

DISCUSION DE LOS TRATAMIENTOS DE DEBYE Y DE ONSAGER PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA

P. BRITO, C. GROSSE y H. MECHETTI

SUMMARY

The Onsager theory for the dielectric constant is revised, allowing a new interpretation for the torque between the local field and the molecular dipole moment. This approach makes it possible to compare and discuss the theories of Debye and Onsager for their results on local field, molecular moment, torque, total polarizability and dielectric constant.

All the discussion is given without the use of any molecular model, characterizing the molecule by μ_0 and α which are, respectively, the permanent dipole moment and the deformation polarizability.

I. INTRODUCCION

Con la finalidad de relacionar las propiedades microscópicas no medibles: polarizabilidades electrónica y atómica y momento dipolar, y las propiedades macroscópicas medibles: densidad y constante dieléctrica, diferentes autores [1, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13] han elaborado modelos que intentan justificar la respuesta de un medio dieléctrico, polar o no, a una excitación provocada por un campo externo.

Los tratamientos usados se diferencian en las aproximaciones usadas en la solución del problema. Un análisis de ellas permite concluir que hay dos esquemas fundamentales: el de Mosotti [1] y el de Onsager [6]. El primero fue desarrollado específicamente para medios no polares (considerado también por Clausius [3] y Lorentz [9]) y cabe a Debye [5] el haberlo extendido para medios polares, mientras que el segundo lo fue sólo para medios polares.

II. DESARROLLO DE LOS TRATAMIENTOS DE DEBYE Y DE ONSAGER

Ambos tratamientos tienen en común la adopción de una molécula como central y analizan su comportamiento bajo la influencia media que sobre ella ejercen las restantes y hacen finalmente que la solución sea autoconsistente por reconocer que todas las moléculas deben tener las mismas propiedades y comportamiento que la central.

La técnica usada consiste en describir una superficie esférica, de características propias a cada uno de los esquemas citados, centrada en una molécula (la denominada central) para luego discutir la influencia que sobre esa molécula ejercen las moléculas restantes en relación a esa superficie. Así, ambos tratamientos consideran que las moléculas externas a ella se comportan en conjunto como un medio dieléctrico continuo, polarizado por el campo externo y por el campo dipolar de las moléculas internas a la misma.

En lo que sigue denominaremos "cavidad" a toda la región interna a la superficie esférica. Llamando μ al momento dipolar total de las moléculas internas, la solución del problema electrostático muestra la existencia de dos campos uniformes en la cavidad, debidos a las moléculas externas y al campo aplicado. Estos campos son: el de cavidad G , de valor

$$\vec{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} = \eta \vec{E} \quad (1)$$

orientado en la dirección del campo aplicado E , e independiente del radio de la cavidad, y el de reacción R , de valor

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{\mu}}{b^3} = \frac{\gamma}{b^3} \vec{\mu} \quad (2)$$

orientado en la dirección del dipolo μ de las moléculas internas y dependiente del radio b de la cavidad.

La suma de estos dos campos, más el campo F_3 que es el debido a las moléculas dentro de la cavidad y medido en la posición de la molécula central, constituye el campo local F , es decir

$$\vec{F} = \vec{G} + \vec{R} + \vec{F}_3 \quad (3)$$

A fin de calcular el valor particular de F' , es necesario fijar la magnitud de b para luego determinar el valor del momento dipolar μ . En la elección del radio de la cavidad estriba la diferencia fundamental entre los esquemas de Debye y de Onsager.

Debye considera que la cavidad es macroscópica, de radio c , de forma que las moléculas dentro de la cavidad se comportan como entes individuales en relación a la molécula central, mientras que en relación a puntos exteriores a la cavidad, se comportan en conjunto como una esfera dieléctrica de polarización uniforme P y cuyo momento dipolar tiene por valor

$$\mu = \frac{4\pi}{3} c^3 P = \frac{4\pi}{3} c^3 N \langle m \rangle \quad (4)$$

donde N es el número de moléculas por unidad de volumen y $\langle m \rangle$ su momento molecular medio. Onsager considera que la cavidad es microscópica, de radio a , tal que su volumen es igual al asignado a cada molécula y definido de forma que

$$\frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{1}{N} \quad (5)$$

El momento μ de las moléculas interiores, se reduce en este caso, al momento m de la molécula central.

