

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERIA Y AGRIMENSURA - UNR
ESCUELA DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FISICA

FISICA III

“Propiedades Microscópicas de dieléctricos ”

Autor:

Diego Boll

2003

Sabemos que la materia esta constituida por átomos y moléculas, a su vez estos están conformados por partículas elementales cargadas. Conocemos sus dimensiones y disposición en cristales, líquidos y gases, por lo que usaremos esto para tratar de explicar por que algunos materiales se comportan como dieléctricos.

Este estudio nos permitirá contestar algunas preguntas que de otra manera (por ejemplo un estudio macroscópico) presentarían dificultades, muchas veces insalvables, para ser contestadas.

Una de estas preguntas es:

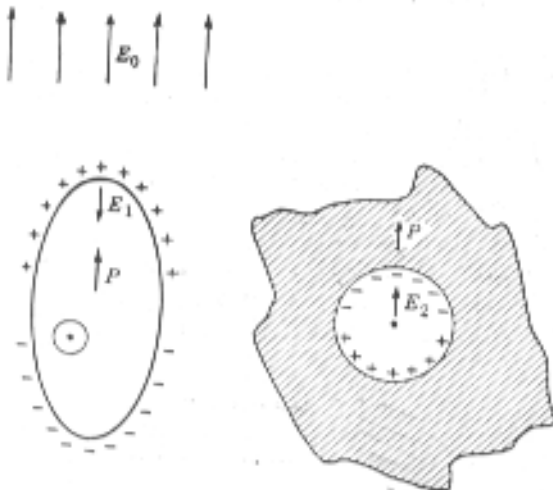
Que intensidad posee el campo eléctrico dentro de una lamina de material aislante, cuando esta se encuentra ocupando el espacio entre las placas cargadas de un capacitor. Es evidente que no podemos recurrir al truco de colocar una carga de prueba en un sólido y determinar la fuerza a la que esta sometida ya que esto lo perturbaría y no estaríamos hallando lo que buscamos.

Por este y otros motivos es que recurrimos a una descripción microscópica.

Estudiaremos primero la relación que existe entre el campo eléctrico aplicado y el campo eléctrico total que actúa sobre un átomo. La interacción del campo local con el átomo determina la polarización, no obstante el campo local puede ser función de esta magnitud. Se define polarización como el momento dipolar por unidad de volumen. Discutiremos ahora la polarización eléctrica de átomos, moléculas y cristales en campos estáticos.

CAMPO ELECTRICO LOCAL

Consideremos un dieléctrico sólido con estructura cristalina cúbica; supondremos que la muestra es un elipsoide, con uno de los ejes principales paralelo al campo aplicado.



El campo E_{loc} en cada átomo se puede considerar como:

$$\bar{E}_{loc} = \bar{E}_0 + \bar{E}_1 + \bar{E}_2 + \bar{E}_3 \quad (1)$$

E_0 es el campo eléctrico aplicado; E_1 es el campo despolarizante que es el resultado de la reconfiguración de las cargas libres en la superficie de la muestra debido al campo eléctrico aplicado; imaginemos una pequeña esfera situada alrededor de un punto de referencia, E_2 representa el campo creado por las cargas de polarización sobre la pared interior de la cavidad dejada por la esfera y E_3 es el campo de los átomos en el interior de la cavidad

La suma $E_1 + E_2 + E_3$ en el campo local representa la influencia de un átomo sobre los momentos dipolares del resto de los átomos de la muestra.

$$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 + \bar{E}_3 = \sum_i \frac{3(\bar{p}_i \cdot \bar{r}_i)\bar{r}_i - r_i^2 \bar{p}_i}{r_i^5} \quad (2)$$

En donde \bar{p}_i es el momento dipolar del átomo i . Podemos calcular el campo del elemento, si nos alejamos lo suficiente de los dipolos individuales de un elemento uniformemente polarizado, igualándolo al producido por una distribución superficial de cargas de densidad \bar{P}_n , sobre la superficie de dicho elemento, \bar{P}_n es la componente normal de la polarización \bar{P} sobre la superficie.

La idea es que podemos tratar el campo E_3 de los dipolos en el interior de la cavidad con una base microscópica, mediante una suma tal como (ecuación 2), mientras que el resto de la muestra se trata de manera macroscópica, con integrales que se extienden a las cargas superficiales efectivas. Una integral extendida a la superficie exterior nos da E_1 ; otra extendida sobre la superficie de la cavidad nos da E_2 .

CAMPO DE DESPOLARIZACION

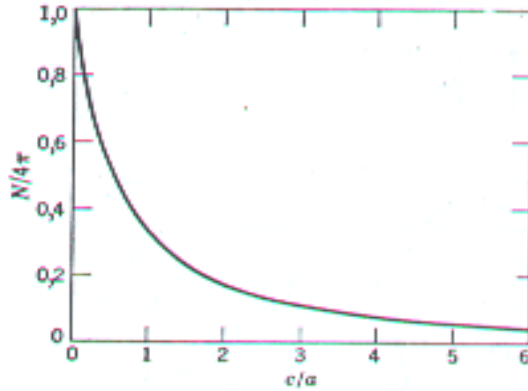
Se sabe que las muestras de composición homogénea están uniformemente polarizadas cuando se sitúan en un campo externo uniforme, siempre que la forma exterior de la muestra sea un elipsoide cualquiera. Si uno de los ejes principales del elipsoide es paralelo al campo eléctrico aplicado, la polarización será paralela a dicho campo, así como el campo despolarizante E_1 , puede calcularse en función de la polarización:

$$\bar{E}_1 = -N\bar{P}$$

La constante N se denomina factor de despolarización.

En la figura se pueden apreciar los valores de N para elipsoides de revolución.

Una propiedad interesante del factor de despolarización, es que $N_a + N_b + N_c = 4\pi$ donde, a, b y c son los ejes principales del elipsoide.



