

29/09/2020

①

Campos elétricos na matéria

Pergunta: O que acontece no interior de um meio dielétrico quando este é exposto a um campo elétrico externo?

A resposta depende da estrutura atômica/molecular do material.

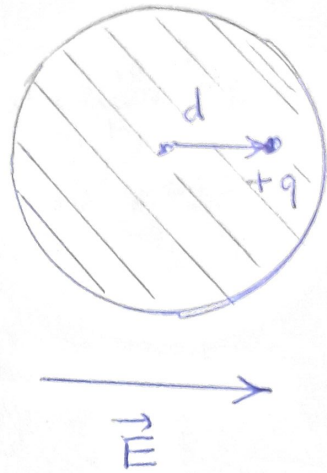
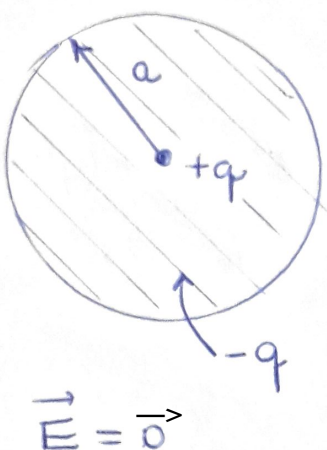
Por exemplo, no caso de átomos, o campo externo induz um momento de dipolo \vec{p} devido à separação de cargas do núcleo e da eletrosfera. Tipicamente

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

↑
polarizabilidade
atômica

O átomo atinge o equilíbrio quando a força sobre o núcleo e a eletrosfera, devido ao campo externo, é balanceada pela força de atração mútua núcleo-eletrosfera.

Uma estimativa da ordem de grandeza de α pode ser obtida modelando o átomo como uma carga pontual $+q$ (núcleo) rodeada por uma distribuição esfericamente simétrica de carga $-q$ e densidade uniforme (eletrosfera).



Campo elétrico da eletrosfera na posição de equilíbrio do próton

$$\vec{E}_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qd}{a^3} \hat{r}$$

Então, no equilíbrio

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qd}{a^3} \Rightarrow p = qd = \underbrace{4\pi\epsilon_0 a^3}_{=\alpha} E$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \Rightarrow \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = a^3$$

(3)

Tomando a como o raio de Bohr para o caso do átomo de hidrogênio ($a = 0.5 \text{ \AA}$)

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = (0.5 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 0.125 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

O valor experimental é $\frac{\alpha_{\text{exp}}}{4\pi\epsilon_0} = 0.667 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

Se ao invés de usar uma distribuição de carga uniforme, tomarmos a densidade associada ao estado fundamental

$$\rho(r) = \frac{q}{\pi a^3} e^{-2r/a}$$

chega-se a

$$\alpha = 3\pi\epsilon_0 a^3 \Rightarrow \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = \frac{3}{4} a^3 = 0.094 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

Isso mostra a limitação do procedimento anterior. Para obter o resultado correto é preciso fazer um cálculo quântico completo com a hamiltoniana completa do sistema átomo polarizado + campo externo.

Se ao invés de átomos individuais, o dielétrico for formado de moléculas apolares (ex: CO₂), a separação de cargas em geral pode depender da direção do campo aplicado, de forma que

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Tensor de polarizabilidade

O tensor de polarizabilidade é simétrico

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

pois a energia de um dipolo num campo elétrico é dada por

$$U = - \vec{p} \cdot \vec{E} \quad (\text{exercício 3 - lista 2a})$$

Então

$$U = - \sum_{i=1}^3 p_i E_i = - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j E_i$$

$$\begin{matrix} i \leftrightarrow j \\ = - \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 \alpha_{ji} E_i E_j \Rightarrow \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \end{matrix}$$

5

Toda matriz real simétrica é diagonalizável.

