

- **Teoría microscópica de los dieléctricos.**

Polarización molecular

$$\vec{p}_m = \alpha \vec{E}_m \dots (1)$$

donde  $\vec{p}_m \equiv$  momento dipolar promedio de una molécula

$\alpha \equiv$  polarizabilidad

$\vec{E}_m \equiv$  campo eléctrico polarizante que actúa sobre la molécula.

Objetivo: expresar  $\alpha$  en términos de cantidades macroscópicas tales como la susceptibilidad  $\chi_e$  o la permitividad  $\epsilon$ .

El campo  $\vec{E}_m$  responsable de la polarización de la molécula es el campo eléctrico total en una posición molecular del dieléctrico, y es producido por el campo promedio macroscópico  $\vec{E}$  y por el campo  $\vec{E}_p$  (campo eléctrico debido a los dipolos del material) producido por todas las moléculas polarizadas del dieléctrico (**con excepción de la molécula en el punto en consideración**). Entonces:  $\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_p$

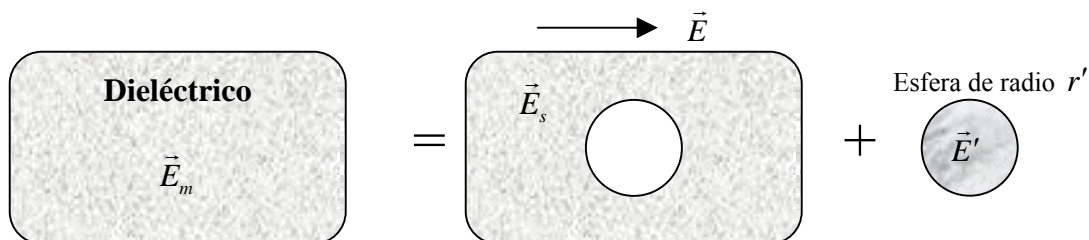
Alejándose de la molécula en cuestión, los dipolos aparecerán como distribuidos en forma continua, por lo que es apropiado describirlos en términos del momento dipolar uniforme por unidad de volumen  $\vec{P}$ .

(2)...  $\vec{P} = N\vec{p}_m \equiv$  polarización, donde N es el número de moléculas por unidad de volumen.

Los otros dipolos que están muy próximos a escala microscópica (a una distancia  $r'$  que define el radio de una esfera) aparecerán como dipolos discretos localizados en puntos específicos.

Por lo tanto dividimos el dieléctrico en dos regiones, en el exterior de la esfera de radio  $r'$  los dipolos serán descritos por  $\vec{P}$  y contribuirán con  $\vec{E}_s$  a  $\vec{E}_p$ ; mientras que en el interior de la esfera se les tratara en forma individual y su contribución a  $\vec{E}_p$  será  $\vec{E}'$ .

$$\therefore \vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}'$$



Para el material en el exterior de la esfera de radio  $r'$  sus propiedades eléctricas descritas por  $\vec{P}$  se ven representadas por las densidades de carga de polarización: volumétrica  $\rho_b = -\nabla \cdot \vec{P}$ , y superficial  $\sigma_b = \vec{P} \cdot \hat{n}$ .

Pero para un material dieléctrico **homogéneo**  $\rho_b = -\nabla \cdot \vec{P} = 0$  ya que:

Por definición

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} &\Rightarrow \vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \\ \text{Pero } \vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} &\Rightarrow \vec{E} = \frac{\vec{D}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \frac{\vec{D}}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \vec{D} = \frac{(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \vec{D}$$

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \vec{D} \Rightarrow \nabla \cdot \vec{P} = \frac{(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \nabla \cdot \vec{D} = \frac{(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \rho, \text{ donde } \rho \text{ es la densidad de carga libre}$$

$$\Rightarrow \rho_b = -\nabla \cdot \vec{P} = -\frac{(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \rho \text{ pero para el dieléctrico } \rho = 0 \Rightarrow \rho_b = 0$$

