

Vimos anteriormente que há duas formas de se polarizar um meio: separação de cargas e alinhamento de dipolos moleculares intrínsecos.

Em meios dielétricos homogêneos e lineares, esses dipolos microscópicos levam a uma polarização macroscópica \vec{P} tal que

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \underbrace{\vec{E}}_{\text{campo total}}$$

No nível atômico e molecular, a relação entre o momento de dipolo induzido e o campo local na posição do átomo ou molécula, no caso em que o tensor de polarizabilidade é proporcional à matriz identidade ($\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$)

$$\underbrace{\vec{P}}_{\substack{\text{momento de} \\ \text{dipolo} \\ \text{atômico/molecular}}} = \underbrace{\alpha}_{\text{polarizabilidade}} \underbrace{\vec{E}_{\text{else}}}_{\substack{\text{campo elétrico} \\ \text{local}}}$$

\vec{E}_{else} é a soma do campo devido a todos os dipolos do meio, exceto o dipolo \vec{p} em questão, com o campo externo que deu origem à polarização do meio.

Então

$$\vec{E}_{\text{eese}} = \vec{E}_{\text{out}} + \vec{E}_{\text{ext}} \neq \vec{E}$$

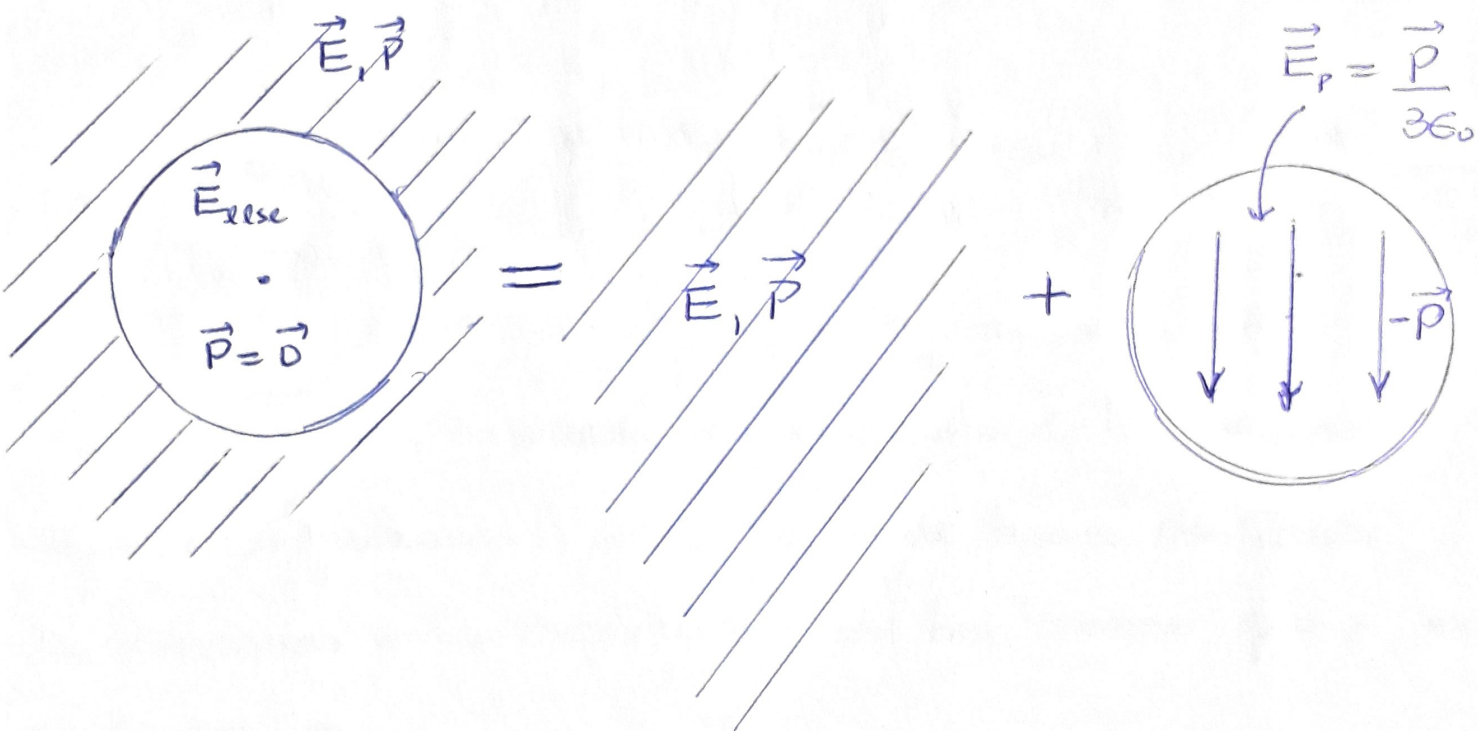
Vamos estabelecer agora uma relação entre quantidades microscópicas como a polarizabilidade α e a susceptibilidade elétrica χ_e , que é uma quantidade, por sua vez, macroscópica.

Para isso, será preciso estabelecer uma relação entre o campo total \vec{E} e o campo local \vec{E}_{eese} .

Da definição anterior, \vec{E}_{eese} deve ser o campo no interior de uma esfera oca de raio R igual ao raio atômico ou molecular dentro de um meio dielétrico onde o campo em todos os pontos fora da esfera é \vec{E} e a polarização é \vec{P} .