CAMPO DE LORENTZ

El campo E_2 , producido por las cargas de polarización situadas en la superficie de la cavidad ficticia, fue estudiado primeramente por Lorentz. Si θ es el ángulo polar, referido a la dirección de polarización como eje, la densidad de cargas superficiales de la cavidad es $-\bar{P} \cos \theta$. El campo eléctrico en el centro de la cavidad esférica de radio a es:

$$\bar{E}_2 = \int_0^\pi (a^{-2})(2\pi a \sin \theta)(ad\theta)(\bar{P} \cos \theta)(\cos \theta) = \frac{\bar{P}}{3\epsilon_0} \quad (3)$$

CAMPOS DE DIPOLOS EN EL INTERIOR DE LA CAVIDAD

El campo E_3 producido por los dipolos en el interior de la cavidad es el único termino que depende de la estructura cristalina. Consideremos primero una estructura cúbica simple, se puede demostrar que $E_3 = 0$ si todos los átomos se pueden reemplazar por dipolos elementales paralelos entre si. Tomemos como eje de los dipolos el eje z ; en el punto de referencia, el campo originado por los otros dipolos p_i es:

$$E_3^z = \sum_i \frac{3p_i z_i^2 - p_i r_i^2}{r_i^5} \quad (4)$$

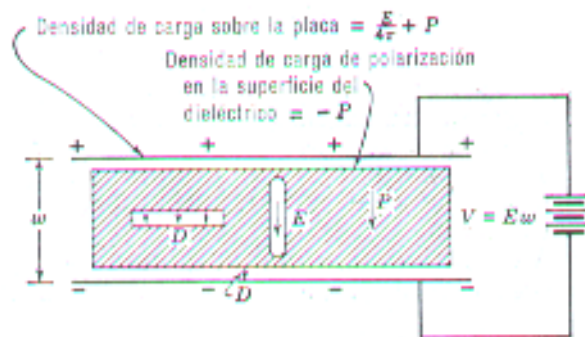
Teniendo en cuenta la simetría de la red y de la cavidad $\sum (z_i^2 / r_i^5) = \sum (y_i^2 / r_i^5) = \sum (x_i^2 / r_i^5)$ de tal modo que $\sum (r_i^2 / r_i^5) = 3 \sum (z_i^2 / r_i^5)$ y por lo tanto $E_3 = 0$.

Esta demostración es valida siempre y cuando en las proximidades del punto de referencia, la estructura sea cúbica, o sea que los dipolos son paralelos. Podríamos decir que el campo

E_3 es cero para las siguientes configuraciones de la red: cúbica simple, cúbica centrada y cúbica con caras centradas, así como en una distribución isotrópica.

CAMPO EN UN DIELECTRICO SITUADO ENTRE PLACAS DE UN CONDENSADOR

La intensidad del campo eléctrico macroscópico (medio) en el interior de un dieléctrico se define como el campo medio en el interior de una cavidad de forma de cilindro muy largo, paralelo a la polarización (figura siguiente), mientras que el desplazamiento \mathbf{D} se define como el campo medio en el interior de una cavidad en forma de disco normal a la polarización. La diferencia



$$\bar{\mathbf{D}} - \bar{\mathbf{E}} = \frac{\bar{\mathbf{P}}}{\epsilon_0} \quad (5)$$

Tiene su origen el campo $\bar{\mathbf{P}}/\epsilon_0$, producido por la densidad de las cargas de polarización sobre las superficies planas de la cavidad en forma de disco; las cargas de polarización en la cavidad cilíndrica pueden despreciarse. En una cavidad esférica el campo es $\bar{\mathbf{E}} + \bar{\mathbf{P}}/3\epsilon_0$

En ausencia de dieléctrico, supondremos que el campo existente entre las placas del capacitor es E' , de modo que la densidad superficial de cargas es $\pm E'\epsilon_0$ en cada placa. Al introducir el dieléctrico se inducen densidades de cargas de polarización $\pm P$ sobre las superficies del mismo, las cuales se neutralizan completamente por un flujo en el circuito del condensador. El campo E dentro de la cavidad cilíndrica es igual a la suma de un campo $-P/\epsilon_0$ procedente de las cargas de polarización y $E' + P/\epsilon_0$ producido por las cargas originales y de neutralización en las placas del condensador. Así para la disposición constructiva del capacitor $E = E'$ y

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (6)$$

El valor del campo medio macroscópico E no varía con la introducción de un material dieléctrico; el campo que actúa sobre el centro de un átomo, es E más una contribución $\bar{\mathbf{P}}/3\epsilon_0$ que tiene su origen en el campo producido por la polarización de los otros átomos

de la muestra. Si se coloca el dieléctrico de manera que haya contacto entre las placas y el mismo, se evita el efecto de la carga despolarizante.

CONSTANTE DIELECTRICA Y POLARIZABILIDAD

La constante dieléctrica κ se define como

$$\kappa = \frac{D}{E} = 1 + \left(\frac{P}{\epsilon_0 E}\right) = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (7)$$

siendo χ la susceptibilidad eléctrica. La polarizabilidad α se define por

$$\alpha = \frac{p}{E_{\text{loc}}} \quad (8)$$

donde p es el momento dipolar .

$[\alpha] = L^3$. Expresa la medida de la facilidad para inducir un momento dipolar en un átomo.

