado es el de esferas-resortes (bead-spring) propuesto por Rouse (1953). En este modelo, la cadena principal cuenta con una cantidad  $N + 1$  de monómeros unidos mediante resortes sin masa  $N$ . Este modelo fue utilizado para describir la relajación dieléctrica de cadenas poliméricas por Bruno Zimm (1956). De acuerdo con Hernández (1998), este modelo, sin embargo, no explica el comportamiento de cadenas poliméricas entretreídas. Para este caso fue desarrollado el modelo de tubo por Gennes (1971), y por Doi y Edwards (1978, 1979).

### 1.1.1. Clasificación de polímeros

De acuerdo con Askeland (2011), un parámetro para clasificar los polímeros es la estructura molecular. Así, se puede distinguir entre (1) polímeros lineales y (2) polímeros ramificados. Los polímeros lineales tienen una cadena principal sin cadenas laterales adicionales; por el contrario, los polímeros ramificados, además de la cadena principal, cuentan con cadenas secundarias o ramales unidas a ésta.

Si se atiende al parámetro de composición química, se halla que existen **homopolímeros** (cadena con un solo tipo de monómeros) y **copolímeros** (cadena con varios tipos de monómeros).

Considerando estos dos parámetros, Askeland (2011) distingue entre (1) polímeros termoplásticos, (2) polímeros termoestables y (3) polímeros elastómeros:

1. Polímeros termoplásticos: poseen una rigidez proporcional a la temperatura, esto es, a temperaturas bajas se tornan más rígidos y viceversa. Tienen cadenas lineales o ramificadas, flexibles o débiles y que pueden moldearse fácilmente a temperaturas altas.
2. Polímeros termoestables: no pueden deformarse en función de la temperatura ni la

presión. Su estructura es una red rígida de tres dimensiones unida por enlaces cruzados, con cadenas lineales o ramificadas.

3. Polímeros elastómeros: se componen de polímeros termoplásticos o termoestables ligeramente unidos por enlaces cruzados o entrelazados.

## 1.2. Dieléctricos

Un dieléctrico es un material que posee dipolos eléctricos, esto es, cargas de signo contrario en cada polo. A diferencia de un material conductor, el dieléctrico no posee cargas libres, por lo que no se genera corriente eléctrica al estar sometido a un campo externo. Un material dieléctrico se caracteriza por una constante dieléctrica  $\epsilon$ .

### 1.2.1. Relajación dieléctrica

La relajación dieléctrica es una propiedad física de los sistemas dieléctricos asociada a los procesos de relajación que conducen al sistema al equilibrio, después de una modificación del estado inicial por medio de perturbaciones eléctricas o mecánicas.

Cuantitativamente, esta propiedad se describe mediante la constante dieléctrica compleja, permitividad dieléctrica o susceptibilidad eléctrica.<sup>1</sup> Experimentalmente, se obtiene mediante espectroscopía de impedancias o dieléctrica, que se explica líneas abajo.

El tiempo que le toma al sistema perder su polarización y que las moléculas vuelvan a un estado de acomodo arbitrario se conoce como tiempo de relajación.

$$= \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (1.2)$$

Cuando la frecuencia del dipolo polimérico es superior a la frecuencia de oscilación del campo externo, entonces el dipolo polimérico tiene tiempo suficiente para polarizarse en armonía con la frecuencia del campo.

---

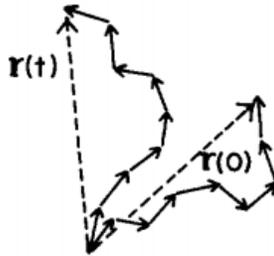
<sup>1</sup>Los modelos teóricos y fenomenológicos que describen la relajación dieléctrica se exponen con detalle en el Capítulo 4.

### 1.2.2. Dipolos poliméricos

Stockmayer ha dividido los dipolos poliméricos en tres tipos:

1. Tipo A: alineados paralelamente al contorno de la cadena.
2. Tipo B: alineados perpendicularmente al contorno de la cadena.
3. Tipo C: localizados en grupos móviles a los lados.

Para el caso de los polímeros de tipo A, el momento dipolar es directamente proporcional al vector sumatoria de los vectores posición con que se puede caracterizar la cadena polimérica de inicio a fin  $\mathbf{r}(t)$ .



**Figura 1.1:** Ilustración de una cadena Tipo A. El momento dipolar  $\mathbf{P}$  es proporcional al vector  $\mathbf{r}$  y cambia con él en función del tiempo (Figura tomada de Adachi y Kotaka, 1993).

La relajación dieléctrica de polímeros Tipo B refleja el movimiento relacionado con la transición vítrea. Para el caso de los polímeros Tipo C la relajación es responsable del modo de relajación local de alta frecuencia a temperaturas sub  $T_g$  (Adachi y Kodaka, 1993).

Un monómero presenta una sola curva de relajación a la que se denomina alpha. En el caso de polímeros que poseen una cadena principal (backbone), con cadenas poliméricas adheridas a sus lados (grupos laterales o pendant groups), la relajación de la cadena principal corresponderá a la relajación alpha, mientras que las relajaciones de los grupos pendientes adoptarán los nombres de beta, gamma, etc.

El momento dipolar de una cadena polimérica con grupos laterales está dado por la suma del momento dipolar de la cadena principal y la suma de los momentos dipolares de los grupos laterales:

$$\mathbf{p} = \sum [m_j + q_j] \quad (1.3)$$

### 1.2.3. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica, susceptibilidad o permitividad dieléctrica o de un material dieléctrico describe con qué facilidad se polariza dicho material al someterse a un campo eléctrico  $\vec{E}$ . Cuando se mide después del proceso de relajamiento, se obtiene la constante dieléctrica estática; por el contrario, cuando se mide la polarización después de haberse aplicado el campo, entonces se obtiene la constante dieléctrica instantánea.

La constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , también denominada permitividad relativa de un material, es una cantidad adimensional que relaciona la capacitancia final ( $C_f$ ) y la capacitancia inicial ( $C_i$ ) de un capacitor:

$$\epsilon_r = \frac{C_f}{C_i} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.4)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío con valor  $8,854 \times 10^{-12}$  F/m.

La constante dieléctrica puede tener una parte imaginaria, ya que la polarización puede estar tanto en fase como en desfase con el campo eléctrico oscilante.

El desplazamiento eléctrico tiene la forma

$$\vec{D} = \vec{D}_1 \cos(\omega t) + \vec{D}_2 \sin(\omega t) \quad (1.5)$$

donde

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_0 \cos(\delta) \quad (1.6)$$

$$\vec{D}_2 = \vec{D}_0 \sin(\delta) \quad (1.7)$$

La constante dieléctrica de la parte real será

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad (1.8)$$

**Figura 1.2:** Representación gráfica de la constante dieléctrica

La constante dieléctrica de la parte imaginaria será

$$\varepsilon'' = \frac{D_2}{\varepsilon_0 E_0} \quad (1.9)$$

De modo que

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.10)$$

Ambas cantidades se pueden relacionar mediante *la tangente de pérdida* o *factor de disipación*

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.11)$$

La parte real se relaciona con la energía almacenada dentro del sistema, mientras que la parte imaginaria se relaciona con la energía disipada. Cuando no hay pérdida de energía, la parte imaginaria es 0.

#### 1.2.4. Espectroscopía de impedancias

La espectroscopía de impedancias es un método utilizado para medir la resistencia u oposición de un material al ser sometido a un campo de frecuencia variable, provocado por una fuente de corriente alterna. Se trata fundamentalmente de medir la función de impedancia ( $Z$ ) mediante un puente de impedancias.

La impedancia es el valor de la función de impedancia  $Z$  para una cierta frecuencia. Dicha función  $Z$  es compleja y tiene la forma

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\theta} \quad (1.12)$$

Generalmente, la espectroscopía de impedancia mide  $Z$  como función de la velocidad ( $v$ ) o de la frecuencia angular ( $\omega$ ).

Existen distintas maneras equivalentes de expresar la función de impedancia, dependiendo

del sistema que se estudie:  $M$ ,  $Y$  y  $\epsilon$ . La función de impedancia  $\epsilon$  se conoce como constante dieléctrica compleja, susceptibilidad dieléctrica o permitividad dieléctrica, y al igual que el resto de funciones de impedancia tiene una parte real ( $\epsilon'$ ) y una parte imaginaria ( $\epsilon''$ ). Como sucede con la parte real de  $Z$ ,  $\epsilon'$  da cuenta del proceso físico lineal;  $\epsilon''$  muestra la pérdida de la energía.

En la impedancia se pueden distinguir el componente resistivo y el componente reactivo (resistencia y reactancia). La viscosidad, la temperatura y la presión determinan cómo se relaja el dipolo y el tiempo que esto toma. Para medir la relajación dieléctrica, los campos eléctricos utilizados tienen una frecuencia de entre  $10^{-2}$  Hz y  $10^{10}$  Hz. Cuando la función de impedancia es independiente de la frecuencia  $\omega$ , solamente existe la parte real de la función, por lo que se interpreta como una resistencia lineal. Para medir la impedancia en un laboratorio se aplica una corriente alterna a una componente, para medir la corriente que pasa a través de este. La impedancia se grafica con diagramas de Nyquist. La parte real corresponde al eje X y la parte imaginaria corresponde al eje Y. La impedancia corresponde al vector Z.

# Capítulo 2

## Funciones de correlación

### 2.1. El movimiento browniano

El movimiento browniano fue descubierto por el botánico escocés Robert Brown en 1827, al observar el movimiento errático de partículas de polen disueltas en agua. Sin embargo, Brown no estableció una teoría física para explicar este fenómeno.

En 1905, Einstein ofreció una descripción teórica que planteaba una relación estrecha entre el movimiento observado y la temperatura de las partículas. El trabajo de Einstein sirvió para consolidar la teoría atómica, que hasta ese momento no había sido aceptada por toda la comunidad científica.

Un resultado importante del artículo de 1905 fue la *relación de Einstein*:

$$D = \frac{1}{m\gamma} kT = \mu kT \quad (2.1)$$

Esta ecuación establece que la constante de difusión de un sistema depende directamente de su temperatura y es inversamente proporcional a la masa  $m$  de las partículas por una constante de fricción (agarre para el caso de fluidos)  $\gamma$ , que representa la oposición a la disipación. La relación de Einstein es un ejemplo del teorema fluctuación-disipación.

Para encontrar la relación de Einstein, se parte de una densidad de partículas  $n(x, t)$ . Cuando la densidad de partículas es distinta en el espacio, se obtiene un flujo

$$j_d = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.2)$$

donde  $D$  es la constante de difusión buscada.

La presencia de un flujo hace que cambie la densidad de partículas en el tiempo. Esto se expresa mediante la ecuación de difusión

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_d}{\partial x} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Si tenemos una fuerza  $K$  externa, la ecuación de difusión es

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{nK}{m\gamma} \right) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

En ausencia de un campo externo y después de mucho tiempo, el sistema alcanza el equilibrio y las partículas quedan distribuidas con una densidad homogénea:

$$n(x) = n(x_0) e^{\frac{K(x-x_0)}{kT}} \quad (2.5)$$

El término de fricción, que se opone a la difusión, expresa el flujo proveniente de la velocidad asociada a la fuerza opuesta ( $u_0$ ). Este flujo también está constituido por la fuerza de fricción debida al fluido.

$$j_k = nu_0 = \frac{nK}{m\gamma} \longrightarrow j_k = \mu nK \quad (2.6)$$

Si los términos de disipación y de fricción están en equilibrio, es decir, si  $j_d = j_k$ , se obtiene la relación de Einstein

$$-D \frac{\partial n}{\partial x} = \mu nK \longrightarrow D = \mu kT \quad (2.7)$$

### 2.1.1. Ecuaciones de Langevin

Una ecuación diferencial que describe un proceso estocástico mediante un elemento de fuerza aleatoria  $K(t)$  es una ecuación de Langevin.

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + K(t) \quad (2.8)$$

La fuerza  $K(t)$  es la causante del movimiento browniano. Representa la interacción efectiva con el medio.

, que representa disipación, fricción, viscosidad, etc.,

## 2.2. Teorema de Fluctuación-Disipación

El teorema de fluctuación-disipación establece que todo sistema perturbado busca regresar al equilibrio térmico o estado de mínima energía, para lo que tiene mecanismos que contrarrestan las perturbaciones externas e internas, que disipan las fluctuaciones y eliminan las inhomogeneidades en su estructura.

Para entender los procesos de disipación que tiene un sistema para llegar al estado de equilibrio térmico, es necesario introducir el teorema de fluctuación-disipación. Este teorema señala que los mecanismos que utiliza un sistema para volver al estado de mínima energía son idénticos tanto para las perturbaciones internas, como para las perturbaciones externas.

## 2.3. Funciones de correlación

Boon (1991) señala que las funciones de correlación describen fluctuaciones térmicas microscópicas (en presencia de perturbaciones a alta frecuencia, esto es, para longitudes de onda  $\lambda$  cortas), que aparecen en sistemas en equilibrio termodinámico macroscópico incluso en ausencia de perturbaciones externas (a pesar de que no haya perturbaciones externas, siempre existen fluctuaciones térmicas propias del sistema, descritas por la distribución de probabilidad de Boltzmann).