Dessa forma, existe uma matriz ortogonal Q tal que

$$Q^T \alpha Q = \text{diag}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

Então

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

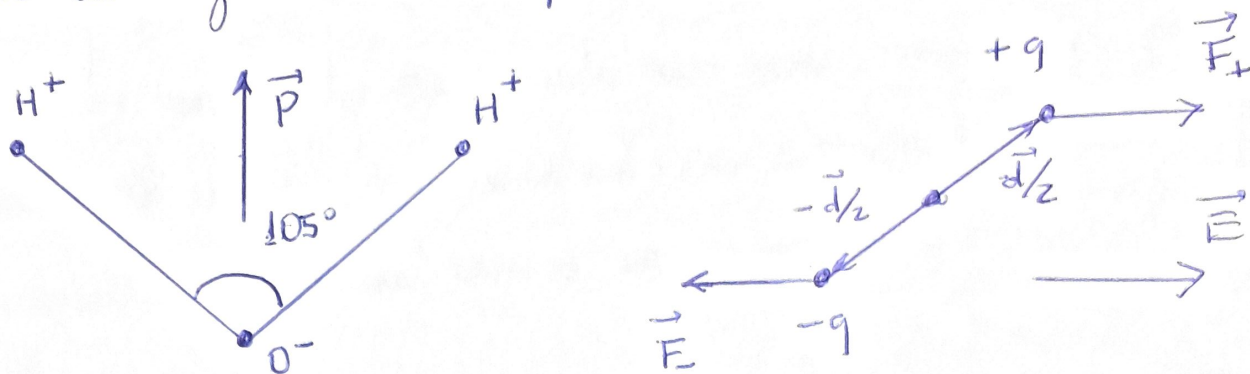
$$Q^T \vec{p} = Q^T \alpha \vec{E}$$

$$\underbrace{Q^T \vec{p}}_{\vec{p}'} = Q^T \alpha Q \underbrace{Q^T \vec{E}}_{\vec{E}'} \Rightarrow \vec{p}' = Q^T \alpha Q \vec{E}'$$

Como Q é ortogonal ($Q^T Q = \mathbf{1}$), Q^T representa uma rotação no \mathbb{R}^3 e, portanto, sempre existe uma escolha apropriada de eixos cartesianos para a qual o tensor de polarizabilidade é diagonal.

No caso de moléculas polares, ou seja, moléculas com momento de dipolo intrínseco, o campo elétrico externo deve gerar um torque (exemplo H_2O)

(6)



$$\vec{F} = \vec{F}_+ + \vec{F}_- = q\vec{E} + (-q\vec{E}) = \vec{0}$$

Torque

$$\begin{aligned} \vec{N} &= \vec{N}_+ + \vec{N}_- = \vec{r}_+ \times \vec{F}_+ + \vec{r}_- \times \vec{F}_- \\ &= \frac{\vec{d}}{2} \times q\vec{E} + -\frac{\vec{d}}{2} \times (-q\vec{E}) \\ &= q\vec{d} \times \vec{E} \end{aligned}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\vec{N} = \vec{p} \times \vec{E}}$$

torque sobre um dipolo elétrico de momento \vec{p} devido a um campo elétrico \vec{E}