La polarización es entonces

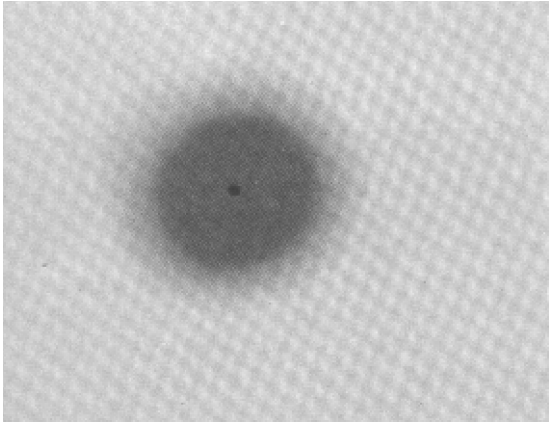
$$P = \sum E_{\text{loc}} N \alpha \quad (9)$$

siendo N el numero de átomos por unidad de volumen

POLARIZACION ELECTRONICA

En este punto se tratara la polarización atómica y de moléculas apolares.

Si consideramos un átomo de H, podemos imaginar el electrón girando alrededor del núcleo, como un planeta lo hace alrededor del sol (modelo atómico de Bohr), llegaremos a la conclusión de que en un instante dado, posee momento dipolar eléctrico. El momento dipolar es paralelo al vector electrón - protón, y su modulo es e veces la distancia entre los dos últimos. La dirección del vector varia continua y rápidamente. En este punto no caben dudas, el promedio temporal del momento dipolar es cero para una órbita circular. Pero las variaciones de la componente del momento, deberían generar campos eléctricos rápidamente oscilantes y radiación electromagnética. La ausencia de tal radiación, fue una de las mayores paradojas de la primitiva física cuántica. la moderna física cuántica nos dice que es mejor imaginar el átomo de H en su estado de energía mas bajo, como una estructura de simetría esférica, con la carga electrónica distribuida, en promedio temporal sobre una nube que rodea el núcleo. Si pudiéramos sacar una foto con un tiempo de exposición menor a 10^{-16} segundos, veríamos al electrón a una cierta distancia del centro, pero para tiempos mayores, lo que tenemos es una distribución continua de carga negativa que rodea al núcleo y se extiende en todas direcciones con densidades constantemente decrecientes.



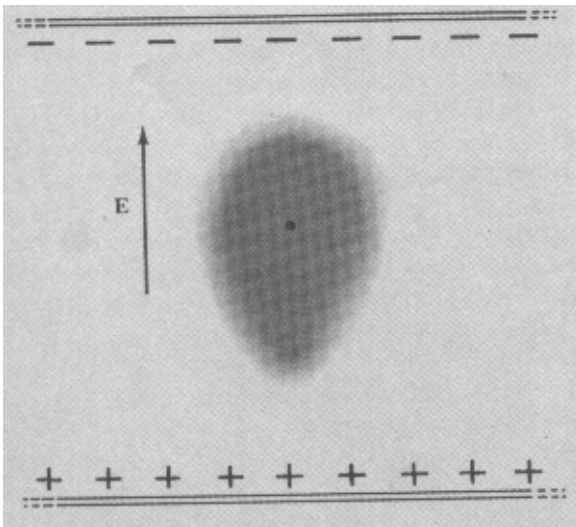
Se puede adoptar una representación similar para otros átomos y moléculas. Los núcleos en las moléculas pueden ser tratados como cargas puntiformes. La estructura electrónica entera de la molécula puede representarse por una densidad de carga continuamente variable.

Todo lo expuesto hasta ahora también es cierto para átomos ionizados, aunque estos poseen "momento monopolar", o sea carga neta.

Ahora coloquemos el átomo de H en un campo eléctrico. Este campo distorsiona el átomo, empujando las cargas negativas hacia abajo, y las positivas hacia arriba. Este átomo tendrá un momento dipolar a causa de que el "centro de gravedad" de las cargas positivas y negativas ya no coincide. En este caso decimos que el momento dipolar es "inducido". Cualquier átomo puede ser polarizado de esta manera.

Al colocar un átomo dentro de un campo eléctrico oscilante, el centro de carga de los electrones obedece la ecuación:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = q_e E \quad (10)$$



El primer término es la masa del electrón por su aceleración, el segundo es la fuerza restauradora, y el segundo miembro es la fuerza debida al campo eléctrico. Si el campo varía con la frecuencia ω , la ecuación (10) tiene la solución:

$$x = \frac{q_e E}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

pero solo estamos interesados en campos eléctricos constantes o sea que $\omega = 0$, entonces

$$x = \frac{q_e E}{m\omega_0^2} \quad (11)$$

de donde podemos concluir que el momento dipolar de un solo átomo es:

$$p = q_e x = \frac{q_e^2 E}{m\omega_0^2} \quad (12)$$

Vemos que el momento dipolar es proporcional al campo eléctrico. Generalmente se escribe:

$$\bar{p} = \alpha \epsilon_0 \bar{E} \quad (13)$$

Comparando (12) y (13), tenemos que:

$$\alpha = \frac{q_e^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2} = \frac{4\pi e^2}{m \omega_0^2} \quad (14)$$

Donde $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Si tenemos N átomos por unidad de volumen, la polarización P (momento dipolar por unidad de volumen) es:

$$\bar{P} = N\bar{p} = N\alpha\epsilon_0\bar{E} \quad (15)$$

Recordando que la constante dieléctrica de la materia se denomina con la letra κ . Entonces si el campo eléctrico E induce un momento dipolar P por unidad de volumen, κ esta dado por:

$$\kappa - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} = N\alpha \quad (16)$$

$$\kappa - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m \omega_0^2} \quad (17)$$

Estamos en condiciones de poder determinar la constante dieléctrica k para diferentes gases, teniendo en cuenta, claro esta, las limitaciones del modelo.