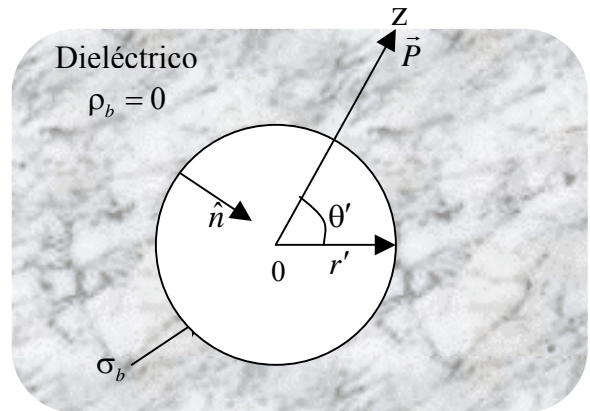
Ahora sobre la superficie esférica

$$\sigma_b = \vec{P} \cdot \hat{n} = -\vec{P} \cdot \hat{r}' = -P \cos \theta'$$

$$\vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sigma_b ds'}{R^2} \hat{R}$$

$$\text{donde } R = |\vec{r} - \vec{r}'| = |0 - \vec{r}'| = r'$$

$$\Rightarrow \vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sigma_b ds'}{R^2} \hat{R}$$



$$\Rightarrow \vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sigma_b ds'}{r'^2} (-\hat{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{P \cos \theta' ds'}{r'^2} \hat{r}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{P \cos \theta' r'^2 \text{sen} \theta' d\theta' d\phi'}{r'^2} \begin{pmatrix} \text{sen} \theta' \cos \phi' \\ \text{sen} \theta' \text{sen} \phi' \\ \cos \theta' \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow E_{sz} = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi \cos^2 \theta' \text{sen} \theta' d\theta' = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta' \text{sen} \theta' d\theta' = \frac{P}{2\epsilon_0} \left( -\frac{\cos^3 \theta'}{3} \right)_0^\pi = \frac{P}{2\epsilon_0} \left( \frac{2}{3} \right) = \frac{P}{3\epsilon_0}$$

$$\Rightarrow \vec{E}_s = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Falta por calcular la contribución en el interior de la esfera (cavidad) donde los dipolos se les tratara en forma individual y su contribución a será  $\vec{E}'$ . Considerando un material homogéneo si hay muchos dipolos en la cavidad y están orientados paralelamente pero distribuidos al azar en su posición y si no hay correlaciones entre las posiciones de los dipolos entonces  $\vec{E}' = 0$  (debido a que están distribuidos al azar, la suma de las contribuciones se anula).

Veamos que pasa si los dipolos no están distribuidos al azar, si no que están situados en posiciones atómicas regulares; haremos los siguientes supuestos:

- (a) Todos los dipolos atómicos son iguales en su valor absoluto y en su dirección.
  - (b) Los dipolos están ordenados en una red cúbica con constante del cubo =  $a$ .
- Entonces podemos escribir para las posiciones de los dipolos:

$$\vec{r}_{ijk} = a(i, j, k) \quad \forall i, j, k \in \mathbb{Z}, \text{ con el origen en cualquier nodo de la red.}$$

Así  $\vec{r}_{ijk}$  se refiere a la distancia en múltiplos de la constante  $a$  en la dirección de los ejes de la estructura cúbica.

Recordando que en el punto  $\vec{0}$  un dipolo en el lugar  $\vec{r}$  causa el campo eléctrico dipolar  $\vec{E}_D$ , que esta determinado por la ecuación

$$\vec{E}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{p})\vec{r} - \vec{p}r^2}{r^5} \right)$$

entonces en  $\vec{0}$  un dipolo en el lugar  $\vec{r}_{ijk}$  de la red cúbica causa el campo eléctrico dipolar

$$\vec{E}'_{ijk}, \text{ dado por: } \vec{E}'_{ijk} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3(\vec{r}_{ijk} \cdot \vec{p})\vec{r}_{ijk} - \vec{p}r_{ijk}^2}{r_{ijk}^5} \right)$$

hallamos el campo total con la suma sobre todos los índices  $i, j, k$  que corresponde a los lugares dentro del volumen de la cavidad:

$$\vec{E}' = \sum_{ijk} \vec{E}'_{ijk} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ijk} \left( \frac{3(\vec{r}_{ijk} \cdot \vec{p})\vec{r}_{ijk} - \vec{p}r_{ijk}^2}{r_{ijk}^5} \right) \text{ sustituyendo } \vec{r}_{ijk} = a(i, j, k)$$

$$\vec{E}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \sum_{ijk} \left( \frac{3(ip_x + jp_y + kp_z)(i, j, k) - (p_x, p_y, p_z)(i^2 + j^2 + k^2)}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \right)$$