Devido ao torque, a molécula tende a se alinhar com \vec{E}

7

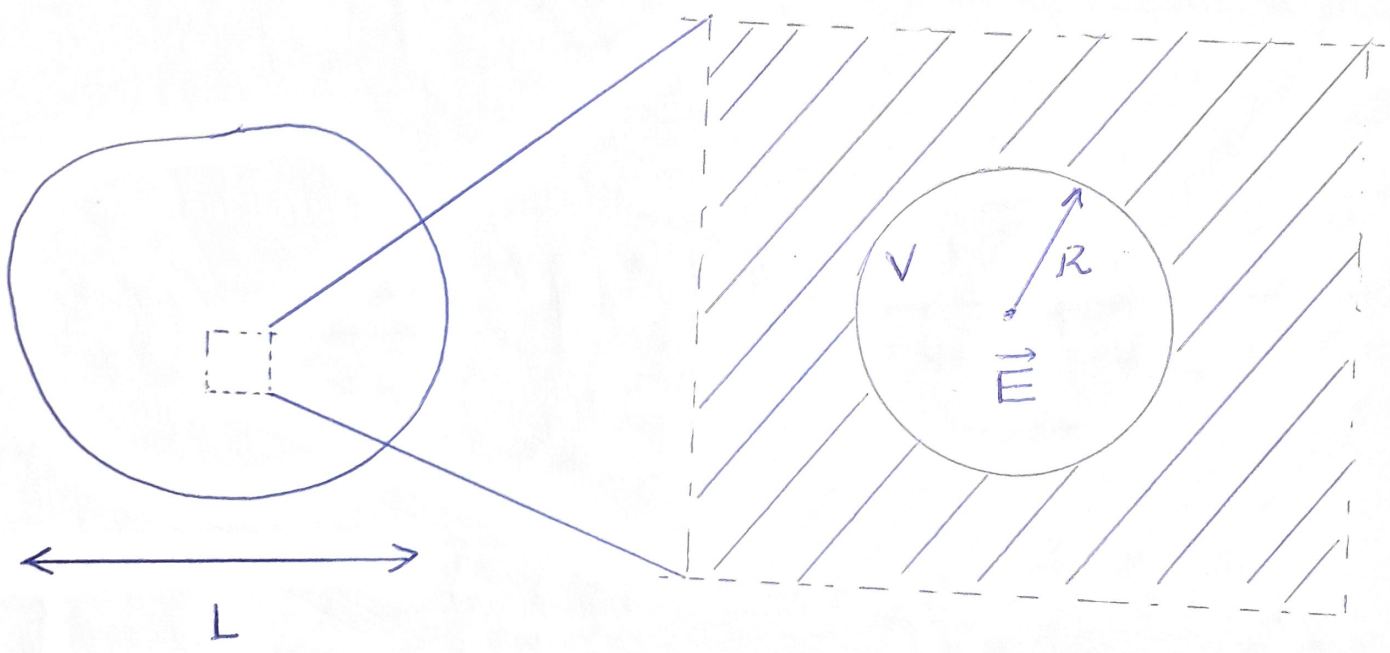
Vemos então que o efeito de um campo externo sobre um material dielétrico, seja ele formado de moléculas monoatômicas, poliatômicas, apolares ou polares, é induzir um momento de dipolo em cada molécula por separação de carga, ou alinhar os dipolos intrínsecos de moléculas polares com o campo externo.

Esses momentos de dipolo moleculares devem produzir seu próprio campo elétrico dentro e fora do material e esse campo deve se somar ao campo externo para produzir o campo elétrico total.

Antes de calcular o campo total, vamos calcular o campo devido à polarização do meio dielétrico

Em primeiro lugar, precisamos lembrar que o campo com o qual temos trabalhado desde o início do curso é o chamado campo macroscópico.

Definição: o campo macroscópico \vec{E} é tomado como sendo o campo elétrico médio num volume grande o suficiente para conter um grande número de moléculas, mas por outro lado pequeno com respeito às dimensões do material



$$d_{\text{molec}} \ll R \ll L$$

↑
diâmetro molecular

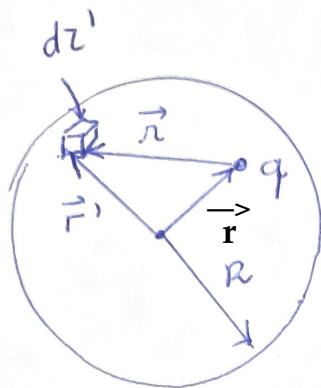
$$\vec{E} = \vec{E}_{\text{out}} + \vec{E}_{\text{in}}$$

média sobre V
de todas as cargas
fora da esfera

↑
média sobre V
de todas as cargas
dentro da esfera

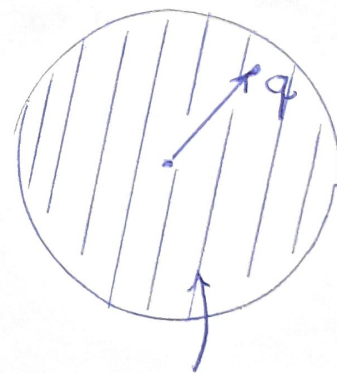
Começamos calculando o campo médio gerado no interior de V devido a uma única carga pontual q dentro de V