Volvamos al hidrogeno; la energía necesaria para ionizar un átomo de H es aproximadamente:

$$E \cong \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (18)$$

La frecuencia ω_0 puede ser calculada si hacemos $E = \hbar\omega_0$ (energía de un oscilador atómico de frecuencia natural ω_0), entonces:

$$\omega_0 \cong \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^3} \quad (19)$$

Si introducimos este ω_0 en la ecuación (14), encontramos la polarización atómica (o electrónica):

$$\alpha = 16\pi \left[\frac{\hbar^2}{me^2} \right]^3 \quad (20)$$

Como $\frac{\hbar}{me^2}$ es el radio de la órbita del estado fundamental de un átomo de Bohr y

$r_B = 0,528 \text{ \AA}$; además en condiciones normales de presión y temperatura hay $2,69 \times 10^{19}$ átomos por cada centímetro cúbico de gas, entonces:

$$\kappa = 1 + (2,69 \times 10^{19}) 16\pi (0,528 \times 10^{-8})^3 = 1,00020$$

La constante dieléctrica medida para el H es $\kappa_{\text{exp}} = 1,00026$.

El valor obtenido según este modelo es bastante correcto, si tenemos en cuenta que el κ_{exp} fue medido con H_2 , y el comportamiento de la polarización en la molécula es distinto, aunque la variación no es muy grande.

Otro ejemplo de esto es el metano (CH_4) cuyo $\alpha = 2,6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ pero si sumamos $\alpha_C + 4\alpha_H = 4,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Es evidente que los enlaces de los átomos han modificado la estructura electrónica.

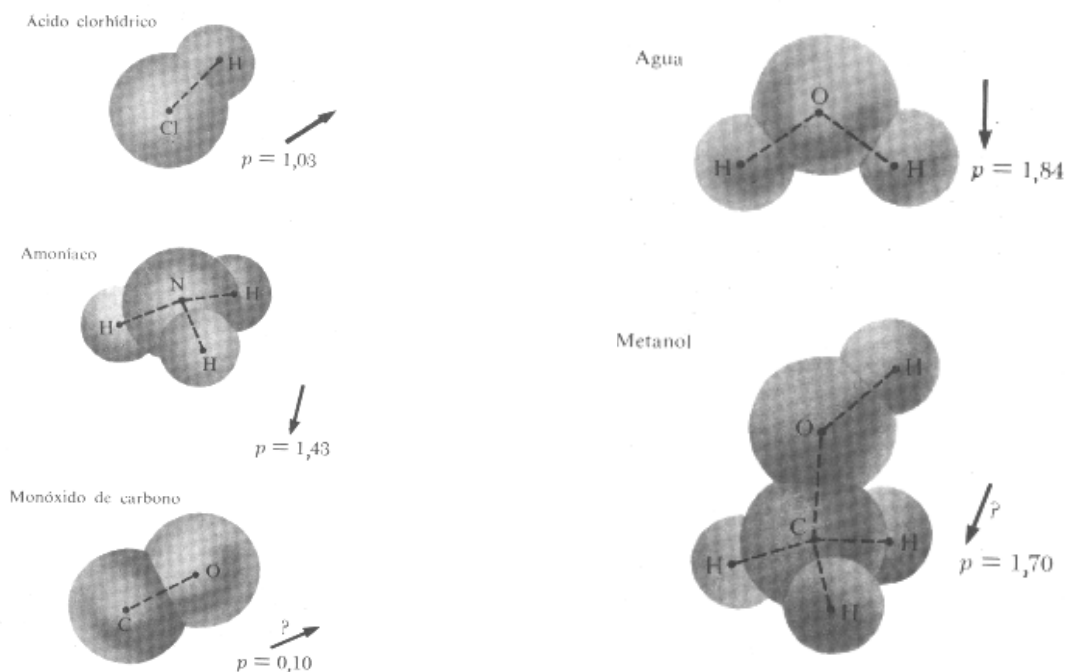
Tabla con algunos valores de la constante de polarizabilidad atómica en 10^{-24} cm^3

Elemento	H	He	Li	Be	C	Ne	Na	Ar	K
$\alpha =$	0,66	0,21	12	9,3	1,5	0,4	27	1,6	34

Si observamos detenidamente la tabla, vemos un cierto patrón, los elementos que ocupan la primera columna de la tabla periódica, poseen los valores de polarización más grandes y estos aumentan continuamente al aumentar el número atómico. Los gases nobles tienen valores de polarización más bajos, aunque estos aumentan al aumentar el número atómico. Como regla general podríamos decir que el coeficiente de polarización aumenta hacia la izquierda y hacia abajo en la tabla periódica. Esto se debe a que los átomos del primer grupo poseen un electrón suelto de enlace o de valencia, mientras que los gases nobles poseen una estructura más rígida.

POLARIZACION DE ORIENTACION

Existen ciertas moléculas que por su conformación, poseen un momento dipolar eléctrico, aun cuando no estén en un campo eléctrico. Estas ya no son simétricas, siquiera en su estado normal. Un ejemplo la constituye la molécula de HCl. Sobre su eje no existe punto respecto del cual sea simétrica. Cuando esta molécula se forma a partir de los átomos originalmente esféricos, el electrón del H se desplaza parcialmente sobre la estructura del Cl, dejando una densidad de carga positiva en el H del extremo de la molécula y un exceso de carga negativa en el extremo donde se encuentra el Cl. El valor del momento dipolar resultante es $p = 3,43 \times 10^{-30}$ Cm, que corresponde a un desplazamiento de la quinta parte de un angstrom de un electrón. En contraparte un átomo de H en un campo de 30 kilovolt/cm adquiere un momento dipolar inducido menor a $3,33 \times 10^{-34}$ Cm. Los momentos dipolares permanentes, cuando existen, son por regla, mucho mayores que los momentos dipolares inducidos por los campos eléctricos de los laboratorios.



De este manera se justifica una diferenciación entre moléculas apolares y moléculas polares (con momento dipolar formando parte de su estructura).