Una función de correlación, en términos generales, expresa una correspondencia mutua entre dos variables distintas del sistema, para un tiempo y espacio definidos, o de una misma partícula a lo largo del tiempo (autocorrelación). Las funciones de correlación son básicas para estudiar la dinámica de fluidos; en este trabajo se aplicarán a un polímero fundido visco-elástico.

Las funciones de correlación se utilizan principalmente en **dinámica molecular**, que se diferencia de la **hidrodinámica**, porque se encarga de investigar las interacciones moleculares y los movimientos atómicos, que aparecen a bajas frecuencias. La dinámica molecular y la hidrodinámica juntas cubren el espectro total de frecuencias en la descripción de fluidos. El puente teórico entre ambas entre ambos espectros es la hidrodinámica molecular.

De acuerdo con Boon (1991), una correlación de tiempo muestra el promedio termodinámico de dos variables, que se desvían de su punto de equilibrio, para un punto del tiempo y el espacio."

Se pueden establecer funciones de correlación dinámicas y funciones de correlación estáticas. Las funciones dinámicas son integro-diferenciales de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(t) = - \int_0^t dt' K(f') C(t-t') \quad (2.9)$$

donde  $C(t-t')$  muestra la tasa de caída y  $K(f')$  corresponde a la función de memoria.

El estudio de las funciones de correlación es importante, pues conociendo cómo varía una cantidad en función de otra a frecuencias altas, pueden entenderse los mecanismos de

disipación macroscópicos.

Conocer las funciones de correlación permite conocer la estructura del material. En este mismo sentido, las funciones de correlación son importantes para describir fenómenos macroscópicos de transporte (gradientes de concentración) y mecanismos de disipación como la conducción térmica, el coeficiente de difusividad, la constante de relajación dieléctrica y la viscosidad.

Existen dos tipos de correlaciones de espacio-tiempo:

- Ecuación aproximada en variables de espacio y tiempo, como la ecuación de Langevin, que describe cómo un sistema evoluciona cuando está sometido a fuerzas aleatorias (movimiento browniano), tanto deterministas, como fluctuantes.

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{F(t)}{M} \quad (2.10)$$

, donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción entre la partícula y el entorno.

- Ecuación aproximada en posición, momento y variables de tiempo, como la ecuación linealizada de Boltzmann, que describe la evolución de un gas hacia el estado de equilibrio.

Las funciones de correlación poseen una función de memoria (*kernel de memoria*), que es una expresión matemática que guarda información de la evolución temporal del sistema para dos tiempos  $t, t'$ . En hidrodinámica la función de memoria es una función espacio-temporal (primer tipo); mientras que en dinámica molecular, es una función de espacio-fase dependiente del tiempo (segundo tipo).

Imagen con frecuencia y rangos para hidrodinámica y MD

En este trabajo el interés está en las funciones de correlación de densidad dipolar. Las funciones de correlación de densidad dipolar indican cómo varía una densidad de dipolos con respecto de otra en un momento en el espacio y el tiempo.

Las funciones de correlación de densidad dipolar pueden medirse directamente en el laboratorio mediante scattering de luz y scattering de neutrones inelásticos.

### 2.3.1. Funciones de autocorrelación

Las funciones de correlación de una función se determinan a partir de las variables fuera de sus estados de equilibrio. La función de autocorrelación de van Hove describe los movimientos de una sola partícula con respecto de sí misma.

## 2.4. La ecuación de función de memoria

Una función de memoria permite describir un fenómeno en evolución. Kenkre muestra que mediante una función de memoria  $\Phi$  se puede unificar una ecuación reversible, con solución trigonométrica y oscilatoria como

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 y = 0 \quad (2.12)$$

, con una ecuación irreversible, con solución exponencial tendiente al equilibrio como

$$\frac{dy}{dt} + \Gamma = 0 \quad (2.13)$$

mediante la ecuación integrodiferencial

$$\frac{dy(t)}{dt} + \Gamma \int_0^t ds \Phi(t-s)y(s) = 0 \quad (2.14)$$

La ecuación de memoria  $\Phi$  describe la evolución temporal para parámetros extremos.

La evolución temporal de la función de autocorrelación viene dada por la ecuación de memoria. El formalismo matemático más utilizado para ello es el de Zwanzig-Mori.

La evolución temporal se describe mediante una ecuación diferencial estocástica de Langevin:

$$\dot{A}(t) = -\gamma A(t) + R(t) \quad (2.15)$$

donde  $A(t)$  es la disipación del sistema,  $\gamma$  es una constante que representa el coeficiente de disipación y  $R(t)$  es una fuerza externa. Esta ecuación muestra la evolución temporal de una cantidad variable  $A(t)$ .

El valor promedio de la fuerza en el tiempo es 0. Esto es,

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (2.16)$$

$$\langle R(0)R(t) \rangle = \kappa \delta(t) \quad (2.17)$$

$$G_s(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|, t) = V \langle \delta n_s(\mathbf{r}', 0) \delta n_s(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.18)$$

La densidad de partículas está dada por la expresión

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t))} \quad (2.19)$$

El valor promedio de la densidad de partículas sería

$$\langle n(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{\sqrt{N}}{V} \quad (2.20)$$

La densidad de corriente está dada por la expresión

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N} \sum_{i=1}^N v_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t))} \quad (2.21)$$

La densidad de una partícula en específico está dada por la expresión

$$n_s(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(t)) \quad (2.22)$$

El valor promedio de la densidad de una partícula en específico

$$\langle n_s(r, t) \rangle = \frac{1}{V} \quad (2.23)$$

## 2.5. Función de autocorrelación de momento dipolar

Se parte de

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} \quad (2.24)$$

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

Hilfer [Hernández et al, 2023] ha mostrado cómo relacionar la función de autocorrelación y la susceptibilidad dieléctrica mediante el método H-function:

$$R^*(\omega) = 1 - (i\omega)^\alpha N_1 \Phi^*(\omega) \quad (2.25)$$

donde  $\Phi^*$  es la función de autocorrelación compleja y muestra la respuesta retardada debida a las irregularidades dinámicas del sistema.  $N_1$  es una constante.

La derivada de la función de correlación es una ecuación integrodiferencial que posee un kernel de memoria:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = - \int_0^\infty K_1(t-t')\phi(t')dt' \quad (2.26)$$

donde  $K_1(t)$  es la primera memoria obtenida anteriormente.

## Capítulo 3

# Relajación dieléctrica

La relajación dieléctrica puede entenderse como la manera en que se comportan los dipolos eléctricos de un material inmediatamente después de haber estado sometidos a un campo eléctrico. Los dipolos comenzarán a interactuar entre sí, por lo que la relajación no irá a 0 de inmediato. Cada dipolo tendrá un tiempo característico, pero si se considera el promedio para todos los dipolos, se puede hablar de un tiempo característico de relajación  $\tau$ .

Esta teoría de la relajación dieléctrica no puede describir adecuadamente el espectro de baja frecuencia, donde el comportamiento de relajación observado puede desviarse considerablemente del patrón exponencial convencional de Debye, ya que en realidad se compone de una amplia distribución de los tiempos de relajación. Tal comportamiento se denomina relajación dieléctrica anómala, y por primera vez se sugirió empíricamente en el trabajo de los hermanos Cole para la descripción de la relajación dieléctrica en líquidos polares .

Las técnicas de relajación se basan en la respuesta del material al ser sometido a campos externos (Alegría, p. 7710).

## 3.1. Modelos teóricos

### 3.1.1. Modelo de Debye

El modelo de Debye (1913) fue el primer modelo teórico utilizado para describir la relajación dieléctrica o permitividad dieléctrica. Mediante el modelo de Debye se describe la relajación dieléctrica de un sistema polimérico ideal, en el que los dipolos interactúan con el campo externo oscilante, pero no entre sí, como ocurre en realidad.

La relajación dieléctrica se mide con la constante dieléctrica compleja  $\varepsilon$ , para la que el tiempo de relajación esté en función de la frecuencia del campo. Para frecuencias muy altas se tiene  $\varepsilon_\infty$ ; para frecuencias bajas se tiene  $\varepsilon_s$ .

La constante dieléctrica propuesta por Debye es una cantidad compleja de la forma

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau} \quad (3.1)$$

donde  $\varepsilon_\infty$  es el valor de la permitividad a altas frecuencias,  $\varepsilon_s$  es el valor de la permitividad a bajas frecuencias y  $\tau$  es el tiempo de relajación característico (constante).  $\Delta\varepsilon$  es la cantidad definida por la resta de  $\varepsilon_\infty - \varepsilon_s$ .

Las partes real  $\varepsilon'$  e imaginaria  $\varepsilon''$  son

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.3)$$

#### GRÁFICA

Este modelo, sin embargo, no permite describir cómo se comporta el sistema cuando el campo oscila a frecuencias muy altas, pues aparecen varios tiempos de relajación, lo que no está considerado por el modelo de Debye.

## 3.2. Modelos empíricos o fenomenológicos

### 3.2.1. Modelo Cole-Cole

El modelo Cole-Cole fue desarrollado por Keneth Stewart Cole y Robert Cole en 1941.

Está descrito por la ecuación

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.4)$$

, donde  $\varepsilon_s$  es la constante dieléctrica estática y  $\varepsilon_\infty$  es la constante dieléctrica a frecuencia infinita.

El componente real corresponde a

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi\alpha}{2})]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.5)$$

El componente imaginario corresponde a

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon [(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\pi/2 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$$

equation

Se observa que cuando  $\alpha = 0$ , se obtiene el modelo de Debye; cuando se añade el factor  $\beta$  (con un valor entre 0 y 1) se obtiene el modelo de Havriliak-Negami.

### 3.2.2. Cole-Davidson

Se trata de un caso particular del modelo de Havriliak-Negami. Cuando  $B < 1$  y  $\alpha = 1$  se obtiene la relajación Cole-Davidson.

### 3.2.3. Havriliak-Negami

El modelo de Havriliak Negami es una modificación experimental del modelo de Debye al que le añade dos parámetros experimentales adimensionales:  $\alpha$  y  $\beta$  que van de 0 a 1. Cuando

ambos parámetros son iguales a 1, la curva es perfectamente simétrica y se obtiene el modelo de Debye.

El parámetro  $\alpha$  describe qué tan ancha es la curva, mientras que  $\beta$  indica su simetría. Este modelo se ajusta de mejor manera a los resultados experimentales, que el modelo ideal de Debye.

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}} \quad (3.7)$$

### 3.2.4. Segunda Memoria

$$K_2^*(\omega) = \frac{K_1(0)}{(i\omega)^{1-\alpha} R^*(\omega)} - \frac{K_1(0)}{(i\omega)^{1-\alpha}} \quad (3.8)$$

### 3.2.5. Primera Memoria

$$K_1^*(\omega) = \frac{K_1(0)}{K_2^*(\omega) + (i\omega)^{1-\beta}} \quad (3.9)$$

### 3.2.6. Función de autocorrelación

La función de autocorrelación de la polarización está dada por la siguiente ecuación:

$$\phi(t) = \langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle \langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle^{-1} \quad (3.10)$$

donde  $\mu(t)$  es el momento dipolar.

$$\phi^*(\omega) = \frac{\phi_0}{K_1^*(\omega) + (i\omega)^{1-\alpha}} \quad (3.11)$$

### 3.3. Relajación dieléctrica en polímeros

#### 3.3.1. Modo normal de relajación

La relajación normal aparece al someter el material a un campo variable, cuando las frecuencias son bajas ( $10^{-2}$  -  $10^2$  Hz). Aquí, la columna principal de la cadena polimérica se polariza toda en función de la frecuencia del campo.

#### 3.3.2. Relajación $\alpha$ y $\beta$

Además de la relajación normal, la cadena polimérica puede exhibir otros tipos de relajaciones. Gráficamente, se muestran como curvas más pequeñas que aparecen a frecuencias mayores a  $10^2$  Hz.

Las principales relajaciones secundarias son la  $\alpha$  y la  $\beta$ , pero pueden existir más. Estas relajaciones ya no describen la orientación de la columna de la cadena polimérica principal, sino que muestran cómo se comportan las pequeñas ramificaciones laterales que tiene la columna. Se trata de movimientos locales, que no siguen necesariamente el movimiento de la relajación normal. Usualmente, estos movimientos secundarios tienen cierto retraso con respecto del movimiento principal.

Las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  forman parte de las relajaciones secundarias. La relajación  $\alpha$  está relacionada con la dinámica molecular que controla la transición vítrea y es más lenta que las relajaciones,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.

Una característica importante de la relajación  $\alpha$  es la dependencia de la temperatura super-Arrhenius del tiempo de relajación que tiende a divergir a una temperatura finita localizada cerca de 10 grados por debajo de  $T_g$  (Alegría, 7710).

Por su parte, la relajación  $\beta$  muestra las cadenas poliméricas laterales, mientras que la relajación  $\gamma$  representa partes de las cadenas anteriores. En este trabajo únicamente se considera la relajación normal, es decir, la primera curva la distribución.