Los valores que toma el campo local para cada uno de los esquemas considerados, son en consecuencia

a) Debye

$$\vec{F}' = \eta \vec{E} + \frac{\gamma}{c^3} \frac{4\mu}{3} c^3 N \langle \vec{m} \rangle + \vec{F}_3 \quad (6)$$

que se obtiene de las ecuaciones (2) y (4) y sustituyendo b por c . Teniendo presente la ec. (5), la anterior expresión puede ser escrita como

$$\vec{F}' = \eta \vec{E} + \frac{\gamma}{a^3} \langle \vec{m} \rangle + \vec{F}_3 = \vec{G} + \langle \vec{R} \rangle + \vec{F}_3 \quad (7)$$

b) Onsager

$$\vec{F} = \eta \vec{E} + \frac{\gamma}{a^3} \vec{m} = \vec{G} + \vec{R} \quad (8)$$

que se obtiene de la ec. (2) al reemplazar b por a .

Vamos a deducir a continuación la expresión de la constante dieléctrica de un líquido polar puro, en función de los parámetros moleculares μ_0 y α que representan el momento dipolar permanente en vacío y la polarizabilidad de deformación respectivamente, usando los esquemas de campo local desarrollados anteriormente. A fin de poder comparar los resultados que se obtengan, vamos a apartarnos del trabajo original de Onsager por cuanto no utilizaremos su modelo molecular, caracterizando a la molécula sólo por los parámetros citados, ya que se demuestra [2] que los valores por él obtenidos son independientes del modelo molecular usado. Esto permite por otra parte, extender el uso de su concepto de cavidad a gases. Esto sería imposible de realizar con su modelo molecular ya que asigna a la molécula un radio igual al de la cavidad asociada a ella.

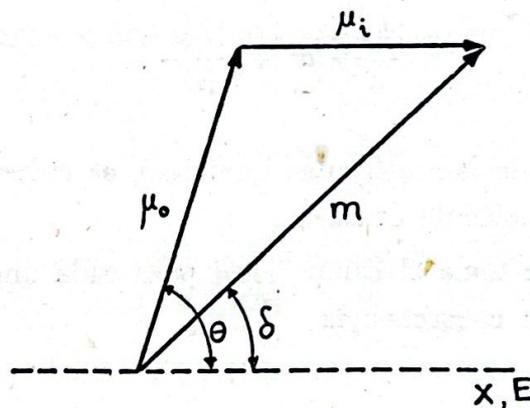


Fig. 1

Consideraremos primero el caso de Debye. Suponemos que la dirección del dipolo permanente μ_0 forma un ángulo θ con la dirección del campo aplicado como se muestra en la figura 1. El momento molecular total tiene por valor

$$\vec{m} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_i^0 \quad (9)$$

en la que μ_i es el dipolo inducido por el campo local F y cuyo valor es $\mu_i = \alpha F$.

El campo local F , dado por ec. (7), ha sido usado por Mosotti aproximando a cero la contribución de los próximos vecinos al campo local, es decir, considerando $F_3 = 0$. El valor del campo local en función del campo aplicado, se puede obtener sustituyendo $\langle m \rangle$ por la expresión

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{\vec{P}}{N} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \frac{\vec{E}}{N}$$

obteniéndose así la forma conocida

$$\vec{F} = \vec{G} + \frac{\gamma}{\alpha^3} \langle \vec{m} \rangle = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (10)$$

Esto muestra que el campo F es paralelo al campo aplicado E , por lo que el momento inducido μ_i tiene también esta dirección.

La cupla que el campo local ejerce sobre el dipolo m está dada por

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{F} \wedge \vec{m} = \vec{F} \wedge (\vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_i) = \vec{F} \times \vec{\mu}_0 \\ &= (\vec{G} + \langle \vec{R} \rangle) \times \vec{\mu}_0 \end{aligned} \quad (11)$$

debido a que \vec{F} no ejerce cupla sobre μ_i al ser siempre paralelo al mismo. Por lo tanto

$$M = (G + \langle R \rangle) \mu_0 \sin \theta = \frac{\epsilon + 2}{3} E \mu_0 \sin \theta \quad (12)$$

La energía de orientación de la molécula se obtiene al integrar esta última expresión y resulta ser

$$W = - \frac{\epsilon + 2}{3} E \mu_0 \cos \theta \quad (13)$$

Introduciendo este resultado en el factor de Maxwell-Boltzman se obtiene para la orientación media del momento permanente de la molécula el valor