El comportamiento de las sustancias polares como dieléctricos es sensiblemente distinto al de las sustancias apolares. En una sustancia apolar, la aplicación de un campo eléctrico, induce un momento en las moléculas (o átomos), pero en una sustancia polar este campo orienta un momento ya existente (que como ya dijimos es mucho mayor que el que se

puede inducir), pero que en ausencia de un campo, están orientados al azar, por lo que no hay un efecto macroscópico. Hay que aclarar que la orientación no es total sino que define una suerte de tendencia de las moléculas, por lo cual estas tienen una cierta alineación promedio.

Para temperaturas y campos eléctricos “normales”, la agitación térmica de las moléculas, hace que choquen unas con otras, esto dificulta la orientación.

Ahora haciendo uso de los métodos de la mecánica estadística, podemos calcular (nuevamente de manera aproximada) la polarización.

Para esto debemos hallar primero la energía potencial de un dipolo en un campo eléctrico.

$$E_p = q\phi(1) - q\phi(2) = q\vec{d} \cdot \nabla\phi, \text{ o sea}$$

$$E_p = -\vec{p}_0 \cdot \vec{E} = -p_0 E \cos\theta \quad (21)$$

Según la mecánica estadística, en un estado de equilibrio térmico, el número relativo de

moléculas con energía potencial E_p es proporcional a $e^{-\frac{E_p}{kT}}$ donde

$E_p(x,y,z)$ es la energía potencial según la posición. Si ahora usamos la ec.(13) para E_p en función del ángulo, el número de moléculas en θ , por unidad de ángulo sólido es

proporcional a $e^{-\frac{E_p}{kT}}$

Sea $n(\theta)$ el número de moléculas por unidad de ángulo sólido en θ , entonces

$$n(\theta) = n_0 e^{\frac{p_0 E \cos\theta}{kT}} \cong n_0 \left(1 + \frac{p_0 E \cos\theta}{kT}\right) \quad (22)$$

Para encontrar n_0 debemos integrar sobre todos los ángulos. El resultado es N (número de moléculas por unidad de volumen) y como la integral de $\cos\theta$ sobre todos los ángulos es cero, entonces la integral es n_0 por el ángulo sólido total 4π , entonces

$$n_0 = \frac{N}{4\pi} \quad (23)$$

Como $n(\theta)$ es mayor que cero para todo θ , entonces se deduce que hay más moléculas orientadas en la dirección del campo ($\cos\theta = 1$), que contra el campo ($\cos\theta = -1$), entonces cualquier pequeño volumen que contenga muchas moléculas, tendrá momento dipolar resultante por unidad de volumen, o sea una polarización P . El próximo paso es calcular el vector suma de todos los momentos moleculares por unidad de volumen. Ya sabemos que el resultado estará en la dirección de E , por lo que solo sumaremos las componentes en esa dirección.

$$P = \sum_i^n p_0 \cos\theta_i$$

Esta suma se obtiene integrando sobre la distribución angular. El ángulo sólido en θ es

$$2\pi \sin\theta$$

$$P = \int_0^\pi n(\theta) \cos\theta \, 2\pi \sin\theta \, d\theta \Rightarrow P = -\frac{N}{2} \int_0^\pi \left(1 + \frac{p_0 E \cos\theta}{kT}\right) \cos\theta \sin\theta \, d\theta, \quad \text{y} \quad \text{como}$$

$$\sin\theta \, d\theta = d(\cos\theta) \Rightarrow P = -\frac{N}{2} \int_0^\pi \left(1 + \frac{p_0 E \cos\theta}{kT}\right) \cos\theta \, d(\cos\theta) \Rightarrow$$

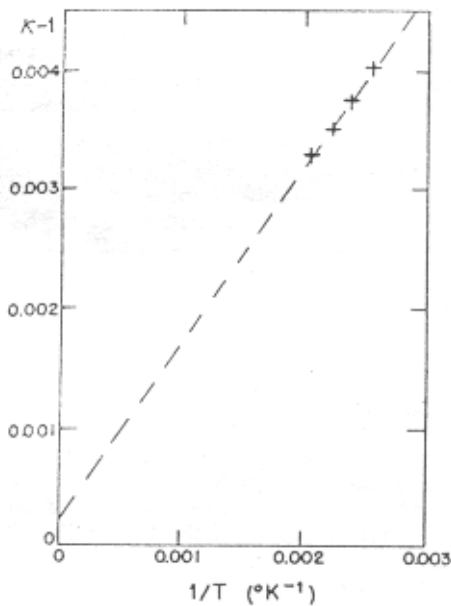
$$\Rightarrow P = \frac{Np_0^2 E}{3KT} \quad (24)$$

vemos que la polarización es proporcional al campo E. También la polarización depende de la inversa de la temperatura, esto es lógico, ya que a mayor temperatura las moléculas (y los átomos) poseen mayor energía cinética por lo que la cantidad de colisiones por unidad de tiempo es mayor, lo que tiende a hacer perder un poco mas la orientación. La aparición de P_0 al cuadrado se explica si tenemos en cuenta que la fuerza de alineamiento es proporcional al momento dipolar de las moléculas, además el momento medio producido por la orientación también es proporcional a P_0 , entonces P es proporcional a P_0^2 .