# Capítulo 4

## Modelo teórico

### 4.1. Funciones de memoria

#### 4.1.1. Deducción de la ecuación de memoria

Se busca resolver la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dy}{dt} = x - y \quad (4.1)$$

Se multiplican ambos lados por una exponencial:

$$e^t \left( \frac{dw}{dt} + y \right) = e^t x \quad (4.2)$$

$$\frac{d(e^t y)}{dt} = e^t x \quad (4.3)$$

$$e^t y = \int e^t x dt \quad (4.4)$$

$$e^t y = \int e^s x(s) ds \quad (4.5)$$

$$y = e^{-t} \int_0^t e^s ds + e^{-t} c \quad (4.6)$$

$$y = \int_0^t e^{-(t-s)} x(s) ds + ce^{-t} \quad (4.7)$$

Para obtener el operador identidad

$$e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} = e^{\hat{\mathcal{Q}}(k)\mathcal{L}_s^\dagger t} + \int_0^t dt' e^{\mathcal{L}_s^\dagger(t-t')} \hat{\mathcal{P}}(k)\mathcal{L}_s^\dagger f(k|X|t) \quad (4.8)$$

hay que definir primero el operador,

$$\hat{\Delta}(t) = e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - e^{\hat{\mathcal{Q}}(k)\mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Delta}(t) = \mathcal{L}_s^\dagger e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - \hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Delta}(t) = \mathcal{L}_s^\dagger e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - \hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.11)$$

Se tiene la siguiente propiedad de los operadores

$$\mathcal{P}^\dagger + \mathcal{Q}^\dagger = 1 \quad (4.12)$$

Por lo que se puede reescribir la ecuación (4.11) como

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Delta}(t) = \mathcal{L}_s^\dagger e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} + \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Delta}(t) = \mathcal{L}_s^\dagger (e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t}) + \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Delta}(t) = \mathcal{L}_s^\dagger \hat{\Delta}(t) + \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.15)$$

La parte homogénea es

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta(t) = \mathcal{L}_s^\dagger \Delta(t) \Rightarrow \Delta(t) = c e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (c(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t}) = \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} c(t) + \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.17)$$

Se sustituye la  $\delta$

$$c(t) \mathcal{L}_s^\dagger t e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} + c'(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} = \mathcal{L}_s^\dagger c(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} + \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.18)$$

$$c'(t) = e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (c(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t}) = c(t) \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} + e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} c'(t) \quad (4.20)$$

$$c(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} = \int_0^t \mathcal{L}_s^\dagger t c(t) e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t'} dt' + \int_0^t \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t'} dt' \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t} - \mathcal{L}_s^\dagger \Delta = \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger \hat{\mathcal{Q}} e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t} \quad (4.22)$$

$$\Delta e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t} = \int_0^t e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t'} \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t'} dt' \quad (4.23)$$

$$\Delta = e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} \int_0^t e^{-\mathcal{L}_s^\dagger t'} \hat{\mathcal{P}} \mathcal{L}_s^\dagger e^{-\hat{\mathcal{Q}} \mathcal{L}_s^\dagger t'} dt' \quad (4.24)$$

$$\Delta = \int_0^t e^{\mathcal{L}_s^\dagger(t-t')} \mathcal{P} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{L}}_s^\dagger t'} dt' \quad (4.25)$$

donde  $\Delta$

$$\Delta = e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} - e^{\hat{\mathcal{L}}_s^\dagger t} \quad (4.26)$$

$$e^{\mathcal{L}_s^\dagger t} = e^{\hat{\mathcal{L}}_s^\dagger t} + \int_0^t e^{\mathcal{L}_s^\dagger(t-t')} \mathcal{P} \mathcal{L}_s^\dagger e^{\hat{\mathcal{L}}_s^\dagger t'} dt' \quad (4.27)$$

## 4.2. Funciones de Memoria

Se define la función de correlación temporal

$$C_{ij}(t) = \langle U_i | e^{iLt} | U_j \rangle \quad (4.28)$$

donde  $\hat{U}_i(0)$  y  $\hat{U}_j(t)$  son funciones de tiempo.

Se define el operador de proyección en el vector  $|U_l\rangle$

$$\hat{P}_l = |U_l\rangle\langle U_l| \quad (4.29)$$

que es una función espacial.

El operador de proyección  $\hat{P}$  en el subespacio  $|\hat{U}_1\rangle, \dots, |\hat{U}_N\rangle$  será la suma de los proyectores  $\hat{P}_l$

$$\hat{P} = \sum_{l=1}^N P_l = \sum_{l=1}^N |U_l\rangle\langle U_l| \quad (4.30)$$

Ahora, se sabe que

$$\langle \alpha | \hat{P} | \beta \rangle^* = \left[ \sum_l \langle \alpha | U_l \rangle \langle U_l | \beta \rangle \right]^* = \sum_l \langle \beta | U_l \rangle \langle U_l | \alpha \rangle = \langle \beta | \hat{P} | \alpha \rangle \quad (4.31)$$

Dado que  $\hat{P}_i$ ,  $\hat{P}$  y  $L$  son hermíticos y  $\hat{P}_i L$  y  $L \hat{P}_i$  son hermíticos conjugados, se sigue que

$$\langle \alpha | e^{i(1-\hat{P}_i)Lt} | \beta \rangle^* = \langle \beta | e^{-iL(1-\hat{P}_i)t} | \alpha \rangle \quad (4.32)$$

y también que

$$\langle \alpha | e^{-i(1-\hat{P})Lt} | \beta \rangle^* = \langle \beta | e^{+iL(1-\hat{P})t} | \alpha \rangle \quad (4.33)$$

El operador  $(1 - \hat{P})L$  es hermítico en el subespacio del espacio de Hilbert, el cual es ortogonal a  $|U_l\rangle$ .

Ahora se definen los vectores arbitrarios ortogonales a  $|U_I\rangle$

$$|g\rangle = (1 - \hat{P}_I)|G\rangle, \quad |f\rangle = (1 - \hat{P}_I)|F\rangle \quad (4.34)$$

Ya que

$$\langle g|(1 - \hat{P}_I)L|f\rangle^* = \langle G|(1 - \hat{P}_I)^2 L(1 - \hat{P}_I)|F\rangle^* \quad (4.35)$$

Como  $(1 - \hat{P}_I)^2 = (1 - \hat{P}_I)$ , y  $(1 - \hat{P}_I)$  y  $L$  son hermíticos, se tiene que

$$\begin{aligned} \langle g|(1 - \hat{P}_I)L|f\rangle &= \langle G|(1 - \hat{P}_I)L(1 - \hat{P}_I)|F\rangle^* \\ &= \langle F|(1 - \hat{P}_I)L(1 - \hat{P}_I)|G\rangle \\ &= \langle f|(1 - \hat{P}_I)L|g\rangle \end{aligned} \quad (4.36)$$

La última ecuación dice que  $(1 - \hat{P}_I)L$  es hermítico en el subespacio ortogonal de  $|U_I\rangle$ . Esto permite que

$$\langle g|e^{i(1-\hat{P}_I)Lt}|f\rangle^* = \langle f|e^{-i(1-\hat{P}_I)Lt}|g\rangle \quad (4.37)$$

Dado que  $iL|U_I\rangle = |iLU_I\rangle$  es ortogonal a  $|U_I\rangle$ , la ecuación [4.37] se convierte en

$$\langle iLU_I|e^{i(1-\hat{P}_I)Lt}|iLU_I\rangle^* = \langle iLU_I|e^{-i(1-\hat{P}_I)Lt}|iLU_I\rangle \quad (4.38)$$

Esta función es par en el tiempo cuando  $U_I$  es real.

Para describir la evolución temporal de la función de correlación temporal  $C_{II}(t)$ , se deriva el vector vector  $|U_I(t)\rangle$

$$\frac{\partial}{\partial t}|U_I(t)\rangle = iL|U_I(t)\rangle \quad (4.39)$$

Dado que  $(1 - \hat{P}_I) + \hat{P}_I$  es el operador identidad, se puede colocar entre  $iL$  y  $|U_I(t)\rangle$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t}|U_I(t)\rangle = iL\hat{P}_I|U_I(t)\rangle + iL(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle \quad (4.40)$$

Dado que

$$C_{II}(t) = \langle U_I|\hat{P}_I|U_I(t)\rangle \quad (4.41)$$

$C_{II}(t)$  se puede describir usando la ecuación de la derivada con  $\hat{P}_I$  y aplicando el vector  $\langle U_I|$  en la ecuación resultante de la siguiente forma

$$\frac{\partial}{\partial t}C_{II}(t) = \langle U_I|\hat{P}_I iL\hat{P}_I|U_I(t)\rangle + \langle U_I|\hat{P}_I iL(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle \quad (4.42)$$

Ya que el primer sumando del lado derecho es

$$\langle U_I|\hat{P}_I iL\hat{P}_I|U_I(t)\rangle = \langle U_I|iL|U_I\rangle C_{II}(t) \quad (4.43)$$

se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial t}C_{II}(t) = \langle U_I|iL(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle \quad (4.44)$$

Para determinar cómo  $(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle$  varía con el tiempo hay que operar sobre la ecuación de la derivada:

$$\frac{\partial}{\partial t}(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle = (1 - \hat{P}_I)iL\hat{P}_I|U_I(t)\rangle + (1 - \hat{P}_I)iL(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle \quad (4.45)$$

Hay que considerar que

$$(1 - \hat{P}_I)iL\hat{P}_I|U_I(t)\rangle = iL|U_I\rangle C_{II}(t) \quad (4.46)$$

y

$$(1 - \hat{P}_I)|U_I(0)\rangle = (1 - \hat{P}_I)|U_I\rangle = 0 \quad (4.47)$$

Sustituyendo ambas ecuaciones, la solución de la ecuación (4.45) tiene la forma

$$(1 - \hat{P}_I)|U_I(t)\rangle = \int_0^t d\tau e^{i(1-\hat{P}_I)L\tau} iL|U_I\rangle C_{II}(t-\tau) \quad (4.48)$$

Al sustituir en la ecuación (4.44),

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{II}(t) = - \int_0^t d\tau K_{II}(\tau) C_{II}(t-\tau) \quad (4.49)$$

Finalmente se obtiene que

$$K_{II}(\tau) = \langle iLU_I|e^{i(1-\hat{P}_I)L\tau}|iLU_I\rangle. \quad (4.50)$$

### 4.3. Modelo con cálculo fraccional

La ecuación de Fokker-Planck unidimensional es

$$\frac{\partial^\alpha f(x, t)}{\partial t^\alpha} = S_{\alpha 0} D_t^{1-\alpha} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.51)$$

donde  $f(x, t)$  es la densidad de probabilidad de la posición angular de un conjunto de dipolos en un campo eléctrico.

La derivada fraccional de Riemann-Liouville es la expresión  ${}_0D_t^{1-\alpha} = \left[ \frac{\partial}{\partial t} \right]_0 D_t^\alpha$ . Así, la derivada fraccional aplicada a una función  $f(x, t)$  es

$${}_0D_t^{1-\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \frac{f(t')}{(t-t')^{1-\alpha}} \quad (4.52)$$

$S_\alpha$  representa el coeficiente de difusión y está definido como  $S_\alpha = \frac{k_\beta T}{m\xi_a}$ . Aquí  $\xi_a$  representa el coeficiente generalizado de fricción rotacional, que equivale a  $\xi_a = 8\pi r^3 \eta$ , con  $r$  igual al radio

de las partículas esféricas en rotación y  $\eta$  igual a la viscosidad.

En estas circunstancias, la ecuación de Debye-Smoluchowski para difusión rotacional de dipolos puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^\alpha f(x, t)}{\partial t^\alpha} = {}_0 D_t^{1-\alpha} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin\theta \left( S_\alpha \frac{\partial f}{\partial \theta} - M \frac{f}{\xi_a} \right) \right] \quad (4.53)$$

Aquí  $M$  representa el torque debido al campo eléctrico sinusoidal interno,

$$M = -\mu F_0 e^{i\omega t} \sin\theta \quad (4.54)$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar de la partícula y  $F_0$  es la magnitud del campo.

Para obtener la solución de la ecuación (4.30), Goychuk et. al. mostraron que la función solución corresponde a la transformación de Mittag-Leffler, que guía a la expresión de Cole-Cole

$$R^*(\omega) = \frac{(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (4.55)$$

donde  $\tau = A\eta$  es el tiempo de relajación para un dipolo representativo con movimiento isotrópico esférico en un campo eléctrico oscilante, y la cantidad  $A$  está dada por

$$A = \frac{4\pi R^3(\epsilon_0 + 2)}{k_B T(\epsilon_\infty + 2)} \quad (4.56)$$

$$\frac{\partial^\alpha f(x, t)}{\partial t^\alpha} = {}_0 D_t^{1-\alpha} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \frac{\partial \int_{-\infty}^t S_\alpha(t-t') f(\theta, t') dt'}{\partial \theta} - M \frac{f \int_{-\infty}^t S_\alpha(t-t') M(t') dt'}{k_B T} \right] \quad (4.57)$$

Con base en Di Marzio-Bishop, se asume que una solución para la Ec.(4.34) tiene la forma

$$f = \frac{1}{2\pi} \left( 1 + B(t) \frac{\mu F_0}{k_B T} \exp(i\omega t) \cos\theta \right) \quad (4.58)$$

Se realiza una transformada de Laplace de la ecuación (4.34),

$$L[{}_0D_t^{1-\alpha} f(t)] = s^{-\alpha} f(s) - D_t^{-\alpha} f(t)|_{t=0} \quad (4.59)$$

Bajo estas condiciones, la solución para  $f$  requiere la siguiente condición para la expresión  $B$

$$B(\omega) = \frac{1}{1 + [i\omega\tau(\omega)]^a} \quad (4.60)$$

y por el tiempo de relajación Debye-Stokes-Einstein:

$$\tau^*(\omega) = \frac{1}{2S_a^*} = \frac{m\xi_a^*(\omega)}{2k_B T} \quad (4.61)$$

Esto corresponde a la ecuación de Cole-Cole

$$R^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau^*(\omega))^a} \quad (4.62)$$

### 4.3.1. Primera función de memoria fraccional

Para determinar la primera función de memoria es necesario conocer la evolución de la función de autocorrelación. Esto se logra añadiendo un kernel de memoria a la ecuación integrodiferencial parcial.