(9)



$$\langle \vec{E}_q \rangle_{in} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \int_{V_{in}} \vec{E}_q dz' = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \int_{V_{in}} \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{r}}{r^2} dz'$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{(-q)}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{(-\hat{r})}{r^2} dz'$$



campo devido a uma densidade de carga uniforme $\rho = \frac{-q}{\frac{4}{3}\pi R^3}$

densidade uniforme

$$\rho = \frac{-q}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

calculado na posição da carga q

O campo médio $\langle \vec{E}_q \rangle_{in}$ pode então ser facilmente (10)
calculado via lei de Gauss

$$4\pi r^2 \langle E_q \rangle_{in} = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{-q}{\frac{4\pi R^3}{3}} \right) \frac{4\pi r^3}{3} = -\frac{q}{\epsilon_0} \frac{r^3}{R^3}$$

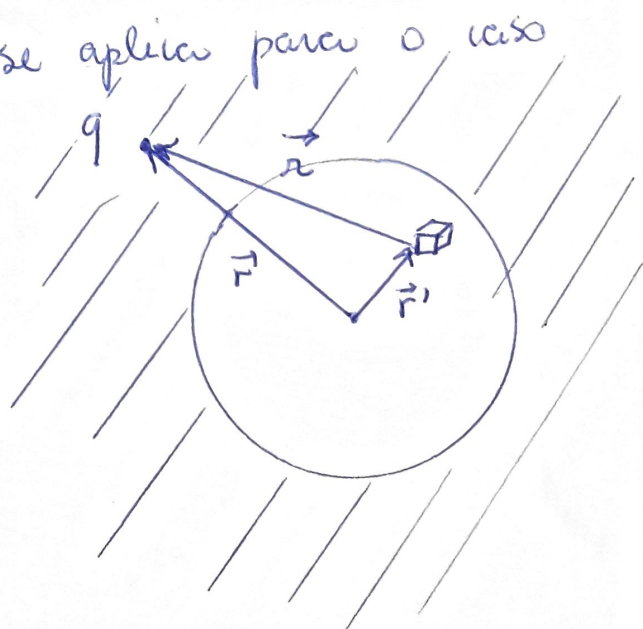
$$\langle E_q \rangle_{in} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{R^3} \Rightarrow \langle \vec{E}_q \rangle_{in} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{R^3} = \frac{-\vec{P}_q}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

Se ao invés de uma carga q tivermos um conjunto de cargas em V , o princípio de superposição implica que

$$\vec{E}_{in} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{P}}{R^3}, \quad \text{onde } \vec{P} \text{ é o momento de dipolo da distribuição de cargas no interior de } V.$$

O mesmo desenvolvimento anterior se aplica para o caso de uma carga fora do volume V

$$\langle \vec{E}_q \rangle_{out} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{(-q)}{\frac{4\pi R^3}{3}} \frac{(-\hat{n})}{r^2} dV'$$



Pela lei de Gauss

$$4\pi r^2 \langle E_q \rangle_{out} = \frac{Q}{\epsilon_0} = -\frac{q}{\epsilon_0}$$

$$\langle E_q \rangle_{out} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{r}}{r^2}$$

Perceba também que o campo $\langle \vec{E}_q \rangle_{out}$ é idêntico àquele que a carga q produz no centro da esfera!