Veamos ahora si la ecuación que obtuvimos para la polarización de orientación, concuerda con los datos experimentales. Tomemos el caso del vapor, como no conocemos el valor de P_0 , no podemos hallar P. Pero recordando que

$$\kappa - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \Rightarrow \kappa - 1 = \frac{Np_0^2}{3\epsilon_0 KT} \quad (25)$$

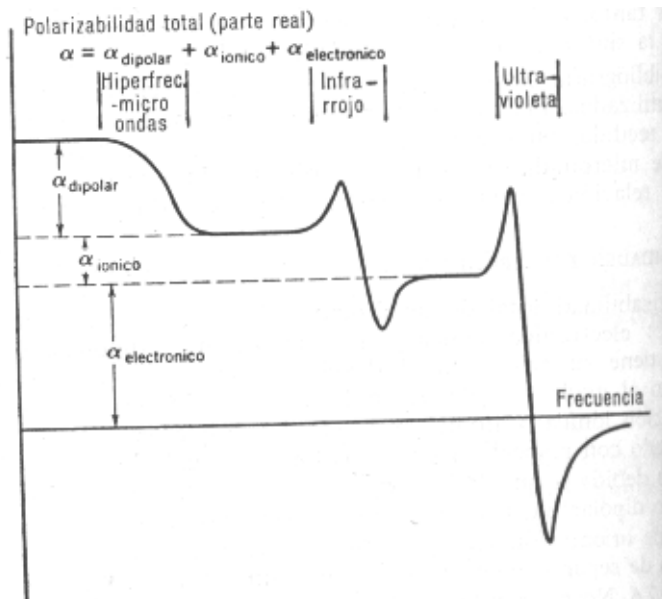
Por lo que $\kappa - 1$ es directamente proporcional a N (densidad), e inversamente proporcional a la temperatura. La constante dieléctrica ha sido medida a varias temperaturas y presiones de tal manera que el numero de moléculas por unidad de volumen (N) sea constante. Se puede observar que la dependencia se cumple muy bien



La constante dieléctrica de moléculas polares, posee otra característica interesante, su variación con la frecuencia del campo aplicado. Esto se debe a que las moléculas tienen un cierto momento de inercia, por lo que necesitan un determinado tiempo para poder alinearse en la dirección del campo. De esta manera, si aumentamos considerablemente la frecuencia del campo eléctrico, la contribución polar a la constante dieléctrica disminuirá, ya que las moléculas no podrían seguir las variaciones.

Por otra parte la polarizabilidad electrónica sigue siendo la misma hasta frecuencias ópticas, según se puede apreciar en la siguiente figura.

Aclaración: existe un tercer tipo de polarización, llamada iónica, que se debe al desplazamiento de los iones respecto de su posición de equilibrio en una red cristalina, ante la aplicación de un campo eléctrico, pero esta no será estudiada.



CONSTANTE DIELECTRICA DE LIQUIDOS. ECUACIÓN DE CLAUSIUS-MOSSOTTI

En un liquido, es lógico que el campo que polarizara un átomo sea mas parecido a E_{loc} que a E . Si usamos este como el campo polarizante en la ecuación (9), esta se transforma en

$$P = N\alpha\epsilon_0\left(E + \frac{P}{3\epsilon_0}\right) \quad (26)$$

O sea

$$P = \frac{N\alpha}{1 - (N\alpha/3)}\epsilon_0 E \quad (27)$$

Recordando que $\kappa - 1$ es justamente $P/\epsilon_0 E$, se tiene

$$\kappa - 1 = \frac{N\alpha}{1 - (N\alpha/3)} \quad (28)$$

La cual da la constante dieléctrica en función de la polarizabilidad atómica. Esta ecuación es conocida como la de Clausius-Mossotti.

Mientras que $N\alpha$ sea lo suficientemente pequeño, como en un gas (debido a que la densidad N es pequeña), el término $N\alpha/3$ se puede despreciar comparado con uno, y obtenemos el anterior resultado, $\kappa - 1 = N\alpha$.

Comparemos la ecuación (28) con algún resultado experimental a fin de poder determinar el grado de acierto que tiene el modelo que adoptamos. Para esto es necesario considerar gases para los cuales, usando las mediciones de κ , podamos hallar α con la ecuación (16). Por ejemplo para el sulfuro de carbono a cero grados centígrados, la constante dieléctrica es 1,0029, por lo que $N\alpha$ es 0,0029. La densidad del gas se halla fácilmente, y la densidad del líquido se puede encontrar en manuales. A 20°C la densidad del líquido es 381 veces mayor que la del gas a 0°C. Esto quiere deducir que N es 381 veces más grande en el líquido que en el gas y si suponemos que la polarizabilidad atómica no cambia cuando se condensa, entonces $N\alpha$ es igual a 381 veces 0,0029 o lo que es lo mismo 1,11. Observemos que el término $N\alpha/3$ aquí es muy significativo (vale 0,4). Según estos datos se puede predecir una constante dieléctrica de 2,76, lo que concuerda de manera notable con la constante obtenida experimentalmente (2,64).

SUPERPOLARIZABILIDAD

La constante dieléctrica fue calculada a partir de la polarización con la ecuación de Clausius-Mossotti, pero mientras ecuación se aplica perfectamente para las sustancias apolares, fracasa de completamente para el caso de líquidos o sólidos puramente polares. Sustituyendo (25) en (16) resulta

$$\kappa = 1 + \frac{Np_0^2}{3\epsilon_0 K(T - T_c)} \quad (29)$$

en donde $T_c = Np_0^2 / 9\epsilon_0 K$

sin embargo no se puede afirmar que la constante dieléctrica sea infinita si $T = T_c$, sino que los efectos de saturación intervendrán y que la sustancia se polarizara espontáneamente (ferroeléctrico). Realmente, la ferroelectricidad no se conoce actualmente en las sustancias dipolares, aunque se la encuentra a veces en cristales con enlaces iónicos.

La temperatura crítica del agua es de 1200 °K, en contradicción con el hecho que ni el hielo ni el agua son ferroelectricos.

Onsager observo que la base teórica del campo de Lorentz, del que se deriva el incremento brusco de la polarizabilidad, no incluye el caso de los momentos dipolares permanentes, pues aquí los momentos o son, en general, todos paralelos, como se supuso al discutir los términos E_2 y E_3 en la expresión general (1) del campo local. Onsager ha desarrollado una teoría aproximada para las sustancias polares. Despreciando la polarización inducida, la teoría de Osanger da:

$$\kappa = \frac{1}{4} \left[1 + 3x + 3 \left(1 + \frac{2}{3}x + x^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{donde } x \equiv Np_0^2 / 3\epsilon_0 KT \quad (30)$$

es evidente que esta expresión no da lugar a un punto crítico.