La componente x se expresa como:

$$\vec{E}'_x = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \sum_{ijk} \left( \frac{3i(ip_x + jp_y + kp_z) - p_x(i^2 + j^2 + k^2)}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \right)$$

usando el hecho que:  $\sum_{ijk} \frac{ij}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{ijk} \frac{ik}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = 0$ , ya que los índices  $i, j, k$

en todo el volumen pasan por los mismos valores positivos y negativos .

y que por la simetría cúbica ocurre que:

$$\sum_{ijk} \frac{i^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{ijk} \frac{j^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum_{ijk} \frac{k^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}$$

nos queda para la componente x:

$$\vec{E}'_x = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \sum_{ijk} \left( \frac{3i^2 p_x - p_x (3i^2)}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} \right) = 0, \text{ similarmente } \vec{E}'_y = \vec{E}'_z = 0 \Rightarrow \vec{E}' = 0$$

que para distribuciones muy simétricas  $\vec{E}' = 0$ , nos permite suponer que para conjuntos de moléculas irregulares también  $\vec{E}' = 0$ .

$$\text{entonces tenemos } \therefore \vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}' = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Combinando esta última ecuación con las ecuaciones (1) y (2) obtenemos:

$$\vec{P} = N\vec{p}_m = N\alpha\vec{E}_m = N\alpha \left( \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right), \text{ ahora sustituyendo } \vec{P} = \epsilon_0\chi_e\vec{E}$$

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

$$\text{Pero } \chi_e = \epsilon_r - 1 \Rightarrow \alpha = \frac{3\epsilon_0\chi_e}{N(3 + \chi_e)} = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}{N(3 + \epsilon_r - 1)} = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}{N(2 + \epsilon_r)}$$

$$\therefore \alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \rightarrow \text{ecuación de Clausius-Mossotti}$$

### Moléculas polares.

Una molécula polar presenta momento dipolar permanente aún en ausencia de  $\vec{E}_m$ , pero estos dipolos individuales están orientados al azar, por lo que la suma de sus contribuciones se anula a nivel macroscópico, por lo que porciones macroscópicas de un dieléctrico polar no están polarizadas.

Si el dieléctrico polar se somete a un campo eléctrico, los dipolos tienden a alinearse. Teóricamente si el campo es lo suficientemente intenso los dipolos se alinean por completo y la polarización alcanza el valor de saturación  $\vec{P}_s = N\vec{p}_m$ , pero en realidad la polarización  $\vec{P}$  esta lejos de  $\vec{P}_s$ :  $\vec{P} \ll \vec{P}_s$ , y si la temperatura se eleva la polarización se vuelve aún menor.

La falta de alineación dipolar completa se debe a la energía térmica de las moléculas, que tienden a producir orientaciones aleatorias de los dipolos.

A fin de encontrar el momento dipolar promedio para condiciones de equilibrio a una temperatura dada, se debe recurrir a un resultado de la mecánica estadística que expresa que la probabilidad de encontrar un sistema en un estado cuántico de energía  $W_m$  está dado por:

$$P_m(W_m) = \frac{e^{-\beta W_m}}{\sum_m e^{-\beta W_m}} \quad \text{donde } \beta = \frac{1}{kT}$$

$$k \equiv \text{constante de Boltzmann} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{y } T \equiv \text{temperatura}$$

el denominador es a fin de que la probabilidad total de encontrar el sistema en algún estado sea 1, es decir  $\left( \sum_m P_m = 1 \right)$ .