Generalizando para uma distribuição de cargas de densidade ρ fora da esfera

$$\vec{E}_{out} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{out}} \frac{\rho(\vec{r}')}{r^2} \hat{r} dz'$$

ou em termos do potencial

$$V_{out} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{out}} \frac{\rho(\vec{r}')}{r} dz'$$

Para um material polarizado, as moléculas neutras são pequenos dipolos. Dado que $R \gg d_{molec}$, podemos seguramente aproximar o potencial anterior pelo termo de dipolo (12)

$$V_{out} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{out}} \frac{\hat{r} \cdot \vec{P}}{r^2} dz'$$

onde o momento de dipolo infinitesimal $d\vec{p}$ de um pequeno pedaço de dielétrico de volume dz' foi escrito como

$$d\vec{p} = \vec{P} dz'$$

e \vec{P} (maiuscula) é chamado de polarização e é definido com o momento de dipolo por unidade de volume do material

$$\vec{P} \equiv \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta V} \quad \left(\begin{array}{l} \text{densidade volumétrica de momento de} \\ \text{dipolo} \end{array} \right)$$

A integral de V_{out} exclui o volume V da esfera. A integral na região interna seria dada por

$$\tilde{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{\hat{r} \cdot \vec{P}}{r^2} dz'$$

Lembrando que

$$\vec{\nabla}' \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{\hat{r}}{r^2}$$

temos

$$\tilde{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \vec{\nabla}' \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \vec{P} dz'$$

$$\vec{\nabla}' \cdot \left(\frac{\vec{P}}{r} \right) = \vec{\nabla}' \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \vec{P} + \frac{1}{r} \vec{\nabla}' \cdot \vec{P}$$

Então

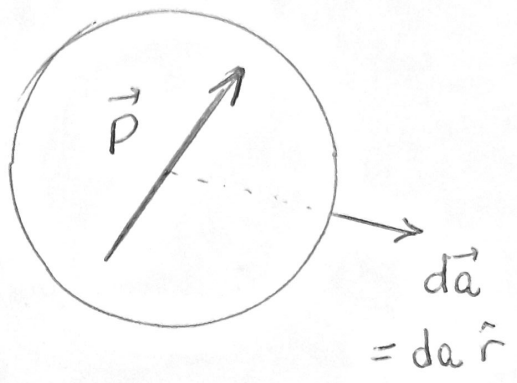
$$\begin{aligned} \tilde{V} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \vec{\nabla}' \cdot \left(\frac{\vec{P}}{r} \right) dz' - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}}{r} dz' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_{in}} \frac{\vec{P}}{r} \cdot d\vec{a} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}}{r} dz' \end{aligned}$$

Como V_{in} é pequeno em comparação com o volume total do dielétrico ($R \ll L$), podemos desprezar a variação espacial de \vec{P} dentro de V_{in}

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \approx 0 \text{ em } V_{in}$$

Então

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_{in}} \frac{\vec{P} \cdot d\vec{a}}{r} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_{in}} \frac{\sigma(\vec{r}')}{r} da \end{aligned}$$



onde $\sigma = \vec{P} \cdot \hat{r}$

Outras, \tilde{V} é o potencial gerado dentro de uma casca esférica (V_{in}) por uma densidade superficial $\sigma = \vec{P} \cdot \hat{r} = P \cos\theta$

Das técnicas vistas no bloco 1 (separação de variáveis),

para \vec{P} ao longo do eixo z

$$V(r, \theta) = \begin{cases} \frac{P}{3\epsilon_0} r \cos\theta, & r \leq R \\ \frac{P}{3\epsilon_0} \frac{R^3}{r^2} \cos\theta, & r \geq R \end{cases} \quad (\text{verifique})$$

Portanto

$$\tilde{V} = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \cdot \vec{r} \Rightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla} \tilde{V} = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Em termos do momento de dipolo do volume V_{in}

$$\vec{E} = \frac{-\vec{P} V_{in}}{3\epsilon_0 V_{in}} = \frac{-\vec{P}}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \vec{E}_{in} \quad (!)$$

Logo, o potencial macroscópico no interior da esfera, ou seja, a média sobre V do potencial gerado pelas cargas dentro e fora de V pode ser obtido completamente do termo de dipolo

$$V(\vec{r}) = V_{out} + \tilde{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{out}} \frac{\hat{n} \cdot \vec{P}}{r^2} dz' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_{in}} \frac{\hat{n} \cdot \vec{P}}{r^2} dz'$$

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\hat{n} \cdot \vec{P}}{r^2} dz'$$

, onde \vec{r} é um ponto

no interior de V e a integração é feita sobre todo o dielétrico.