Debe observarse que las interacciones internas que favorecen una dirección de orientación mutua de las moléculas adyacentes frente a la dirección opuesta pueden tender a eliminar el punto crítico definido por (29) , este efecto se conoce como rotación obstaculizada.

DIELECTRICOS SÓLIDOS

Un hecho interesante acerca de los dieléctricos sólidos es que estos pueden poseer una polarización permanente dentro de ellos aun en el caso que no se aplique un campo externo. Esto ocurre por ejemplo con la cera; esta última está compuesta por largas moléculas que poseen momento dipolar, si cuando la cera está fundida le aplicamos un fuerte campo eléctrico de manera que los momentos de las moléculas se orienten, y la dejamos enfriar en esas condiciones, cuando se solidifique, las moléculas quedarán en esa posición. El material presentará una polarización permanente que quedará al quitar el campo. A los sólidos que poseen esta propiedad se los llama electretos.

Un electreto tiene cargas de polarización permanente en su superficie, estas atraen las cargas libres del aire, por lo que se cancelan las cargas de la superficie.

Ya no campos externos visibles y se dice que el electreto se descarga.

Se encuentra también una polarización interna P en algunas sustancias cristalinas. En estos cristales, todas las celdas tienen un momento dipolar idéntico, los dipolos apuntan hacia la misma dirección, aun en ausencia de campos eléctricos aplicados; por lo general no notamos estos campos porque estos últimos están descargados, tal como sucede con los electretos.

Podemos cambiar los momentos dipolares internos, a fin de que aparezcan campos externos visibles; esto es posible ya que demora un cierto tiempo en juntarse cargas sueltas para anular la de polarización. Los momentos se pueden cambiar por calentamiento, o por tensión y según sea el método utilizado será el nombre de la propiedad. A la primera se la denomina piroelectricidad y a la segunda piezoelectricidad.

Para cristales que no poseen momentos permanentes se puede elaborar una teoría de la constante eléctrica que incluya la polarizabilidad electrónica de los átomos.

Algunos cristales poseen dentro dipolos que pueden girar y la rotación contribuirá a la constante dieléctrica.

ORIENTACION DIPOLAR EN SÓLIDOS

En sólidos moleculares la posibilidad de rotación depende mucho de su forma y de la intensidad de sus interacciones. Cuanto mayor sea su esfericidad, y menor su momento dipolar mayor, será la facilidad de rotación.

Supongamos que un dipolo de momento p posee dos direcciones permitidas, paralela y antiparalela al campo aplicado E . Estas restricciones son a causa de la geometría del sólido.

La relación entre los números de ocupación de los dos estados serán según la función de distribución de Boltzmann:

$$N_A / N_B = e^{2E_p / KT} \quad (31)$$

De tal modo que la fracción en exceso paralela al campo será, haciendo $x = E_p / KT$,

$$\frac{N_A - N_B}{N_A + N_B} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \tanh x \cong x \quad (32)$$

Ya que $E_p / KT \leq 1$. Si existen N moléculas por unidad de volumen, la polarización será con esta aproximación:

$$P = Npx = Np^2 E_p / KT \quad (33)$$

Que es idéntica , con excepción del factor numérico, al deducido para los dipolos que giran libremente.

FERROELECTRICIDAD; EL BaTiO₃

Trataremos ahora una clase especial de cristales; estos tienen casi por casualidad un momento permanente propio. En estos cristales la situación es muy particular, si aumentamos solo un poco la temperatura, ellos pierden completamente el momento permanente. Por otro lado si son cristales cúbicos de tal manera que sus momentos puedan alinearse en diferentes direcciones, podemos descubrir un cambio muy grande en el momento cuando varía el campo aplicado. Los momentos se reorientan . Esta clase de sustancias se llaman ferroelectricas.

Explicaremos el fenómeno a partir del estudio de un material, el titanato de bario. Por encima de una cierta temperatura (temperatura crítica) (118°C) el titanato de bario es un dieléctrico ordinario, pero apenas por debajo de esa temperatura adquiere repentinamente un momento permanente. Su estructura cristalina es cubica simple por lo que es valido el campo local que calculamos al principio (para los sólidos en general el factor 1/3 de la ecuación se modifica algo, excepto que la red sea cubica simple, en cuyo caso el factor coincide)

Veamos que sucede si aumentamos α en un cristal. A medida que α aumenta, la polarización será mayor, produciendo un campo local mayor. Pero esta campo local mayor polarizara aun mas cada átomo, elevando mas todavía los campos locales. Si los átomos pudieran ceder este proceso continuaría. Por supuesto, la polarización no se vuelve infinita porque la proporcionalidad entre el momento inducido y el campo eléctrico deja de ser valida para campos fuertes, y nuestras ecuaciones dejan de ser correctas.

En el caso del titanato de bario, hay también una polarización electrónica, una polarización ionica grande, la cual se debe a que presumiblemente los iones de titanio se pueden mover un poco dentro de la red cubica. La red resiste este movimiento, el titanio recorre un pequeño trayecto, se tranca y se detiene. Por lo que la red queda con un momento permanente.

Para la mayoría de los cristales, estas condiciones se alcanzan a cualquier temperatura, pero en el titanato de bario al bajar solo un poco el $N\alpha$, se “despega”. Como N disminuye al aumentar la temperatura , podemos variar $N\alpha$ cambiando la temperatura. Por debajo de la temperatura crítica, esta apenas pegado, así que es fácil cambiar su polarización, aplicando un campo externo y trabarla en una dirección diferente.