Sea  $\psi$  una variable dinámica de interés cuyo valor en el estado  $m$ -ésimo es  $\psi_m$ , su valor promedio estará dado por la definición usual de un promedio:

$$\langle \psi \rangle = \sum_m \psi_m P_m = \frac{\sum_m \psi_m e^{-\beta W_m}}{\sum_m e^{-\beta W_m}}, \quad \text{en el límite donde es aplicable la mecánica clásica:}$$

$$\sum_m \rightarrow \int d\vec{p}_l dV, \quad \text{donde } \vec{p}_l \text{ es el momento lineal}$$

$$\text{por lo que } \langle \psi \rangle = \frac{\int \psi_m e^{-\beta W_m} d\vec{p}_l dV}{\int e^{-\beta W_m} d\vec{p}_l dV}$$

Ahora

$$W_m = \text{energía potencial de un dipolo en un campo } \vec{E}_m = U_D = -\vec{p} \cdot \vec{E}_m = -pE_m \cos \theta$$

donde  $p$  es el momento dipolar

entonces

$$\begin{aligned} \langle p \cos \theta \rangle &= \frac{\int_{\varphi} \int_{\theta} \int_r \int_{\vec{p}_l} p \cos \theta e^{\beta p E_m \cos \theta} d\vec{p}_l r^2 \text{sen} \theta dr d\theta d\varphi}{\int_{\varphi} \int_{\theta} \int_r \int_{\vec{p}_l} e^{\beta p E_m \cos \theta} d\vec{p}_l r^2 \text{sen} \theta dr d\theta d\varphi} = \frac{\int_{\varphi} d\varphi \int_r r^2 dr \int_{\vec{p}_l} d\vec{p}_l \int_0^{\pi} p \cos \theta e^{\beta p E_m \cos \theta} \text{sen} \theta d\theta}{\int_{\varphi} d\varphi \int_r r^2 dr \int_{\vec{p}_l} d\vec{p}_l \int_0^{\pi} e^{\beta p E_m \cos \theta} \text{sen} \theta d\theta} \\ \Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle &= \frac{\int_0^{\pi} p \cos \theta e^{\beta p E_m \cos \theta} \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\beta p E_m \cos \theta} \text{sen} \theta d\theta} \quad \text{transformando } \cos \theta = \mu \Rightarrow \text{sen} \theta d\theta = -d\mu \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 p \mu e^{\beta p E_m \mu} d\mu}{\int_{-1}^1 e^{\beta p E_m \mu} d\mu}, \text{ sea } y = \beta p E_m = \frac{p E_m}{kT} \Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = \frac{p \int_{-1}^1 \mu e^{y\mu} d\mu}{\int_{-1}^1 e^{y\mu} d\mu}$$

ahora como  $\frac{d}{dy}(\ln v) = \frac{1}{v} \frac{dv}{dy}$  entonces:  $\frac{d}{dy} \left( \ln \underbrace{\int_{-1}^1 e^{y\mu} d\mu}_v \right) = \frac{1}{v} \frac{dv}{dy} = \frac{\int_{-1}^1 \mu e^{y\mu} d\mu}{\int_{-1}^1 e^{y\mu} d\mu}$

$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = \frac{p \int_{-1}^1 \mu e^{y\mu} d\mu}{\int_{-1}^1 e^{y\mu} d\mu} = p \frac{d}{dy} \left( \ln \int_{-1}^1 e^{y\mu} d\mu \right) = p \frac{d}{dy} \ln \left( \frac{1}{y} e^{y\mu} \right)_{-1}^1 = p \frac{d}{dy} \ln \left( \frac{1}{y} (e^y - e^{-y}) \right)$$

pero por definición:  $\text{senhy} = \left( \frac{e^y - e^{-y}}{2} \right) \Rightarrow e^y - e^{-y} = 2 \text{senhy}$

$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = p \frac{d}{dy} \ln \left( \frac{1}{y} 2 \text{senhy} \right) = p \left( \frac{y}{2 \text{senhy}} \left[ 2 \text{senhy} \left( -\frac{1}{y^2} \right) + \frac{1}{y} 2 \cosh y \right] \right)$$