Una convolución es un operador utilizado para unir dos funciones  $f$  y  $g$ , y generar una tercera función correspondiente a la superposición de ambas. La convolución arroja un promedio durante un lapso de tiempo, es decir, se trata de un promedio móvil. La función de memoria es producto de una convolución.

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\eta)g(t-\eta)d\eta \quad (4.63)$$

A su vez, la función de autocorrelación es un tipo de convolución en el que se superpone la función a sí misma, considerando un pequeño desfase en el espacio o el tiempo. La función de autocorrelación integra el producto de la función con respecto de sí misma a un tiempo o espacio, posterior o anterior.

La función de autocorrelación en el tiempo  $t$  con un desfase  $\tau$  tiene la forma

$$\Phi_g(\tau) = g(\tau) * g(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t+\tau)g(t)dt = \int_{-\infty}^{\infty} g(t)g(t-\tau)dt \quad (4.64)$$

La función de correlación de la primera memoria incluye un kernel de memoria

$$\frac{d^a \Phi(t)}{dt^a} = - \int_0^t K_1(t-t')\phi(t')dt' \quad (4.65)$$

La transformada de Laplace de una convolución es la convolución original, pero en el espacio recíproco. Así, cuando se aplica la transformada de Laplace a la ecuación anterior, se obtiene que

$$b(i\omega\tau_H)^a \phi^*(\omega) - \phi(0) = -K_1^*(\omega)N_2 \quad (4.66)$$

donde  $N_2$  es una constante dimensional.

#### 4.3.2. Segunda función de memoria fraccional

$$\frac{d^a K_1(t)}{dt^a} = - \int_0^t K_2(t-t')K_1(t')dt' \quad (4.67)$$

La transformada de Laplace es

$$b(i\omega\tau^*)^1 K_1^*(\omega) - K_1(0) = -K_2^*(\omega)K_1^*(\omega)N_3 \quad (4.68)$$

$$K_2^* = \frac{K_1(0)}{N_3 K_1^*(\omega)} - \frac{b(i\omega\tau_{HN})^a}{N_3} \quad (4.69)$$

donde  $N_3$  es una constante para quitar las dimensiones a la ecuación y se determina evaluando la segunda memoria a frecuencia 0

$$K_2(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} K_2^*(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{K_1(0)}{N_3 K_1^*(\omega)} - \frac{b(i\omega\tau_{HN})^a}{N_3} = \frac{1}{N_3} \quad (4.70)$$

Así,

$$\frac{K_2^*(\omega)}{K_2(0)} = \frac{1}{b(i\omega\tau_{HN})^a} \left[ \frac{1}{R^*(\omega)} - 1 \right] - b(i\omega\tau_{HN})^a \quad (4.71)$$

# Capítulo 5

## Resultados

Este modelo utiliza la función de correlación, así como la primera y de la segunda memoria en su formulación con cálculo fraccional.

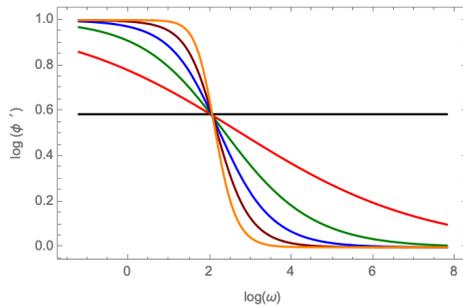
A grandes rasgos se presentan dos grandes conjuntos de gráficas. El primero corresponde a las gráficas con  $\alpha$  constante y una variación de 0.2 para  $\beta$ . El segundo conjunto incluye las gráficas que mantienen  $\beta$  constante y tienen una variación de 0.2 en  $\alpha$ .

Cada gráfica representa una variación en la temperatura de dos grados, desde 212° - 232°.

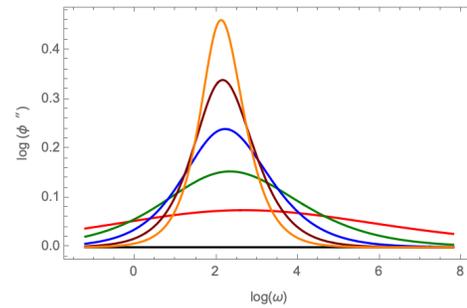
## 5.1. Primera sección. Modelos con $\alpha$ constante

### 5.1.1. Modelo con $\alpha=0.1$

#### Constante dieléctrica con $\alpha=0.1$



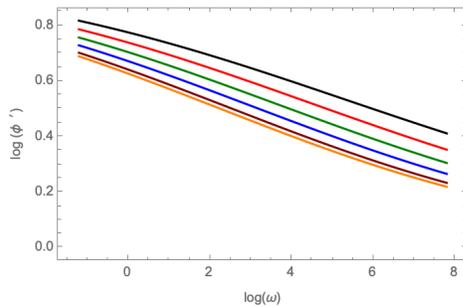
(a)  $\varepsilon'$  con  $\alpha=0.1$ . Parte real.



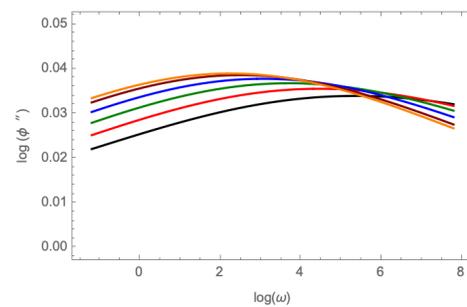
(b)  $\varepsilon''$  con  $\alpha=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.1:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

#### Función de correlación con $\alpha=0.1$



(a)  $\phi$  con  $\alpha=0.1$ . Parte real



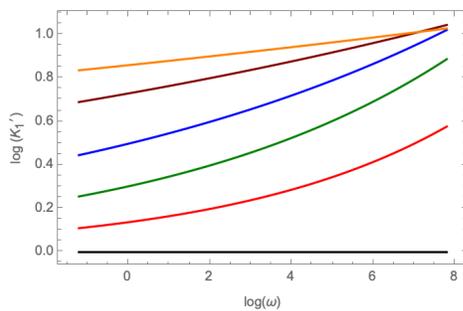
(b)  $\phi$  con  $\alpha=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.2:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

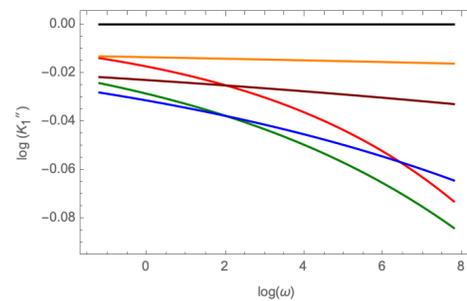
En la parte real de la función de autocorrelación con un valor constante de  $\alpha=0.1$ , es posible observar que a una mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0. En ausencia de excitación del campo, la correlación se acerca a 1. Además, se observa que, para un  $\alpha$  constante, el valor inicial de autocorrelación es menor, cuando  $\beta$  es mayor. Para una  $\beta$  pequeña, en cambio, la autocorrelación es más alta y disminuye con el aumento de la frecuencia.

La parte imaginaria de la función de autocorrelación se puede interpretar como la disipación de energía en el sistema. Se puede observar que a medida que aumenta  $\beta$ , el máximo se desplaza a la izquierda, al régimen de bajas frecuencias. Para betas menores a 0.5, la disipación de energía tiene su máximo a altas frecuencias, cuando la autocorrelación es pequeña. Para betas mayores a 0.5, la disipación de energía tiene su máximo a bajas frecuencias, cuando la autocorrelación es alta.

### Primera memoria con $\alpha=0.1$



(a)  $_1$  con  $\alpha=0.1$ . Parte real



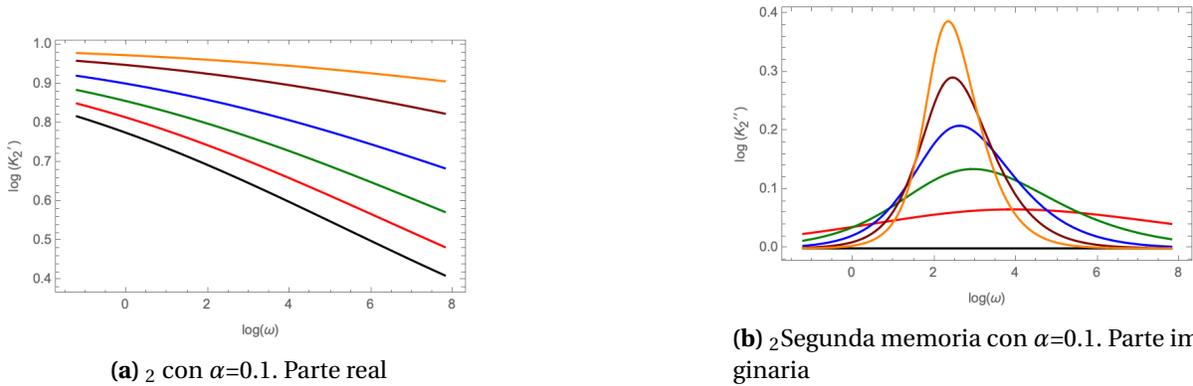
(b)  $_1$  con  $\alpha=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.3:**  $212^\circ$  (negro),  $214^\circ$  (rojo),  $216^\circ$  (verde),  $218^\circ$  (azul),  $220^\circ$  (rojo oscuro),  $222^\circ$  (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones no se superponen y tienden a 1. A medida que aumenta el valor de  $\beta$ , el valor inicial crece.

En la parte imaginaria, las funciones se entrecruzan. Se observa que para  $0.2 < \beta < 1$ , las funciones se separan y tienden a  $-\infty$ . Para la  $\beta$  más grande, la función tiende a ser constante.

**Segunda memoria con  $\alpha=0.1$**

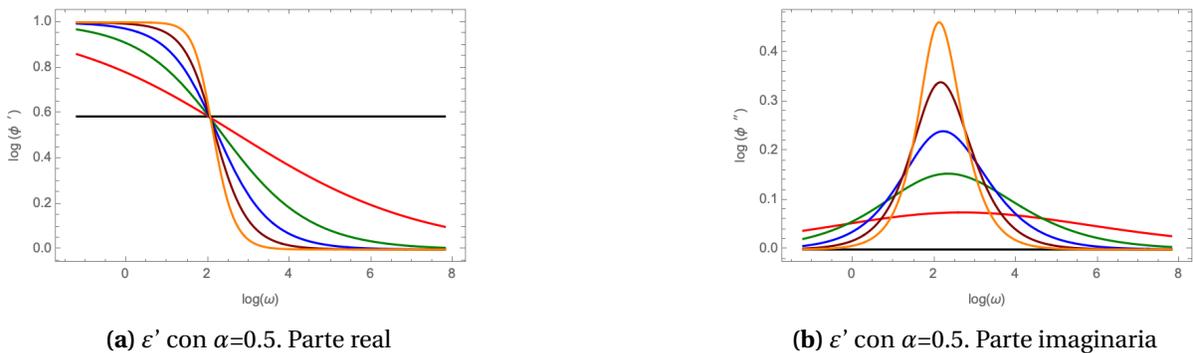


**Figura 5.4:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

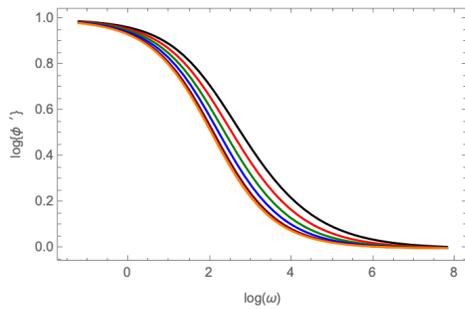
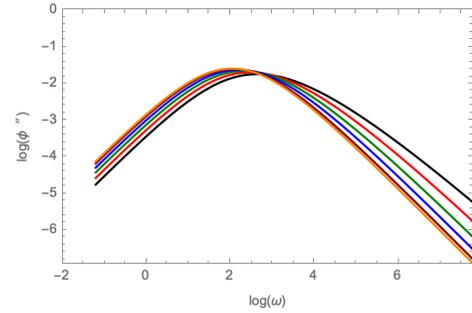
En la parte real, las curvas se distinguen y tienden a 0. Entre más alta es la  $\beta$ , más alto es el valor inicial de la segunda memoria. En la parte imaginaria se observa que a partir de  $\beta=0.4$ , los máximos se hallan mejor definidos. Además, el máximo va disminuyendo y se va desplazando a la izquierda, debido a que la función sufre un ensachamiento.