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu_o}{3 k T} \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad (14)$$

y para el momento dipolar medio

$$\langle m \rangle = \mu_o \langle \cos \theta \rangle + \mu_i = \left(\frac{\mu_o^2}{3 k T} + \alpha \right) \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad (15)$$

con lo que la constante dieléctrica, según este modelo, resulta ser

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \left(\frac{\mu_o^2}{3 k T} + \alpha \right) \quad (16)$$

Pasamos a tratar a continuación el caso de Onsager y consideramos al igual que en el caso anterior que el momento dipolar permanente μ_o forma un ángulo θ con el campo aplicado, como se muestra en la figura 2, en la que se representan también los campos en la cavidad. El momento molecular total es

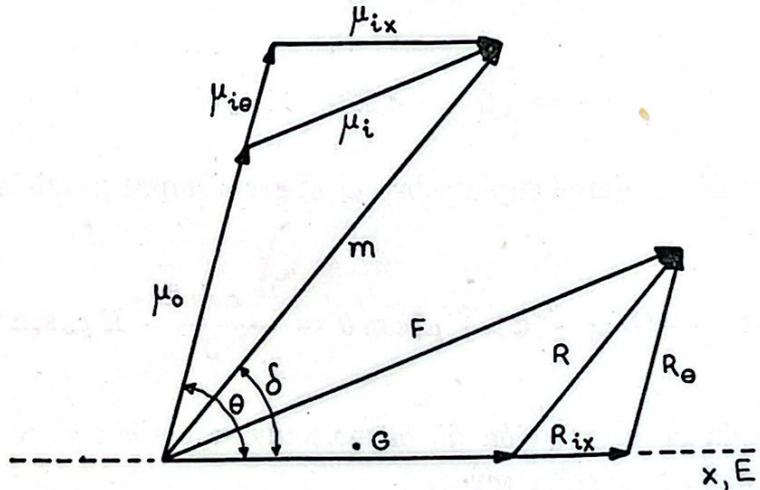


Fig. 2

$$\vec{m} = \vec{\mu}_o + \vec{\mu}_i \quad (17)$$

en la que μ_i es el dipolo inducido por el campo F y está dado por

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{F} = \alpha [(\vec{G} + \vec{R}_{ix}) + R_\theta] \quad (18)$$

siendo $(\vec{G} + \vec{R}_{ix})$ la componente del campo local \vec{F} paralela al campo aplicado y \vec{R}_θ la componente paralela al dipolo molecular permanente μ_0 . Los valores de las componentes del momento inducido μ_i se obtienen usando la ecuación (8) para expresar las componentes del campo de reacción R en función de las componentes del momento molecular, resultando

$$\mu_{ix} + \mu_{i\theta} = \alpha \left[\left(G + \frac{\gamma}{a^3} \mu_{ix} \right) + \frac{\gamma}{a^3} (\mu_0 + \mu_{i\theta}) \right] \quad (19)$$

de donde se deduce

$$\mu_{ix} = \alpha \frac{G}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} = \alpha (G + R_{ix}) \quad (20)$$

$$\mu_{i\theta} = \alpha \frac{\frac{\gamma}{a^3} \mu_0}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} = \alpha R_\theta \quad (21)$$

De estas últimas ecuaciones se concluye que las componentes del momento inducido, μ_{ix} y $\mu_{i\theta}$, son independientes de la orientación la molécula, debido a que las componentes del campo local que las origina, también lo son.

La cupla que el campo local F ejerce sobre el dipolo molecular m tiene por valor

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{F} \wedge \vec{m} = \vec{F} \wedge (\vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_i) \\ &= \vec{F} \times \vec{\mu}_0 = [(\vec{G} + \vec{R}_{ix}) + \vec{R}_\theta] \times \vec{\mu}_0 \quad (22) \\ &= (\vec{G} + \vec{R}_{ix}) \times \vec{\mu}_0 \end{aligned}$$

debido a que \vec{F} no ejerce cupla sobre $\vec{\mu}_i$ al ser siempre paralelo al mismo. El valor de la cupla, al usar la ec. (20), resulta

$$M = (G + R_{ix}) \mu_o \text{sen } \theta = \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \mu_o \text{sen } \theta \quad (23)$$

y para la energía de orientación

$$W = - \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \mu_o \text{sen } \theta \quad (24)$$

Introduciendo este resultado en el factor de Maxwell-Boltzman se obtiene que la orientación media del dipolo permanente de la molécula es