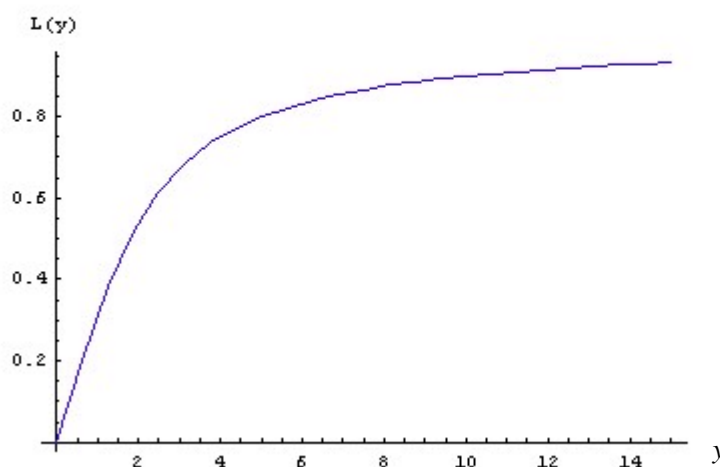
$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = p \left( \coth y - \frac{1}{y} \right) \rightarrow \text{formula de Langevin. Sea } \left( \coth y - \frac{1}{y} \right) = L \text{ entonces}$$

se puede graficar L como función de y, por ejemplo usando Mathematica

$$\text{In[1]:= } L = \left\{ \frac{1}{\text{Tanh}[y]} - \frac{1}{y} \right\};$$

$$\text{In[2]:= } \text{Plot}[L, \{y, 0, 15\}, \text{PlotStyle} \rightarrow \{\text{Hue}[0.7]\}, \text{AxesLabel} \rightarrow "L(y)"];$$

$$y = \beta p E_m = \frac{p E_m}{kT}$$



Se observa en la gráfica que para valores de  $0 < y < 2$  la relación es lineal.

Para los materiales polares resulta que  $y < 1 \rightarrow$  caen en la región lineal, por lo que puedo desarrollar la cothy en serie de potencias y tomar hasta el término lineal del desarrollo:

$$\coth y \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \dots \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}$$

$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = p \left( \coth y - \frac{1}{y} \right) \approx p \left( \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \frac{1}{y} \right) = p \frac{y}{3}$$

$$\Rightarrow \langle p \cos \theta \rangle = \frac{1}{3} p y = \frac{p^2 E_m}{3kT} \equiv \text{momento dipolar efectivo promedio}$$

entonces

$$P = N \langle p \cos \theta \rangle \Rightarrow \frac{1}{N} P = \langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2 E_m}{3kT}, \text{ Pero } \frac{1}{N} P = p_m = \alpha E_m \Rightarrow \alpha E_m = \frac{p^2 E_m}{3kT}$$

$$\Rightarrow \alpha_c = \frac{p^2}{3kT} \rightarrow \text{Ley de Curie para dieléctricos}$$

$\alpha_c$  = polarizabilidad por orientación.

### **Polarización permanente (espontánea).**

$\therefore \vec{E}_m = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$  para que la polarización sea espontánea no debe haber campo

macroscópico  $\vec{E} = 0 \therefore \vec{E}_m = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$

$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_m = N\alpha \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \vec{P} \Rightarrow \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = 1 \rightarrow$  condición de polarización permanente,

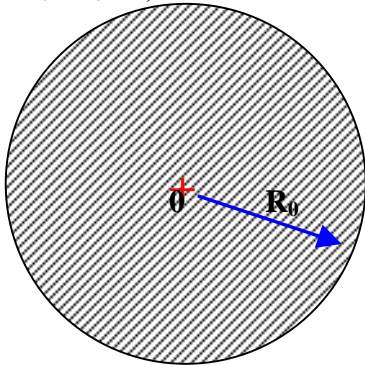
materiales ferromagnéticos

para la mayoría de los dieléctricos  $\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} < 1$

El Titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$  presenta momento dipolar espontáneo a temperaturas inferiores a  $120^\circ\text{C}$  (punto de Curie del material).