**5.1.2. Modelo con  $\alpha=0.5$**

**Constante dieléctrica con  $\alpha=0.5$**



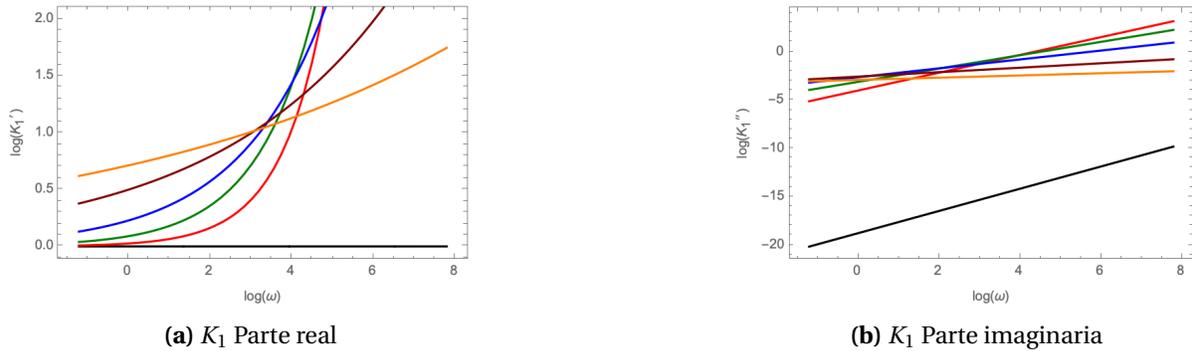
**Figura 5.5:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

**Función de correlación con  $\alpha=0.5$** **(a)**  $\phi$  con  $\alpha=0.5$ . Parte real**(b)**  $\phi$  con  $\alpha=0.5$ . Parte imaginaria**Figura 5.6:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

Cuando se mantiene constante  $\alpha = 0.5$ , la parte real de la función de autocorrelación muestra que a mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0. En ausencia de excitación del campo, la autocorrelación se acerca a 1.

Como en el caso de  $\alpha=0.1$ , se observa aquí que el valor inicial de autocorrelación es menor cuando  $\beta$  es mayor. Para una  $\beta$  pequeña, en cambio, la autocorrelación es más alta y disminuye con el aumento de la frecuencia. Los cambios de concavidad se dan en un espacio de tiempo muy corto, entre 2 y 4 Hz. A partir de la frecuencia de 7 hz, ya no existe correlación.

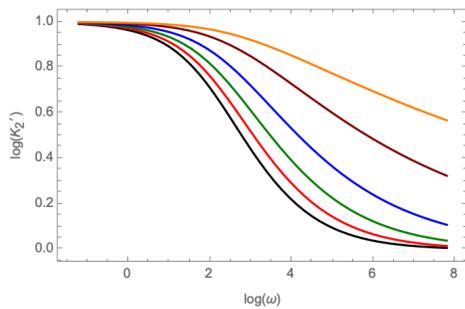
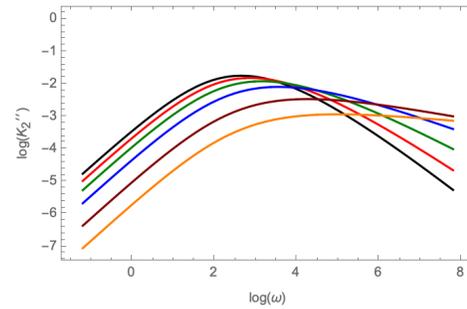
En la parte imaginaria, se puede observar que a medida que  $\beta$  aumenta, el máximo se desplaza a la izquierda, al régimen de bajas frecuencias. Todos los máximos se encuentran a una frecuencia de entre 1 y 4.5 Hz. A diferencia del modelo con  $\beta=0.1$ , aquí los máximos están mejor definidos, se han desplazado a la izquierda y ocurren en el rango de frecuencias entre 1 y 3 Hz. Para betas menores a 0.5, la disipación de energía tiene su máximo a altas frecuencias, cuando la autocorrelación es pequeña. Para betas mayores a 0.5, la disipación de energía tiene su máximo a bajas frecuencias, cuando la autocorrelación es alta.

**Primera memoria con  $\alpha=0.5$** 

**Figura 5.7:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones se entrecruzan. Las funciones con  $0 < \beta < 1$  tienden a agruparse y a crecer rápidamente. Para el valor más grande de  $\beta$ , el crecimiento es más lento.

En la parte imaginaria, las funciones se entrecruzan. Se observa que para  $0 < \beta < 1$ , las funciones tienden a separarse a medida que aumenta la frecuencia. Para la  $\beta$  más grande, la función tiende a ser constante. La  $\beta=0$  hace que el valor inicial sea mucho más bajo que el resto, pero que crezca con mayor rapidez que el resto de funciones.

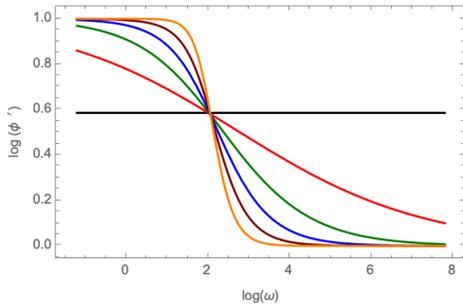
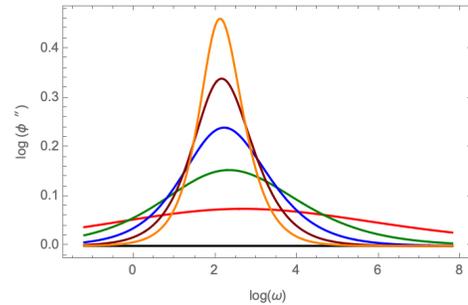
**Segunda memoria con  $\alpha=0.5$** **(a)**  $K_2$  con  $\alpha=0.5$ . Parte real**(b)**  $K_2$  con  $\alpha=0.5$ . Parte imaginaria**Figura 5.8:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real, las curvas se distinguen y tienden a 0. Entre más alta es la  $\beta$  inicial, más alto es el valor inicial de la segunda memoria. Sin embargo, las funciones decrecen más rápido a medida que disminuye su  $\beta$ .

En la parte imaginaria se observa que los máximos están mejor definidos para los valores más pequeños de  $\beta$ . Se observa que a medida que aumenta el valor de  $\beta$ , las curvas se vuelven cada más asimétricas.

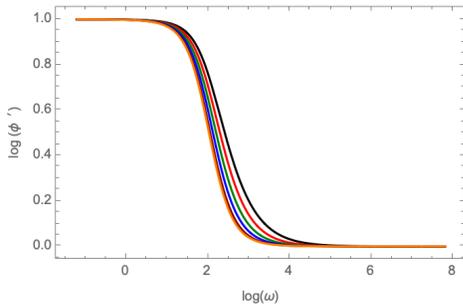
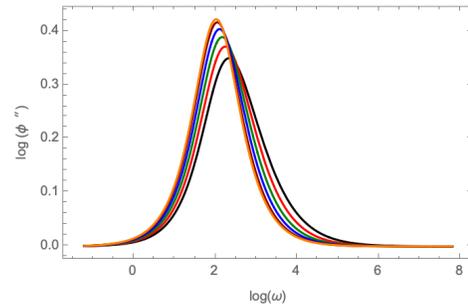
### 5.1.3. Modelo con $\alpha=0.9$

#### Constante dieléctrica con $\alpha=0.9$

(a)  $\varepsilon'$  con  $\alpha=0.9$ . Parte real(b)  $\varepsilon''$  con  $\alpha=0.9$ . Parte imaginaria

**Figura 5.9:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

#### Función de correlación con $\alpha=0.9$

(a)  $\phi$  con  $\alpha=0.9$ . Parte real(b)  $\phi$  con  $\alpha=0.9$ . Parte imaginaria

**Figura 5.10:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

Para  $\alpha = 0.9$ , la parte real de la función de autocorrelación sigue mostrando que a mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0. Al igual que en los casos con  $\alpha=0.1$  y  $\alpha=0.5$ , en ausencia de excitación del campo, la autocorrelación tiende a ser total.

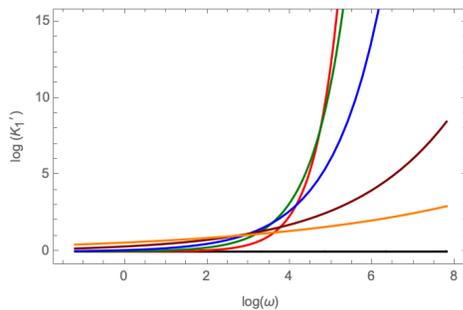
Como en los casos anteriores, se observa que el valor inicial de autocorrelación es menor a medida que aumenta  $\beta$ . Para una  $\beta$  pequeña, en cambio, el valor de la función de autocorrelación es más alto. También aquí la autocorrelación disminuye a medida que aumenta la

frecuencia. Para la parte real, los cambios de concavidad se dan en un espacio de tiempo muy corto, entre 2 y 3 Hz. A partir de la frecuencia de 5 Hz, ya no existe correlación.

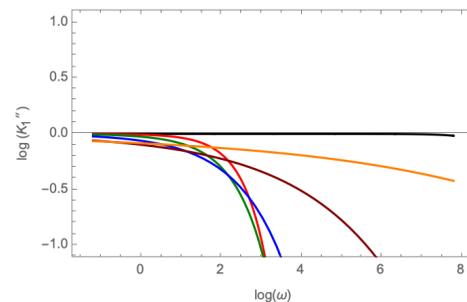
En la parte imaginaria, vuelve a observarse que a medida que aumenta  $\beta$ , el máximo se desplaza al régimen de bajas frecuencias. Todos los máximos se encuentran a una frecuencia en el intervalo de 1 y 3 Hz. Los máximos se encuentran todavía mejor definidos que en el caso de  $\beta=0.5$  y, como en los dos casos anteriores, los máximos se han desplazado al rango de frecuencias comprendido entre 1.8 y 3 Hz. En este caso, los valores de autocorrelación se encuentran muy juntos y siguen la misma tendencia, a pesar de las variaciones en el valor de  $\beta$ .

Como sucede con la parte real, todas las funciones se encuentran muy agrupadas, por lo que no se observan cambios significativos en la posición de sus máximos; sin embargo, sí se observa un aumento en la amplitud de la función, proporcional al tamaño de  $\beta$ .

### Primera memoria con $\alpha=0.9$



(a)  $K_1$  con  $\alpha=0.9$ . Parte real



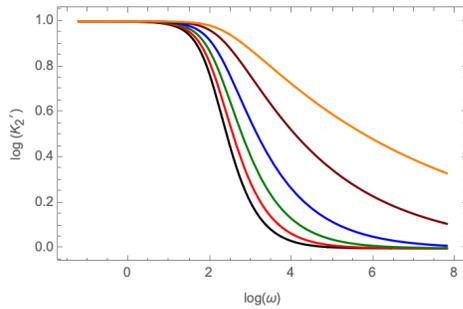
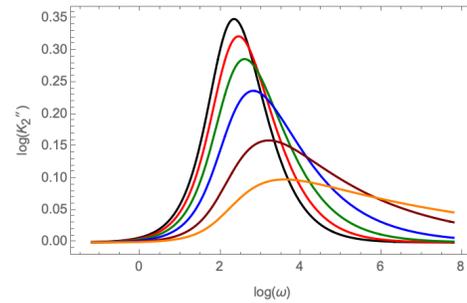
(b)  $K_1$  con  $\alpha=0.9$ . Parte imaginaria

**Figura 5.11:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones se entrecruzan. Las funciones con  $\beta=0.2$  y 0.4 tienden a agruparse y a crecer rápidamente. A medida que baja el valor de  $\alpha$  y aumenta la frecuencia, el crecimiento se vuelve más lento.

En la parte imaginaria, las funciones se entrecruzan para frecuencias bajas. Se observa que para  $\beta=0.2, 0.4$  y 0.6, las funciones tienden a agruparse a medida que aumenta la frecuencia. Para

la  $\beta$  más grande, la función decrece más lentamente que el resto de funciones. Prácticamente, no hay variaciones en los valores iniciales en función de  $\beta$ .

**Segunda memoria con  $\alpha=0.9$** **(a)**  $K_2$  con  $\alpha=0.9$ . Parte real**(b)**  $K_2$  con  $\alpha=0.9$ . Parte imaginaria**Figura 5.12:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

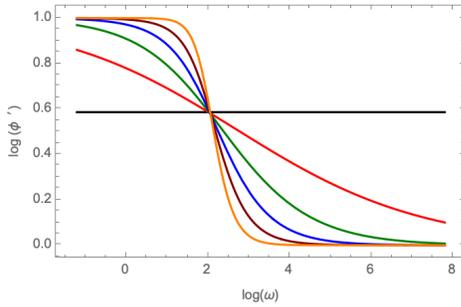
Como en el caso anterior, en la parte real, las curvas se distinguen y tienden a 0. Entre más alta es la  $\beta$  inicial, más alto es el valor inicial de la segunda memoria. Las funciones decrecen más rápido a medida que disminuye su  $\beta$ .

En la parte imaginaria se observa que los máximos están mejor definidos que para  $\alpha = 0.5$ , sobre todo para los menores valores de  $\beta$ . Se observa que a medida que aumenta el valor de  $\beta$ , el valor inicial de la función es menor y las curvas se vuelven cada vez más asimétricas.