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu_o}{3 k T} \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \quad (25)$$

por lo que el momento molecular medio resulta ser

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= (\mu_o + \mu_{i\theta}) \langle \cos \theta \rangle + \mu_{ix} \\ &= \left[\frac{\mu_o^2}{3 k T} \frac{1}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} + \alpha \right] \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \quad (26) \end{aligned}$$

y para la constante dieléctrica según este modelo, el valor

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9 \varepsilon} = \frac{4\pi}{3} N \frac{1}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \left[\frac{\mu_o^2}{3 k T} \frac{1}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} + \alpha \right] \quad (27)$$

Todos los cálculos anteriores se han realizado imponiendo tácitamente que el campo aplicado es un campo estático, suposición necesaria para

poder considerar que las moléculas están en equilibrio con el campo local, o sea que tuvieron el tiempo necesario para polarizarse, dependiendo este tiempo mínimo del tipo de polarizabilidad que se considere. La polarizabilidad de orientación es la que más tiempo requiere, siguiéndole la polarizabilidad de deformación atómica y finalmente la polarizabilidad electrónica. Estas consideraciones permiten extender todos los resultados obtenidos al caso de campo aplicado alterno hasta frecuencias del orden del megaciclo. Para frecuencias mucho mayores, las moléculas no tienen tiempo de orientarse, o sea que a pesar de existir un campo aplicado, la distribución de los dipolos moleculares es complementaria al azar, condición que en el formalismo usado se traduce en $\langle \cos \theta \rangle = 0$. En estas circunstancias, el momento molecular medio resulta ser

a) Debye

$$\langle m \rangle = \mu_x = \alpha \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} E \quad (28)$$

b) Onsager

$$\langle m \rangle = \mu_{ix} = \alpha \frac{3 \epsilon_\infty}{2 \epsilon_\infty + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma \alpha}{a^3}\right)} \quad (29)$$

en las que ϵ_∞ es el valor de la constante dieléctrica extrapolado a frecuencia infinita, determinable como el valor límite del arco de Cole-Cole [4], que garantiza que el valor de $\langle \cos \theta \rangle$ sea realmente nulo. En esas condiciones, la constante dieléctrica según ambos modelos, toma el valor

a) Debye

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (30)$$

b) Onsager

$$\frac{(\epsilon_\infty - 1)(2 \epsilon_\infty + 1)}{9 \epsilon_\infty} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \frac{1}{\left(1 - \frac{\gamma_\infty \alpha}{a^3}\right)} \quad (31)$$

Despejando α en la última expresión, se encuentra que para altas frecuencias los dos modelos conducen a un mismo resultado, es decir

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (32)$$

Para frecuencias ópticas de campo aplicado o sea cuando la constante dieléctrica de la sustancia se reduce a n^2 , al no contribuir la polarizabilidad de deformación atómica, los momentos moleculares medios resultan

a) Debye

$$\langle m \rangle = \alpha_e \frac{n^2 + 2}{3} E \quad (33)$$

b) Onsager

$$\langle m \rangle = \alpha_e \frac{3 n^2}{2 n^2 + 1} \frac{1}{1 - \frac{\gamma_n \alpha_e}{a^3}} E \quad (34)$$

donde α_e es la polarizabilidad electrónica y en ese caso se obtiene con ambos modelos

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e \quad (35)$$

Los resultados obtenidos para moléculas polares pueden extenderse al caso de moléculas no polares considerando $\mu_o = 0$ en las expresiones (16) y (17) con lo cual ambos modelos llevan al siguiente resultado

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (36)$$

expresión conocida como la relación de Clausius-Mosotti.

Para frecuencias ópticas, se obtiene

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (37)$$

conocida como la relación de Lorentz-Lorenz.

III. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A continuación analizaremos las similitudes y diferencias de los sucesivos resultados de ambos modelos y que se han resumido en la Tabla I.

a) *Campo local*: En el modelo de Debye el campo local es siempre paralelo al campo aplicado mientras que en el de Onsager no lo es. En ambos modelos consta de un mismo campo de cavidad G más un campo de reacción que en el caso de Onsager corresponde a la reacción del medio dieléctrico al valor instantáneo del dipolo molecular total mientras que en Debye correspondería al valor promedio del momento molecular total, siendo por lo tanto el valor del campo de reacción en Debye igual al valor promedio temporal del campo de reacción de Onsager. Si definimos como campo local efectivo a la componente del campo local que multiplicada por la polarizabilidad total de la molécula da el valor del momento molecular promedio, resulta que el campo local efectivo en Debye es

$$G + \langle R \rangle = \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad (38)$$