## Modelo de dipolos inducidos.

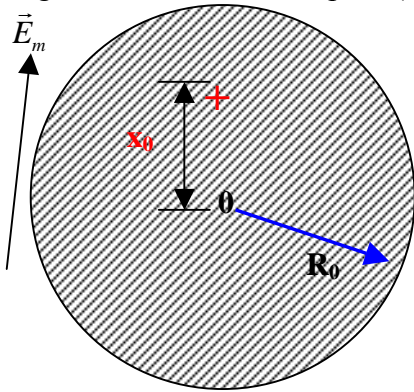
Sea una molécula no polar en la que los centros de gravedad de las distribuciones de carga positiva y negativa coinciden (moléculas simétricas: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ó moléculas monoatómicas He, Ne, Ar).



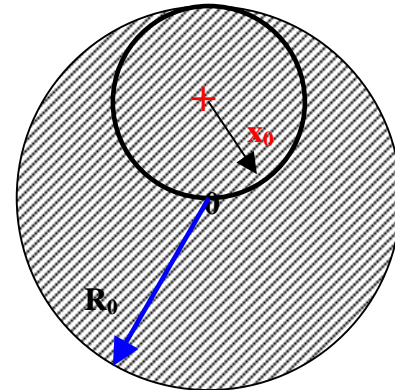
Se supone la molécula más sencilla: un átomo eléctricamente neutro, y se usa el modelo clásico que consiste en considerar a la carga negativa como una nube rígida y simétrica de electrones de radio constante  $R_0$ , con densidad uniforme en  $r < R_0$  y nula en  $r > R_0$ .

El origen se toma en el núcleo (+) con carga  $Ze$ , donde  $Z$  es el número atómico

Al aplicar un campo eléctrico se provoca un desplazamiento relativo de la carga positiva y negativa, formando un dipolo (dipolo inducido). La nube electrónica se considera rígida por lo que no sufre distorsión. Entonces habrá una fuerza entre la carga del núcleo y la nube electrónica que tenderá a restaurar la configuración original  $\vec{F} = Ze\vec{E}_m$



Suponiendo aplicable la ley de Gauss, la carga negativa que atrae al núcleo es la parte de la nube dentro de la esfera de radio  $x_0$



$$\oint_s \vec{E}_m \cdot d\vec{s} = \frac{Q_x|_s}{\epsilon_0} \Rightarrow E_m 4\pi x^2 = \frac{Q_x|_s}{\epsilon_0}$$

por lo que la carga que atrae al núcleo es la contenida en el volumen de la esfera de radio  $x_0$

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi x_0^3$$

considerando que la densidad de carga es homogénea

$$\rho_{x_0} = \rho_{\text{nube}} \Rightarrow \frac{Q_x|_s}{\frac{4}{3} \pi x_0^3} = \frac{Q_{\text{nube}}}{\frac{4}{3} \pi R_0^3} \Rightarrow Q_x|_s = Q_{\text{nube}} \left( \frac{x_0^3}{R_0^3} \right) = Ze \left( \frac{x_0}{R_0} \right)^3$$

$$\therefore E_m 4\pi x^2 = \frac{Q_x|_s}{\epsilon_0} = \frac{Ze}{\epsilon_0} \left( \frac{x_0}{R_0} \right)^3 \Rightarrow Zex_0 = 4\pi\epsilon_0 R_0^3 E_m$$

$$\text{pero } Zex_0 = p_m = \alpha E_m$$

$$\Rightarrow p_m = \alpha E_m = 4\pi\epsilon_0 R_0^3 E_m \Rightarrow \alpha = 4\pi\epsilon_0 R_0^3$$



$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R_0^3$  polarizabilidad por deformación

igualando esta ecuación con la de Clausius-Mossotti, se elimina  $\alpha$  y se puede determinar que  $R_0 \approx 1 \overset{\circ}{R}_0 \approx 1 \overset{\circ}{\text{Å}}$

para moléculas diatómicas simétricas, se aplica por separado el modelo a cada uno de los átomos para obtener  $\alpha_1, \alpha_2$  y entonces  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$

en los materiales puede haber tanto polarizabilidad debida a dipolos inducidos como también debida a moléculas polares, por lo que la polarizabilidad total será:

$\alpha_t = \text{polarizabilidad por deformación} + \text{polarizabilidad por orientación} = \alpha + \alpha_c$

$\alpha_t = \alpha + \frac{p^2}{3kT} \rightarrow \text{ecuación de Langevin Debye.}$