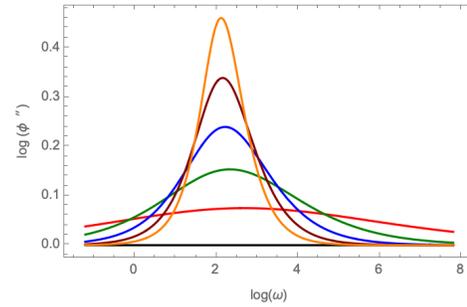
## 5.2. Segunda sección. Modelos con $\beta$ constante

### 5.2.1. Modelos con $\beta=0.1$

#### Constante dieléctrica con $\beta=0.1$



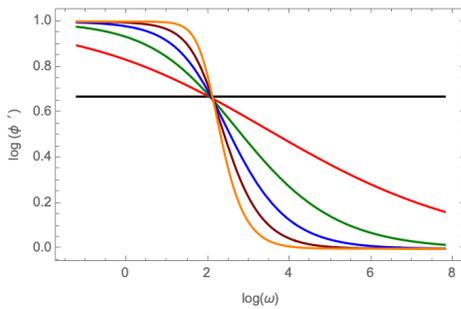
(a)  $\varepsilon'$  con  $\beta=0.1$ . Parte real



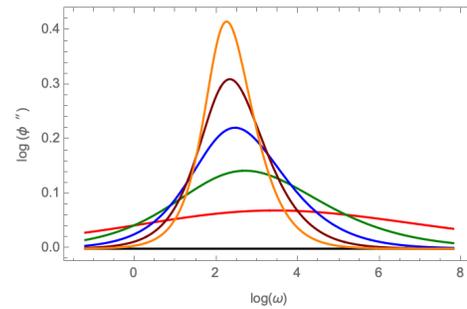
(b)  $\varepsilon'$  con  $\beta=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.13:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

#### Función de correlación con $\beta=0.1$



(a)  $\phi$  con  $\beta=0.1$ . Parte real



(b)  $\phi$  con  $\beta=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.14:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

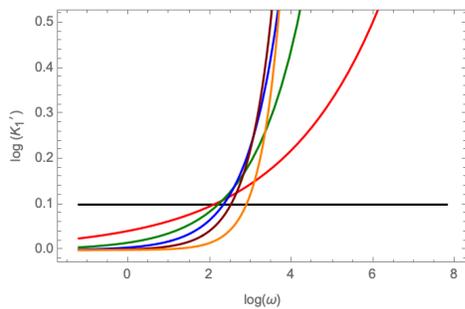
Al igual que en los casos con  $\alpha$  constante, para  $\beta = 0.1$  la parte real de la función de autocorrelación muestra que a mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0.

A diferencia de los casos con  $\alpha$  constante, en los que el valor inicial de la función de autocorrelación era inversamente proporcional al valor de  $\beta$ , aquí se observa que el valor inicial de

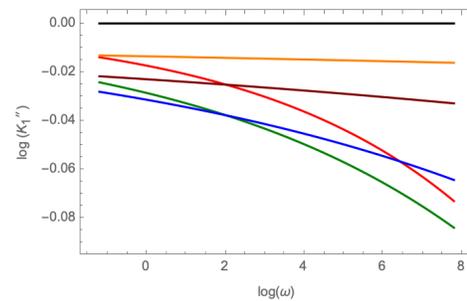
autocorrelación es directamente proporcional a  $\alpha$ . También aquí la autocorrelación disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Para la  $\alpha$  más pequeña, el valor de la función es constante. Para la parte real, los cambios de concavidad se dan en un espectro de tiempo muy pequeño, alrededor de los 2 Hz. Aquí las funciones no se encuentran superpuestas y son fácilmente distinguibles.

En la parte imaginaria, se observa que a medida que  $\alpha$  aumenta, el máximo se desplaza al régimen de bajas frecuencias. No hay disipación de energía para  $\alpha=0$ . Por otra parte, los máximos se encuentran bien definidos para los casos con  $\alpha>0.2$ . Tanto la altura de la curva, como la posición del máximo, son proporcionales a  $\alpha$ .

### Primera memoria con $\beta=0.1$



(a)  $K_1$  con  $\beta=0.1$ . Parte real

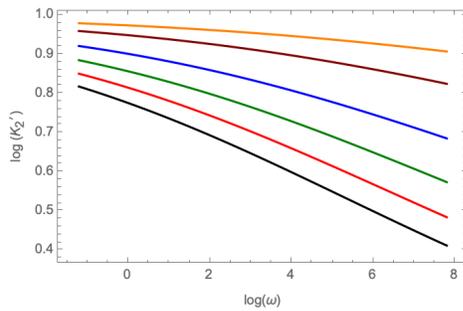
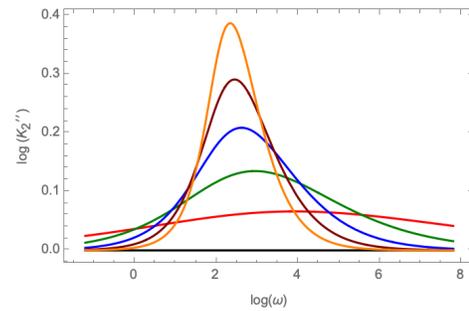


(b)  $K_1$  con  $\beta=0.1$ . Parte imaginaria

**Figura 5.15:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones se entrecruzan. Las funciones con  $0<\alpha<1$  tienden a agruparse y a crecer rápidamente, a medida que aumenta la frecuencia. La función con  $\alpha=0.2$  (curva roja) tiende a separarse del resto creciendo más lentamente. A medida que baja  $\alpha$ , el valor de partida disminuye.

En la parte imaginaria, las funciones se entrecruzan. Se observa que para  $0<\beta<1$ , las funciones decrecen con distintas velocidades. Para la  $\beta$  más grande (curva naranja), la función decrece muy lentamente en comparación con el resto de funciones.

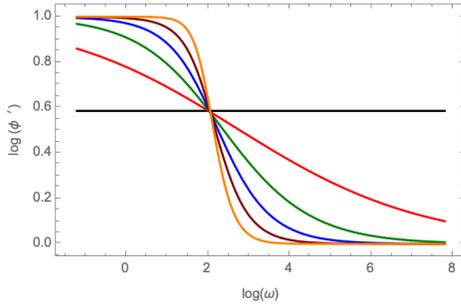
**Segunda memoria con  $\beta=0.1$** **(a)**  $K_2$  con  $\beta=0.1$ . Parte real**(b)**  $K_2$  con  $\beta=0.1$ . Parte imaginaria**Figura 5.16:**  $212^\circ$  (negro),  $214^\circ$  (rojo),  $216^\circ$  (verde),  $218^\circ$  (azul),  $220^\circ$  (rojo oscuro),  $222^\circ$  (naranja)

Al igual que en los casos con  $\alpha$  constante, las curvas con  $\beta$  constante de la parte real son distinguibles y tienden a 0. Entre más alta es  $\alpha$  inicial, más alto es el valor inicial de la segunda memoria. Las funciones decrecen más rápido a medida que disminuye su  $\alpha$ .

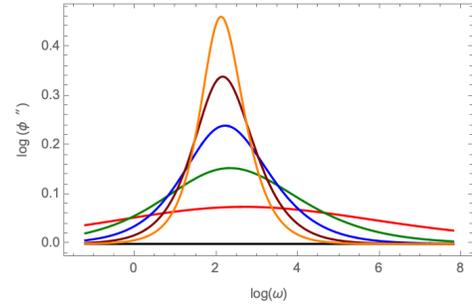
En la parte imaginaria se observa que los máximos se definen mejor a medida que crece  $\alpha$ . Se observa que a medida que aumenta el valor de  $\alpha$ , el valor inicial de la función es menor y las curvas se vuelven cada más simétricas.

### 5.2.2. Modelo con $\beta=0.5$

#### Constante dieléctrica con $\beta=0.5$



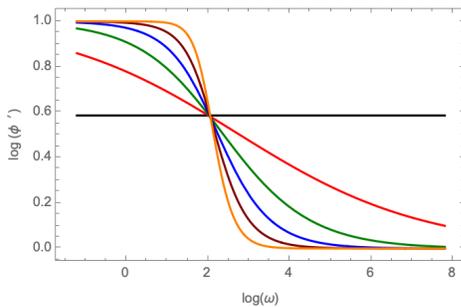
(a)  $\varepsilon'$  con  $\beta=0.5$ . Parte real



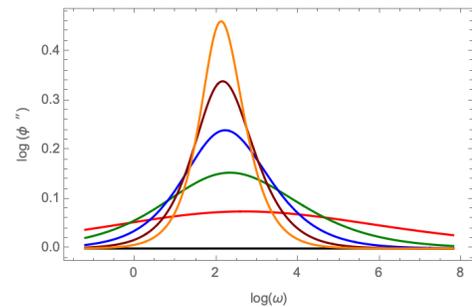
(b)  $\varepsilon'$  con  $\beta=0.5$ . Parte imaginaria

**Figura 5.17:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

#### Función de correlación con $\beta=0.5$



(a)  $\phi$  con  $\beta=0.5$ . Parte real



(b)  $\phi$  con  $\beta=0.5$ . Parte imaginaria

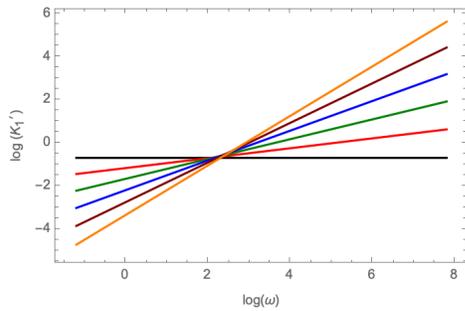
**Figura 5.18:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

Al igual que en los casos con  $\alpha$  constante, para  $\beta=0.5$  la parte real de la función de autocorrelación muestra que a una mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0.

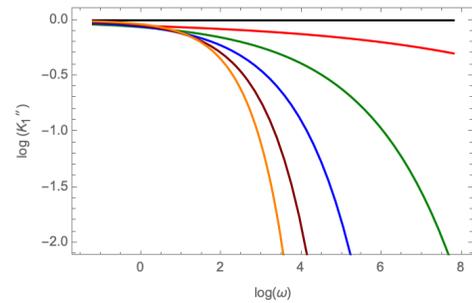
De la misma manera que en el caso de  $\beta=0.1$ , aquí se observa que el valor inicial de autocorrelación es proporcional a  $\alpha$ . También aquí la autocorrelación disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Para la  $\alpha$  más pequeña, el valor de la función es constante. Para la parte real, los cambios de concavidad se dan en un espectro de tiempo muy pequeño, alrededor de los 2 Hz. Las funciones no se encuentran superpuestas y son fácilmente distinguibles.

En la parte imaginaria, se observa que a medida que aumenta  $\alpha$ , el máximo se desplaza al régimen de bajas frecuencias. Tampoco aquí hay disipación de energía para un  $\alpha=0$ . Como en el caso anterior, los máximos se encuentran bien definidos para los casos con  $\alpha>0.2$ . La altura de la curva y la posición del máximo son proporcionales a  $\alpha$ .

### Primera memoria con $\beta=0.5$



(a)  $K_1$  con  $\beta=0.5$ . Parte real

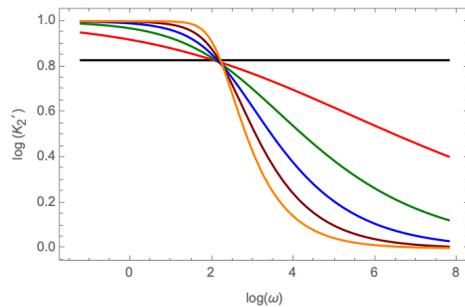
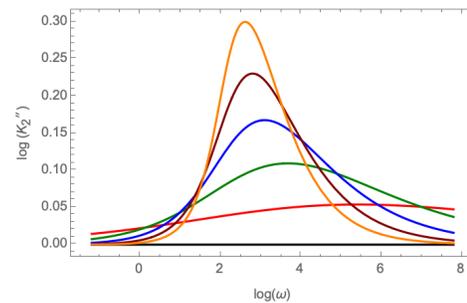


(b)  $K_1$  con  $\beta=0.5$ . Parte imaginaria

**Figura 5.19:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones no se entrecruzan y tienden a crecer más rápidamente a medida que aumenta el valor de  $\alpha$ . A medida que baja  $\alpha$ , el valor de inicio disminuye.

En la parte imaginaria, las funciones tampoco se entrecruzan y decrecen con distintas velocidades, en proporción al tamaño de  $\alpha$ .