mientras que en Onsager toma el valor

$$G + R_{iz} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} \quad (39)$$

Estos son los campos que en los respectivos modelos ejercen cupla sobre el dipolo molecular permanente y generan además el momento inducido en la dirección del campo aplicado. Comparando los campos locales efectivos, vemos que el de Debye depende fuertemente de la constante dieléctrica, tendiendo a infinito para $\epsilon \rightarrow \infty$ mientras que el de Onsager, para ese valor límite de ϵ , tiende a

$$\frac{3}{2} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} \quad (40)$$

TABLA I

VALOR DE	DEBYE	ONSAGER
a) Campo local	$\vec{F} = \vec{G} + \frac{\gamma}{a^3} \langle m \rangle$	$\vec{F} = \vec{G} + \frac{\gamma}{a^3} \vec{m}$
b) Momento molecular	$\vec{m} = \mu_0 + \vec{\mu}_i$	$\vec{m} = (\mu_0 + \mu_{i0}) + \mu_{i2}$
c) Cupla	$M = (G + \langle R \rangle) \mu_c \text{ sen } \theta$	$M = (G + R_{i2}) \mu_0 \text{ sen } \theta$
d) Polarizabilidad total	$\alpha_T = \frac{\mu_0^2}{3kT} + \alpha$	$\alpha_T = \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3})} + \alpha$
e) Constante Dieléctrica	<p>Dinámica</p> $\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$ <p>Estática</p> $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left[\frac{\mu_0^2}{3kT} + \alpha \right]$	<p>Dinámica</p> $\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$ <p>Estática</p> $\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi}{3} N \frac{1}{(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3})} \left[\frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3})} + \alpha \right]$

que es siempre finito. Se concluye por lo tanto que desde el punto de vista del campo local, el modelo de Onsager debe dar mejor acuerdo con la experiencia para sustancias de constante dieléctrica elevada.

El tratamiento original de Onsager concluye, como se verá posteriormente, que el campo de reacción R no actúa sobre m , resultando de su interpretación que el campo que ejerce cupla es G en tanto que el campo que genera el momento inducido μ_{ix} es $(G + R_{ix})$. Para $\epsilon \rightarrow \infty$ el campo orientador G toma el valor $(3/2) E$.

Otra diferencia a señalar entre ambos modelos es que en Debye el campo local depende únicamente de la constante dieléctrica, mientras que en Onsager depende además en forma explícita, de la densidad y de la polarizabilidad de deformación.

Para altas frecuencias, los campos efectivos de Debye y de Onsager se reducen al mismo valor, expresado por

$$\frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} E \quad (41)$$

a pesar de que en cualquier instante, los campos locales de Debye y de Onsager son diferentes, manteniéndose constante el de Debye y variando en magnitud y dirección el de Onsager. Este último consta de una componente igual al campo de Debye más otra componente de promedio temporal nulo.

En el caso de moléculas no polares, el valor del campo local que resulta en ambos modelos, es

$$\frac{\epsilon + 2}{3} E$$

b) *Momento molecular*: En el modelo de Debye únicamente el momento dipolar en vacío μ_0 se orienta, mientras que en el de Onsager se orienta además una componente del momento inducido. En consecuencia, el dipolo orientable en Onsager es mayor que en Debye y no es una constante de la molécula por depender de la densidad y de la constante dieléctrica, como puede verse de la expresión

$$\mu_0 + \mu_{i\theta} = \frac{\mu_0}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} \quad (42)$$

que se obtiene usando la ec. (21). El momento inducido en la dirección del campo E , es en el caso de Debye, el momento inducido total que tiene por valor

$$\mu_i = \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} E$$

siendo mayor que la componente del momento inducido, paralela al campo aplicado del modelo de Onsager y dada por

$$\mu_{i\alpha} = \alpha \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{E}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} \quad (44)$$

Es así que el momento inducido de Debye tiende a infinito para $\varepsilon \rightarrow \infty$, mientras que el correspondiente al modelo de Onsager depende débilmente de ε .

c) *Cupla*: En ambos modelos la cupla es ejercida sobre el dipolo molecular permanente μ_o , siendo diferente el campo que orienta en cada caso. En Debye es el campo local total mientras que en Onsager es el campo efectivo, o sea el campo de cavidad más el campo de reacción a la componente del momento inducido a lo largo del campo aplicado. La cupla es, por lo tanto, siempre mayor en Debye que en Onsager, tanto más, cuanto mayor sea la constante dieléctrica de la sustancia.