\vec{E}_{else} pode ser calculado por meio da superposição do campo de um meio homogêneo com aquele gerado por uma esfera uniformemente polarizada com polarização $-\vec{P}$. Esquematicamente



Então

$$\vec{E}_{else} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \Rightarrow \vec{E} = \vec{E}_{else} - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Se o dielétrico possui uma densidade numérica N (átomos por unidade de volume) podemos escrever

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \alpha \vec{E}_{else}$$

Portanto

$$\vec{E} = \left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right) \vec{E}_{\text{else}}$$

Para meios de baixa densidade, como gases por exemplo

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \ll 1 \Rightarrow \vec{E} \approx \vec{E}_{\text{else}}$$

e, portanto, podemos inferir que a diferença entre \vec{E} e \vec{E}_{else} deve estar associada às interações entre átomos e moléculas próximas. Para meios de baixa densidade, as distâncias entre moléculas são bem maiores que o raio molecular.

Quando o espaçamento entre moléculas se torna comparável ao raio molecular, tais interações não podem mais ser desprezadas.

Nessas condições, a distância típica^b entre moléculas satisfaz

$$b \approx \frac{1}{N^{1/3}}$$

O campo local deve induzir um dipolo de momento

(5)

$$p = \alpha E_{\text{else}}$$

e esse dipolo, por sua vez, deve gerar um campo elétrico na posição da molécula vizinha

$$E' \approx \frac{p}{4\pi\epsilon_0 b^3} = \frac{\alpha E_{\text{else}}}{4\pi\epsilon_0 b^3} = \frac{N\alpha}{4\pi\epsilon_0} E_{\text{else}}$$

$$\underbrace{E'}_{\substack{\frac{N\alpha}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow 1 \\ \text{alta densidade}}} \rightarrow E_{\text{else}}$$

(líquidos)

campo de um único dipolo molecular

Então, sabemos até agora que

$$\vec{E} = \left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right) \vec{E}_{\text{else}} \quad \text{e} \quad \begin{cases} \vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \\ \vec{P} = N\alpha \vec{E}_{\text{else}} \end{cases}$$

Portanto

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 \chi_e \left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right) \left(\frac{\vec{P}}{N\alpha}\right)$$

(6)

$$1 = \epsilon_0 \chi_e \left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \right) \frac{1}{N\alpha}$$

 \Downarrow

$$\chi_e = \frac{N\alpha/\epsilon_0}{1 - N\alpha/3\epsilon_0}$$

$$\frac{N\alpha \ll 1}{3\epsilon_0} \xrightarrow{\text{baixa densidade}} \frac{N\alpha}{\epsilon_0} \ll 1$$

A eq. acima também pode ser escrita como

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right)$$

$$\text{com } \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e$$

Eq. de Clausius - Mossotti

A eq. de Clausius - Mossotti estabelece uma relação entre uma quantidade microscópica (α) e quantidades macroscópicas (χ_e, ϵ_r). para o caso em que a polarização do meio é gerada por separação de cargas, ou seja, quando as moléculas do meio são apolares.

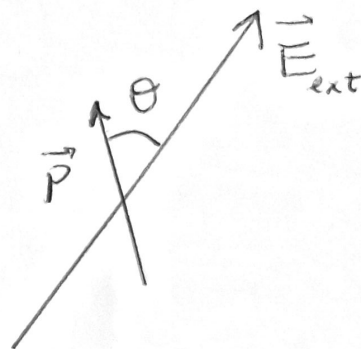
Encontramos agora uma relação semelhante para moléculas polares.

(7)

A energia de uma molécula polar de momento de dipolo \vec{p} na presença de um campo externo \vec{E}_{ext} é (lista 2a - ex 3) :

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{ext} = -pE \cos\theta$$

Portanto, U pode assumir qualquer valor no intervalo $[-pE, pE]$ dependendo da orientação do momento \vec{p} com respeito ao campo \vec{E}_{ext} .



No zero absoluto ($T=0$), a configuração de equilíbrio é aquela que minimiza a energia potencial e todos os dipolos tenderiam a se alinhar com o campo externo

$$U_{min} = -pE$$

A temperatura finita, entretanto, a Mecânica Estatística diz que a distribuição de energias das moléculas é proporcional ao fator de Boltzmann

$$P(u) = e^{-u/KT}$$

de forma que a energia média dos dipolos é

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{u_{\min}}^{u_{\max}} u e^{-u/KT} du}{\int_{u_{\min}}^{u_{\max}} e^{-u/KT} du}, \quad \begin{cases} u_{\min} = -pE \\ u_{\max} = pE \end{cases}$$

Também podemos escrever

$$\langle u \rangle = \langle -pE \cos\theta \rangle = -pE \langle \cos\theta \rangle,$$

de forma que a média das componentes de dipolo molecular na direção do campo é

$$p \langle \cos\theta \rangle = - \frac{\langle u \rangle}{E}$$

Isso deve levar a uma polarizabilidade média

$$P = N p \langle \cos\theta \rangle = - \frac{N \langle u \rangle}{E}, \quad \text{com } E = |\vec{E}_{\text{ext}}|$$

$$\int_{-PE}^{PE} e^{-u/KT} du = 2KT \sinh\left(\frac{PE}{KT}\right)$$

$$\int_{-PE}^{PE} u e^{-u/KT} du = -2KT \left[PE \cosh\left(\frac{PE}{KT}\right) - KT \sinh\left(\frac{PE}{KT}\right) \right]$$

Portanto

$$P = Np \left[\coth\left(\frac{PE}{KT}\right) - \frac{KT}{PE} \right]$$

Fórmula de Langevin

Como consideramos apenas o campo externo aqui, você já pode imaginar que a fórmula de Langevin se aplica bem a meios de baixa densidade, como gases.

Para baixos campos ou altas temperaturas

$$\frac{PE}{KT} \ll 1$$

$$\coth\left(\frac{PE}{KT}\right) = \frac{e^{PE/KT} + e^{-PE/KT}}{e^{PE/KT} - e^{-PE/KT}} \approx \frac{KT}{PE} + \frac{PE}{3KT} + \dots$$