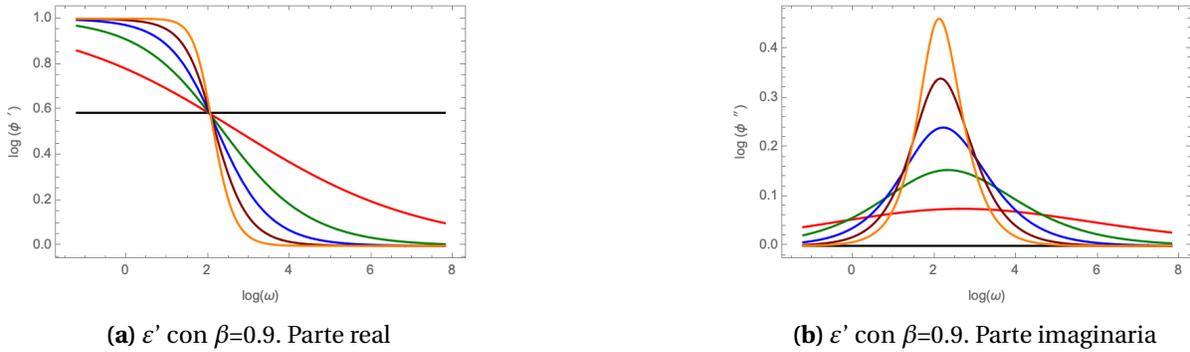
**Segunda memoria con  $\beta=0.5$** **(a)**  $K_2$  con  $\beta=0.5$ . Parte real**(b)**  $K_2$  con  $\beta=0.5$ . Parte imaginaria**Figura 5.20:**  $212^\circ$  (negro),  $214^\circ$  (rojo),  $216^\circ$  (verde),  $218^\circ$  (azul),  $220^\circ$  (rojo oscuro),  $222^\circ$  (naranja)

Las curvas con  $\beta=0.5$  de la parte real se distinguen con claridad y tienden a 0. Entre más alta es  $\alpha$  inicial, más alto es el valor inicial de la segunda memoria. A diferencia del modelo con  $\beta=0.1$ , las funciones decrecen más rápido a medida que aumenta su  $\alpha$ .

En la parte imaginaria se observa que los máximos se definen mejor a medida que crece  $\alpha$ . Se observa que a medida que aumenta el valor de  $\alpha$ , el valor inicial de la función es menor y las curvas se vuelven cada vez más simétricas.

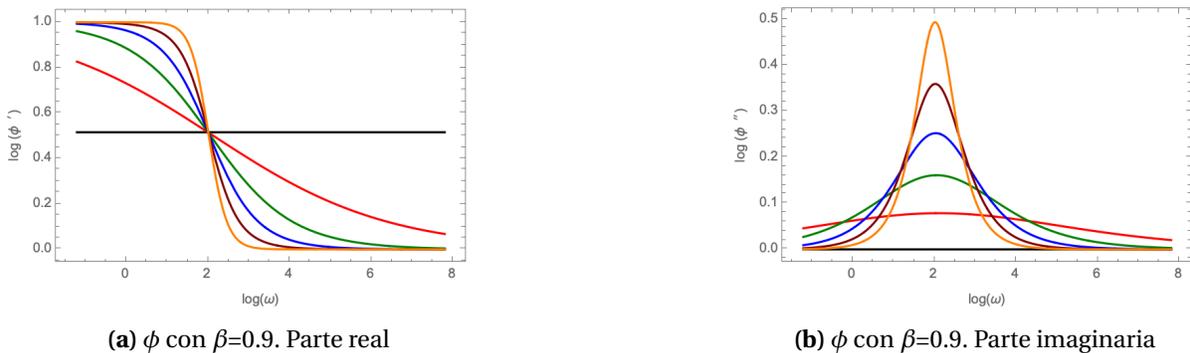
### 5.2.3. Modelo con $\beta=0.9$

#### Constante dieléctrica con $\beta=0.9$



**Figura 5.21:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

#### Función de correlación con $\beta=0.9$



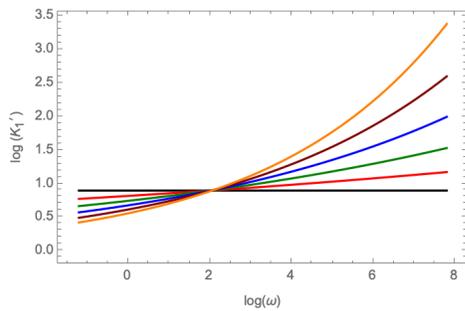
**Figura 5.22:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

Al igual que en los casos anteriores, para  $\beta = 0.9$  la parte real de la función de autocorrelación muestra que a mayor frecuencia o excitación del campo, la correlación de la partícula consigo misma tiende a 0.

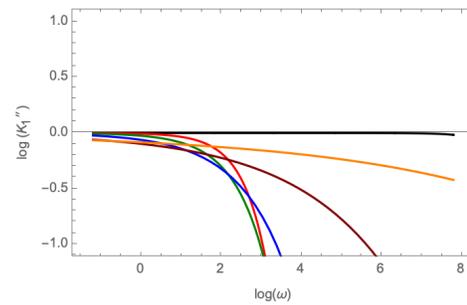
Al igual que el caso en que  $\beta=0.5$ , el valor inicial de autocorrelación es proporcional a  $\alpha$ . Para la  $\alpha$  más pequeña, el valor de la función es constante. Para la parte real, los cambios de concavidad se dan en un espacio de tiempo muy corto, alrededor de 2 Hz. Las funciones no se encuentran superpuestas y son fácilmente distinguibles.

En la parte imaginaria, se observa que a medida que aumenta  $\alpha$ , el máximo se desplaza al régimen de bajas frecuencias. Tampoco aquí hay disipación de energía para un  $\alpha=0$ . Como en el caso anterior, los máximos se encuentran bien definidos para los casos con  $\alpha>0.2$ . La altura de la curva y la posición del máximo son proporcionales a  $\alpha$ . Los máximos se forman ahora a frecuencias menores que en los casos con  $\beta = 0.1$  y  $\beta = 0.5$ . Por lo tanto, mediante la  $\beta$  se puede determinar la frecuencia en que aparecen los máximos.

### Primera memoria con $\beta=0.9$



(a)  $K_1$  con  $\beta=0.9$ . Parte real

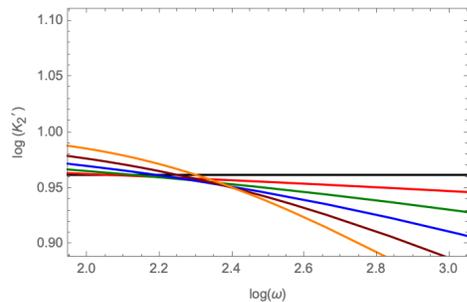
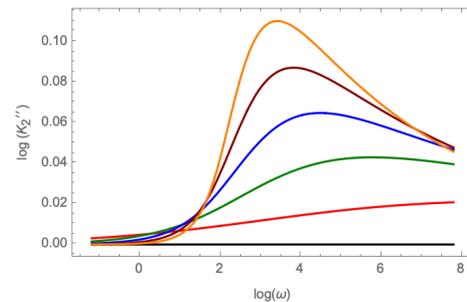


(b)  $K_1$  con  $\beta=0.9$ . Parte imaginaria

**Figura 5.23:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

En la parte real de la primera memoria, las funciones no se entrecruzan y tienden a crecer más rápidamente a medida que aumenta el valor de  $\alpha$ . A medida que baja la  $\alpha$ , el valor de inicio disminuye.

En la parte imaginaria, las funciones se entrecruzan como sucedía en el caso con  $\beta = 0.1$ . Cuando  $\alpha= 0.2, 0.4$  y  $0.6$ , las curvas tienden a agruparse y a decrecer rápidamente. Para el caso con el mayor valor,  $\alpha=1$ , el decrecimiento es menor.

**Segunda memoria con  $\beta=0.9$** **(a)**  $K_2$  con  $\beta=0.9$ . Parte real**(b)**  $K_2$  con  $\beta=0.9$ . Parte imaginaria**Figura 5.24:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (naranja)

Las curvas con  $\beta=0.9$  constante de la parte real se distinguen y tienden a valores negativos. Entre más alta es el  $\alpha$  inicial, más alto es el valor inicial de la segunda memoria. Como en el modelo con  $\beta=0.5$ , las funciones decrecen más rápido a medida que aumenta su  $\alpha$ .

En la parte imaginaria se observa que los máximos son más anchos que en el caso anterior y pierden simetría a medida que aumenta la frecuencia y disminuye su  $\alpha$ .

# Capítulo 6

## Relación con cantidades físicas

### 6.1. Viscosidad Rotacional

Para la primera memoria no existe una interpretación física definitiva. Por su parte, la segunda memoria puede relacionarse físicamente con la viscosidad compleja como han reportado Hernández et al. (2023).

Para demostrar la conexión entre esta cantidad física y la segunda memoria se parte de la relación de Cole-Cole

$$R^*(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau^*)^a} \quad (6.1)$$

si el tiempo de caída  $\tau$  se sustituye por  $A\eta^*$ ,

$$R^*(\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega A\eta^*(\omega))^a} \quad (6.2)$$

Si relacionamos esta ecuación con la [4.71], obtenemos que

$$\frac{K_2^*(\omega)}{K_2(0)} b(i\omega\tau_{HN})^a = (i\omega A\eta^*(\omega))^a \quad (6.3)$$

Por lo que

$$A\eta^*(\omega) = \left( \frac{K_2(\omega)}{K_2(0)} b\tau_{HN}^a \right)^{\frac{1}{a}} \quad (6.4)$$

Se obtiene la segunda memoria en función de la viscosidad

$$K_2^*(\omega) = A^a \frac{K_2(0)}{b\tau_{HN}^a} (\eta^*(\omega))^a \quad (6.5)$$

Para frecuencia igual a 0,

$$K_2(0) = A^a \frac{K_2(0)}{b\tau_{HN}^a} (\eta^*(0))^a \quad (6.6)$$

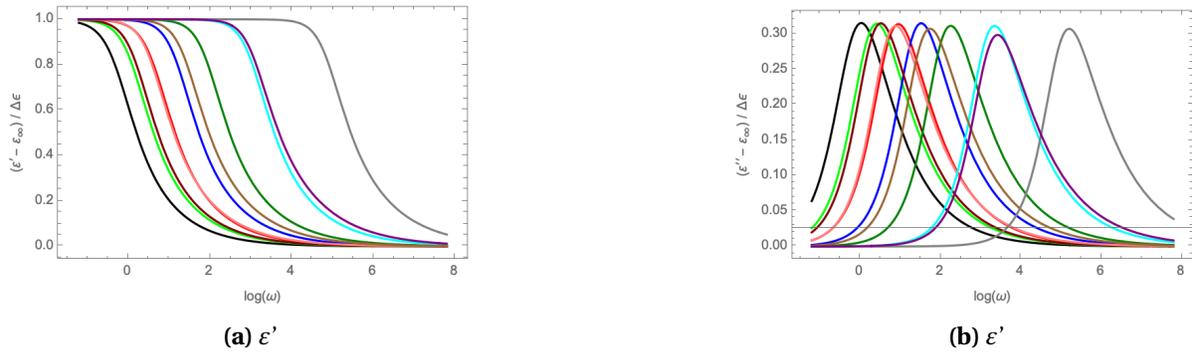
A frecuencia 0, la viscosidad  $\eta(0)$  es estática,

$$\eta(0) = \frac{b^{\frac{1}{a}} \tau_{HN}}{A} \quad (6.7)$$

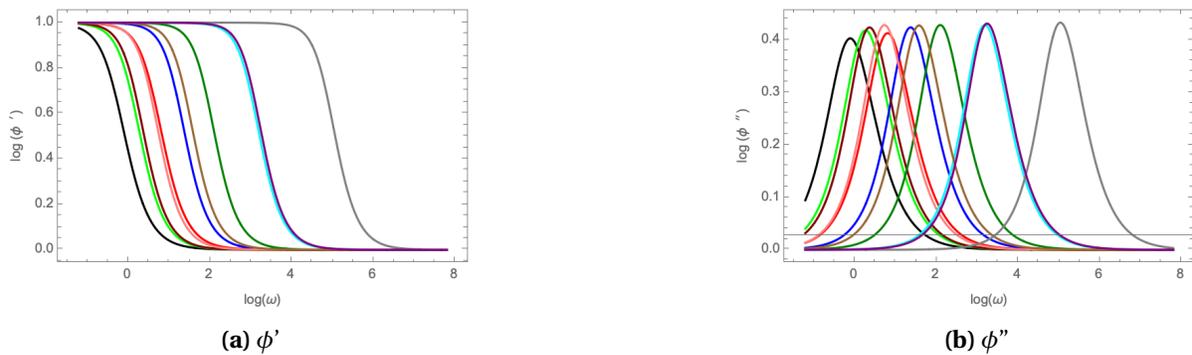
La segunda memoria se encuentra relacionada con la viscosidad compleja, y a frecuencias muy bajas o 0, se relaciona con la viscosidad estática. La viscosidad físicamente representa una fricción que disipa energía, de modo que la segunda memoria mostraría la disipación de energía mediante el campo de interacción de los dipolos (Hernández et al, 2023).

## 6.2. Resultados para OBPI

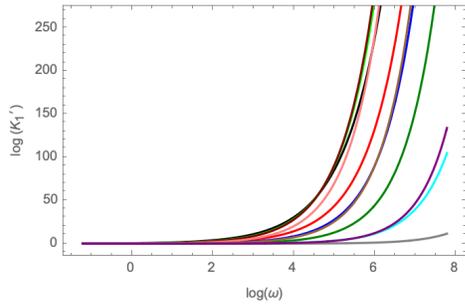
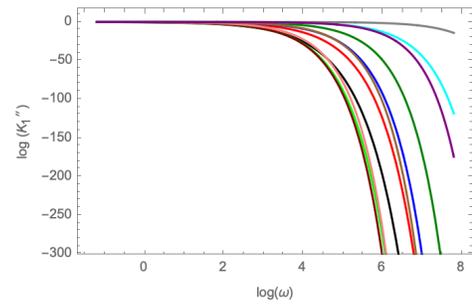
A continuación se aplica el modelo de HN al cristal líquido bifenilo-2-yl isobutirato (OBPI). Los parámetros de ajuste ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\tau$ ) se obtuvieron de (Hernández, 2023), para modelar tanto la parte real, como la imaginaria de la función de correlación, la relajación dieléctrica, la primera y segunda memoria, y la viscosidad.