Veamos como podemos adaptar los resultados anteriores al estudio de los dieléctricos sólidos. Para poder estudiarlos, nuevamente debemos encontrar los campos locales de cada celda, y debemos incluir los campos de polarización, como lo hicimos en el caso de los líquidos, pero el inconveniente radica en que un cristal no es un liquido homogéneo, así que

no podemos usar el campo que hallamos para una cavidad esférica. En este caso el factor 1/3 se modificaría, aunque no de manera importante, a menos que la red del cristal sea cúbica, en cuyo caso el resultado es válido. Por esto supondremos que el factor para el BaTiO₃ sigue siendo 1/3.

Volvamos a la ecuación (28), en ella si $N\alpha$ se hace mayor que 3, κ parece hacerse negativo, pero eso no sería correcto. Para entender que sucede en un cristal cuando aumentamos $N\alpha$, llamemos T_c a la temperatura crítica en la cual $N\alpha$ se hace igual a 3. Y teniendo en cuenta que N disminuye a medida que aumentamos la temperatura, debido a la dilatación de la red. Pero como la dilatación es pequeña, la podemos describir de la siguiente manera:

$$N\alpha = 3 - \beta(T - T_c) \quad (34)$$

donde β es una constante que tiene aproximadamente el mismo orden de magnitud que el coeficiente de dilatación térmica. Si ahora sustituimos esta relación en la ecuación (28), queda:

$$\kappa - 1 = \frac{3 - \beta(T - T_c)}{\beta(T - T_c)/3} \quad (35)$$

y como hemos supuesto $\beta(T - T_c)$ pequeño en comparación con la unidad, la ecuación anterior la podemos aproximar de la siguiente manera:

$$\kappa - 1 = \frac{9}{\beta(T - T_c)} \quad (36)$$

formula válida solamente para el caso en que la temperatura es mayor que la temperatura crítica. Esta expresión nos permite ver claramente que la constante dieléctrica puede asumir valores muy grandes, si la temperatura se encuentra apenas por encima de la temperatura crítica. Y muestra además que la constante dieléctrica varía inversamente a la diferencia entre la temperatura absoluta y la temperatura crítica. Esta ley se conoce como ley de Curie-Weiss.

Solo falta saber que sucede si bajamos la temperatura hasta la temperatura crítica. Para esto supongamos que una celda unitaria de la red del titanato de bario es de la siguiente manera: un cubo en cuyas aristas se encuentran los iones de bario, en el centro de cada cara están los iones de oxígeno, y en el centro del cubo el ion de titanio. Es posible elegir cadenas de iones a lo largo de líneas verticales. Hagamos un modelo sencillo de la situación, imaginando una serie de cadenas de iones, en donde la separación entre cadenas es “ $2a$ ” y la separación entre los iones de una cadena (que llamaremos cadena principal) es “ a ”. Supondremos además que los iones de una cadena principal son todos idénticos.

Si el momento dipolar de cada átomo es p , para encontrar el campo en un átomo de la cadena, debemos encontrar la suma de todos los campos de todos los otros átomos de la cadena.

Para esto calcularemos el campo de los dipolos de una cadena vertical solamente.

El campo de un dipolo a una distancia r es:

$$\bar{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\bar{p}}{r^3} \quad (37)$$

la simetría de la cadena, nos permite hacer la suma de manera sencilla.

$$\bar{E}_{cadena} = \frac{\bar{p}}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a^3} \left(2 + \frac{2}{8} + \frac{2}{27} + \dots \right) = \frac{\bar{p}}{\epsilon_0} \frac{0.383}{a^3} \quad (38)$$

Solo nos resta hallar el α necesario para que se de el proceso por el cual este solido puede alcanzar valores tan altos de su constante dielectrica.

Supongamos que el momento inducido p de cada atomo sea proporcional al campo. Obtenemos el campo polarizante en el atomo debido a E_{cadena} , usando la ecuacion (38), de este modo queda:

$$\bar{p} = \alpha \epsilon_0 \bar{E}_{cadena} \text{ y } \bar{E}_{cadena} = \frac{\bar{p}}{\epsilon_0} \frac{0.383}{a^3}. \text{ Para este sistema existen dos soluciones:}$$

$$E = p = 0 \text{ o}$$

$$\alpha = \frac{a^3}{0.383} \text{ (39) con el campo y la polarizacion distintos de cero.}$$

Por lo tanto si α alcanza el valor dado por la ecuacion (39), se establecera una polarizacion permanente mantenida por su propio campo.

Este valor de polarizacion se debera alcanzar exactamente a la temperatura critica, para que el modelo sea valido.

Para el titanato de bario, se tiene:

$a = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$, entonces deberia ser $\alpha = 21.8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Si comparamos este valor con las polarizaciones conocidas de los atomo individuales, se ve que:

a) para el oxigeno $\alpha = 30.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, de modo que concuerda bastante bien.

b) Para el titanio $\alpha = 2.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, que es aproximadamente el 10% de lo que deberia dar.

Si tomamos el promedio como aproximación, da $\alpha_{prom} = 16.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, pero este valor no alcanza para generar una polarizacion “autosustentable”. Podriamos mejorar el modelo suponiendo cadenas de atomos alternados, pero el resultado seria aproximadamente el mismo.

El problema radica en el hecho que solo estamos considerando la polarizacion electronica, pero como se menciona previamente, tambien existe una polarizacion ionica. Asi que habria que esperar que $\alpha_{ionica} = 9.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Con esto se concluye el estudio de las propiedades microscopicas de los dielectricos.

BIBLIOGRAFIA.

Introducción a la física del estado sólido. Autor: Kittel, Charles. Editorial: Reverte.

The feynmann lectures of physics. Autor: Feynmann; Leighton y Sands. Editorial: Adisson-Wesley iberoamericana.

Corrientes, campos y partículas. Autor: Bitter, Francis. Editorial : Reverte.

Berkeley physics course. Autor: Purcell, Edward. Editorial: Reverte.