Según el tratamiento original de Onsager, la cupla se obtiene de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{F} \wedge \vec{m} = (\vec{G} + \vec{R}) \wedge \vec{m} \\ &= \vec{G} \wedge \vec{m} = \vec{G} \wedge (\mu_o + \mu_{i\theta} + \mu_{i\alpha}) \\ &= \vec{G} \wedge (\mu_o + \mu_{i\theta}) \end{aligned} \quad (45)$$

y por lo tanto

$$M = G \frac{\mu_o}{\left(1 - \frac{\gamma\alpha}{a^3}\right)} \text{sen } \theta \quad (46)$$

o sea que se considera que el campo de reacción no ejerce cupla alguna y que ésta es ejercida sólo por el campo de cavidad G actuando sobre un dipolo mayor que μ_0 . Comparando las expresiones (23) y (46) vemos que si bien, el valor analítico de las mismas es idéntico, sus interpretaciones son diferentes. Así el tratamiento de Onsager permite que el campo local F ejerza cupla sobre una componente del dipolo inducido que él mismo genera, y no permite definir un campo local efectivo tal que multiplicado por la polarizabilidad total, de el valor del momento molecular medio.

d) *Polarizabilidad total*: En ambos modelos la polarizabilidad total es expresable como suma de dos términos: polarizabilidad de orientación α_0 , más polarizabilidad de deformación α . En Debye, la polarizabilidad α_0 es independiente de α , dependiendo sólo de la temperatura T y del momento dipolar permanente μ_0 , mientras que en Onsager depende además, de la densidad, de la constante dieléctrica y de la polarizabilidad de deformación α . En el tratamiento original de Onsager no es posible definir una polarizabilidad total, puesto que los dos procesos de polarización están sujetos a campos diferentes.

e) *Constante dieléctrica*: La expresión correspondiente a Debye presenta una discontinuidad del tipo infinito, para la constante dieléctrica, a la temperatura

$$T = \frac{\mu_0^2}{3k \left(\frac{3}{4\pi N} - \alpha \right)} \quad (47)$$

denominada temperatura crítica. Únicamente para temperaturas mayores que la crítica, la sustancia se comporta como un dieléctrico normal. Esta discontinuidad no ha sido observada experimentalmente, lo que representa un argumento fuerte para la no aplicabilidad del tratamiento de Debye a sustancias polares, sobre todo a aquellas de momento dipolar elevado.

La expresión correspondiente a Onsager presentaría una discontinuidad del tipo señalado sólo para $T = 0^\circ K$. La fórmula de Onsager es aplicable a sustancias polares aunque lleva a valores menores de ϵ que los determinados experimentalmente siendo la discrepancia tanto mayor cuanto mayor sea el momento dipolar. En el tratamiento original, la polarizabilidad de deformación está definida en términos de un índice de

refracción "interno n' " que, usualmente se sustituye por el índice de refracción óptico n . Sin embargo, los resultados mejoran sensiblemente al definir la polarizabilidad en términos de ϵ_{∞} [7], tal como se hizo en este trabajo.

Para frecuencias ópticas, o bien para sustancias no polares; ambos modelos conducen a una misma expresión para la constante dieléctrica que está en buen acuerdo con la experiencia.

REFERENCIAS

1. BOTTCHEK, C. J. F., Theory of Electric Polarization. Elsevier Publishing Co., N. York (1946).
2. BRITO, P., GROSSE, C. y MECHETTI, H., Electrostatic model of polar molecule. Atomic polarizability. (A ser publicado).
3. CLAUSIUS, R., Die Mechanische Warmetheorie, II, 62 (1879).
4. COLE, K. S. and COLE, R. H., J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
5. DEBYE, P., Polar Molecules, Dover Publication (1945).
6. FROLICH, H., Theory of Dielectrics, Oxford, Clarendon Press (1968).
7. HILL, N. E., J. of Phys. C., Solid State Physics, 3, 238, 1 (1970).
8. KIRKWOOD, J. G., J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
9. LORENTZ, H. A., The Theory of Electrons, Dover Publication (1952).
10. LORENZ, L., Ann. Physik, 11, 70 (1880).
11. MOSOTTI, O. F., Mem. di Matem. e di Fisica in Modena, 24, II, 49 (1850).
12. ONSAGER, L., J. Am. Chem. Soc. 58, 1.486 (1936).
13. Trans. of the Faraday Soc., "A General Discussion on Dielectrics", 24 A (1946).

Instituto de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Universidad Nacional de Tucumán