**Constante dieléctrica**

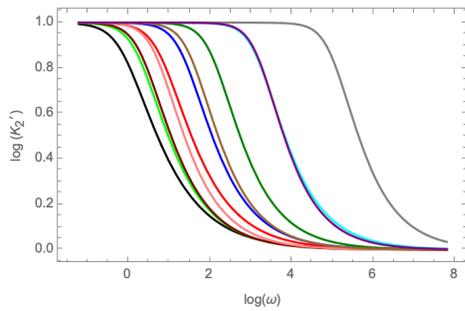
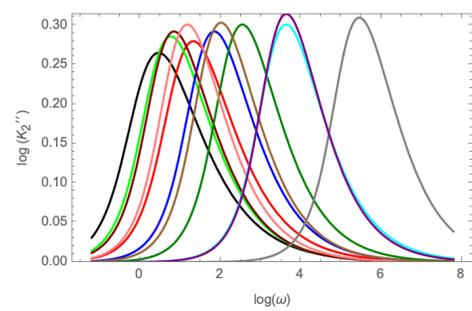
**Figura 6.1:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (verde oscuro), 224° (rosa), 226° (magenta), 228° (café), 230° (gris), 232° (cian)

**Función de correlación OBPI**

**Figura 6.2:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (verde oscuro), 224° (rosa), 226° (magenta), 228° (café), 230° (gris), 232° (cian)

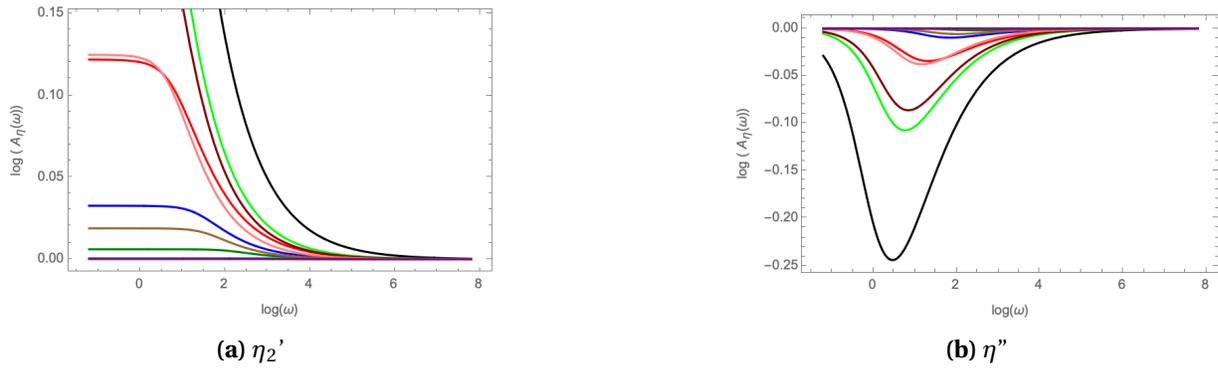
**Primera memoria****(a)  $K_1'$** **(b)  $K_1''$** 

**Figura 6.3:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (verde oscuro), 224° (rosa), 226° (magenta), 228° (café), 230° (gris), 232° (cian)

**Segunda memoria****(a)  $K_2'$** **(b)  $K_2''$** 

**Figura 6.4:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (verde oscuro), 224° (rosa), 226° (magenta), 228° (café), 230° (gris), 232° (cian)

### Viscosidad



**Figura 6.5:** 212° (negro), 214° (rojo), 216° (verde), 218° (azul), 220° (rojo oscuro), 222° (verde oscuro), 224° (rosa), 226° (magenta), 228° (café), 230° (gris), 232° (cian)

# Conclusiones

El propósito de este trabajo fue mostrar la aplicación del cálculo fraccional a la descripción de la relajación dieléctrica. Para ello, hemos revisado la teoría sobre materiales poliméricos y sobre la relajación dieléctrica. Hemos visto en qué consisten las diferentes formulaciones para describir la relajación dieléctrica, centrándonos en el modelo más utilizado que es el de Havriliak-Negami.

El modelo de Havriliak-Negami es una descripción física o fenomenológica, pues al modelo básico de Debye, le incorpora dos parámetros ( $\alpha$  y  $\beta$ , sin describir de forma precisa en qué consisten las interacciones intramoleculares en la cadena polimérica. Ambos parámetros cambian la forma de la curva de relajación, el primero ensanchando la curva; el segundo, aumentando su amplitud.

Es para el modelo de Havriliak Negami para el que hemos ofrecido la deducción de un formalismo que utiliza el cálculo fraccional, que nos permite encontrar la primera ( $K_1$ ) y segunda memoria ( $K_2$ ). Como se observó, ambas funciones incorporan un kernel de memoria, que permite recuperar información de los momentos inmediatamente anteriores.

Este trabajo se une a otros que muestran lo fructífero que puede ser el cálculo fraccional para describir fenómenos estocásticos, cuyo comportamiento dependa del momento inmediatamente anterior.

También se ha recuperado la interpretación física, propuesta por Hernández et al. (2023) de la segunda memoria: la fricción rotacional. Esto es importante, pues, como se señaló más arriba, los modelos fenomenológicos en realidad no explican físicamente qué sucede en el sistema; los parámetros que utilizan sirven para ajustar las curvas teóricas a las curvas obtenidas mediante experimentos, sin explicar en qué consisten físicamente.

Queda para trabajo posterior hacer una comparación más precisa sobre otras ventajas de incorporar cálculo fraccional a la descripción de la relajación dieléctrica; por ejemplo, su aplicación a nuevos modelos de relajación dieléctrica, la interpretación de la primera memoria o la medición de otros parámetros físicos como la difusividad o la conductividad.

# Apéndice A

## Transformadas de Laplace

La transformada de Laplace permite cambiar el dominio de una función por otro. Generalmente, se utiliza para pasar de un dominio de tiempo  $f(t)$  a uno de frecuencias  $f(s)$ .

La transformada de Laplace puede utilizarse para resolver ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, transformándolas en ecuaciones algebraicas.

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (\text{A.1})$$

, donde  $s = \sigma + i\omega$ .

La versión bilateral de la transformada se define como:

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (\text{A.2})$$

Cuando  $\sigma = 0$ ,  $s = i\omega$  se obtiene la transformada de Fourier.

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} f(t) dt \quad (\text{A.3})$$

Para nuestro trabajo resultó importante utilizar la transformada de la derivada en el tiempo.

La transformada de la derivada se realiza sustituyendo la función por su derivada dentro de la fórmula de la transformada.

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = \int_0^{\infty} f'(t)e^{-st} dt = f(t)e^{-st} \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt = -f(0) + sF(s) \quad (\text{A.4})$$

La transformada de la derivada de  $f(t)$  se obtiene multiplicando  $s$  por la transformada de la función, menos la función evaluada en condiciones iniciales

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = sF(s) - f(0) \quad (\text{A.5})$$

La fórmula general para derivadas de orden superior es

$$\mathcal{L}\{f^n(t)\} = s^n F(s) - s^{n-1} f(0) - \dots - s^2 f^{(n-3)}(0) - s f^{(n-2)}(0) - f^{(n-1)}(0) \quad (\text{A.6})$$

# Apéndice B

## Transformada de Fourier

La transformada de Fourier, como la transformada de Laplace permite pasar del dominio de una función a otro, generalmente de tiempo ( $t$ ) a frecuencia ( $\omega$ ). Se utiliza especialmente en el tratamiento de señales digitales, analógicas, mecánicas, térmicas, acústicas, etc.

La serie compleja de Fourier consiste en una sumatoria lineal de funciones armónicas.

$$f(t) = c_0 + \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{i\omega_n t} \quad (\text{B.1})$$

cuyos coeficientes  $c_n$  corresponden a los coeficientes de Euler,

$$c_n = \frac{1}{2p} \sum_{-p}^p f(t) e^{-i\omega_n t} dt \quad (\text{B.2})$$

A diferencia de la serie de Fourier, la integral de Fourier admite funciones no periódicas.

$$f(x) = \int_0^{\omega} f(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

(B.3)

A partir de esta ecuación se puede definir la transformada de Fourier

$$F(\omega) = \mathfrak{F}[f(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (\text{B.4})$$

y su inversa

$$f(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \quad (\text{B.5})$$

# Bibliografía

- Adachi K, Kotaka T (1993). “Dielectric normal mode relaxation.” *Progress in Polymer Science*, **18**(3), 585–622. doi:[10.1016/0079-6700\(93\)90018-8](https://doi.org/10.1016/0079-6700(93)90018-8).
- Askeland DR, Fulay PP, Wright WJ (2011). *The Science and Engineering of Materials*. Cengage Learning.
- Atangana A (2017). *Fractional Operators with Constant and Variable Order with Application to Geo-hydrology*. Academic Press.
- Boon JP, Yip S (1991). *Molecular Hydrodynamics*. Courier Corporation, New York.
- Bruno H f (1956). “Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss.” (2), 269–278. doi:[10.1063/1.1742462](https://doi.org/10.1063/1.1742462).
- Cole KS, Cole RH (1941). “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics.” *Journal of Chemical Physics*, **9**(4), 341–351. doi:[10.1063/1.1750906](https://doi.org/10.1063/1.1750906).
- De Gennes PG (1971). “Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles.” *Journal of Chemical Physics*, **55**(2), 572–579. doi:[10.1063/1.1675789](https://doi.org/10.1063/1.1675789).
- Del Castillo LF, Díaz-Calleja R, García-Bernabé A, Sanchis MJ (2002). “Properties of the first and second order memory functions of dielectric relaxation.” *Journal of Non-crystalline Solids*, **307-310**, 288–295. doi:[10.1016/s0022-3093\(02\)01478-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)01478-3).
- Del Castillo LF, Hernández SI, Garcia-Zavala A, Díaz-Calleja R (1998). “Effects of symmetric and antisymmetric stress tensors on N- and -dielectric relaxations.” *Journal of Non-crystalline Solids*, **235-237**, 677–681. doi:[10.1016/s0022-3093\(98\)00619-x](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00619-x).
- Doi M, Edwards SF (1978). “Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2: Molecular motion under flow.” *Journal of the Chemical Society*, **74**, 1802–1817. doi:[10.1039/f29787401802](https://doi.org/10.1039/f29787401802).

- Doi M, Edwards SF (1979). “Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4: Rheological properties.” *Journal of the Chemical Society*, **75**, 38–54. doi:[10.1039/f29797500038](https://doi.org/10.1039/f29797500038).
- García-Bernabé A, Lidón-Roger JV, Sanchis MJ, Díaz-Calleja R, Del Castillo LF (2015). “Interconversion algorithm between mechanical and dielectric relaxation measurements for acetate of *cis*- and *trans*-2-phenyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxane.” *Physical Review E*, **92**(4). doi:[10.1103/physreve.92.042307](https://doi.org/10.1103/physreve.92.042307).
- Havriliak S, Negami S (1966). “A complex plane analysis of  $\epsilon$ -dispersions in some polymer systems.” *J. Polym. Sci.*, **Part C 14**, 99–1170. ISSN 0022-3093.
- Havriliak S, Negami S (1967). “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers.” *Polymer*, **8**, 161–210. doi:[10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3). URL [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3).
- Hernández SI, Del Castillo LF, Castillo RJ, García-Bernabé A, Compañ V (2023). “Memory kernel formalism with fractional exponents and its application to dielectric relaxation.” *Physica D: Nonlinear Phenomena*, **612**, 128486. doi:[10.1016/j.physa.2023.128486](https://doi.org/10.1016/j.physa.2023.128486).
- Holze R (2007). “Impedance spectroscopy [E. Barsoukov and J.R. Macdonald (Eds.).]” *Journal of Solid State Electrochemistry*, **12**(5), 651–653. doi:[10.1007/s10008-007-0260-1](https://doi.org/10.1007/s10008-007-0260-1).
- Nee TW, Zwanzig R (1970). “Theory of dielectric relaxation in polar liquids.” *Journal of Chemical Physics*, **52**(12), 6353–6363. doi:[10.1063/1.1672951](https://doi.org/10.1063/1.1672951).
- Reitz JR, Milford FJ, Christy RW (1996). *Fundamentos de la teoría electromagnética*. Addison-Wesley, México.
- Rouse PE (1953). “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers.” *Journal of Chemical Physics*, **21**(7), 1272–1280. doi:[10.1063/1.1699180](https://doi.org/10.1063/1.1699180).
- Solymar L, Walsh D, Syms RRA (2014). *Electrical properties of materials*. Oxford University Press, China.
- Stockmayer WH (1967). “Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers.” *Pure and Applied Chemistry*, **15**(3-4), 539–554. doi:[10.1351/pac196715030539](https://doi.org/10.1351/pac196715030539).

Torres A (2016). “Cálculo fraccionario y mecánica celeste.” *Instituto de Matemáticas. UNAM*, pp. 1–4. URL <https://www.matem.unam.mx/investigacion/fordecyt/talleric2016/alejandra-torres/view>.