

Guía 3, problema 17

Guillem Pérez Nadal

Enunciado

Un gas ideal diatómico consiste de N moléculas de momento dipolar eléctrico μ . Muestre que la polarización eléctrica \mathbf{P} está dada por

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \mu \left[\coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right] \hat{\mathbf{n}},$$

siendo V el volumen del gas y $\mathbf{E} = E\hat{\mathbf{n}}$ el campo eléctrico externo. Pruebe que si $|\mu E| \ll kT$, entonces la constante dieléctrica del gas vale

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Despreciar la polarización inducida de las moléculas, y asumir que el campo eléctrico actuante sobre cada molécula es simplemente \mathbf{E} . Recordar que $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}$.

Resolución

La polarización se define como el valor medio del momento dipolar total dividido por el volumen. Como todas las moléculas son iguales tenemos

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle, \quad (1)$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento dipolar de una molécula. La energía potencial de interacción de un dipolo con el campo eléctrico es $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$, así que el hamiltoniano de una molécula es

$$H = H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}, \quad (2)$$

donde H_0 es el hamiltoniano en ausencia de campo eléctrico. Por lo tanto, el valor medio del momento dipolar de una molécula es

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_m \boldsymbol{\mu}_m e^{-\beta(H_{0,m} - \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{E})} = \frac{1}{\beta} \nabla_{\mathbf{E}} \ln Z_1, \quad (3)$$

donde Z_1 es la función de partición canónica de una molécula y el índice m etiqueta sus distintos estados. Así, pues, lo que tenemos que hacer es calcular Z_1 y de ahí sacaremos lo que se nos pide. Para hacer eso, escribamos explícitamente el hamiltoniano de una molécula en ausencia de campo eléctrico,

$$H_0 = H_{\text{tras}} + H_{\text{rot}} \quad H_{\text{tras}} = \frac{p^2}{2m} \quad H_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}. \quad (4)$$

En estas ecuaciones, H_{tras} y H_{rot} denotan los hamiltonianos de traslación y de rotación respectivamente, \mathbf{p} es el impulso total de la molécula, m su masa total, p_θ y p_φ son los momentos conjugados de los ángulos θ y φ usuales de las coordenadas esféricas (con origen en el centro de masas), e I denota el momento de inercia de la molécula respecto al eje normal a la misma que pasa por el centro de masas. Probablemente vieron en la teórica cómo se obtiene este hamiltoniano; en cualquier caso, lo pueden deducir fácilmente ustedes mismos desempolvando sus conocimientos de mecánica clásica. En principio, el hamiltoniano de una molécula tiene también un término de vibración; acá lo hemos ignorado porque, según el enunciado, el módulo del momento dipolar está fijo, así que suponemos que las moléculas son rígidas. Ahora que conocemos H_0 , ya podemos calcular Z_1 . Tomando la dirección z paralela al campo eléctrico tenemos

$$Z_1 = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \frac{d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi}{h^2} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu E \cos \theta \right)}. \quad (5)$$

La integral en \mathbf{q} y \mathbf{p} es la típica del gas ideal que ya hemos hecho muchas veces,

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \int \frac{d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi}{h^2} e^{-\beta \left(\frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu E \cos \theta \right)}, \quad (6)$$

donde $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie. Ahora, como el integrando no depende de φ , la integral en esta variable da simplemente un factor 2π , y las integrales en p_θ y p_φ son integrales gaussianas que sabemos calcular,

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \frac{(2\pi)^2 IkT}{h^2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{-\beta \mu E \cos \theta}. \quad (7)$$

La integral que queda se calcula fácilmente haciendo el cambio de variables $x = \cos \theta$, dando como resultado

$$Z_1 = \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} \frac{(2\pi)^2 IkT}{h^2}}_{\equiv Z_{1,0}} 2 \frac{\sinh(\beta \mu E)}{\beta \mu E}. \quad (8)$$

Nótese que $Z_{1,0}$, que no depende del campo eléctrico, es lo que vale Z_1 cuando el campo eléctrico es cero, de ahí la notación. Reemplazando este resultado en (3) y usando la fórmula $\nabla_{\mathbf{r}} f(r) = f'(r) \hat{\mathbf{r}}$ para funciones que sólo dependen del módulo del vector respecto al que se toma el gradiente, obtenemos

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{\partial}{\partial E} [\ln(\sinh(\beta \mu E)) - \ln E] \right\} \hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{\beta} \left[\beta \mu \coth(\beta \mu E) - \frac{1}{E} \right] \hat{\mathbf{n}}. \quad (9)$$

Sacando factor común $\beta\mu$ en el término entre paréntesis cuadrados y reemplazando en (1) llegamos al resultado que teníamos que demostrar,

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V}\mu \left[\coth(\beta\mu E) - \frac{1}{\beta\mu E} \right] \hat{\mathbf{n}}. \quad (10)$$

Estudiemos ahora los casos límite. En el límite $\beta\mu E \gg 1$ (temperaturas bajas, o bien campos eléctricos altos), el primer término entre paréntesis cuadrados se aproxima por 1 y el segundo es despreciable, así que

$$\mathbf{P} \simeq \frac{N}{V}\mu \hat{\mathbf{n}} \quad \text{para } \beta\mu E \gg 1. \quad (11)$$

En otras palabras, a temperaturas bajas o campos eléctricos altos todos los dipolos apuntan en la dirección del campo eléctrico, como era de esperar. Para estudiar el límite opuesto, $\beta\mu E \ll 1$ (temperaturas altas o campos eléctricos bajos), tenemos que expandir la cotangente hiperbólica hasta segundo orden en el límite de argumentos pequeños, $\coth x \simeq 1/x + x/3$. Se obtiene

$$\mathbf{P} \simeq \frac{N}{V}\mu \frac{\beta\mu E}{3} \hat{\mathbf{n}} = \frac{N\beta\mu^2}{3V} \mathbf{E} \quad \text{para } \beta\mu E \ll 1. \quad (12)$$

Así pues, en este límite el gas se comporta como un dieléctrico lineal con susceptibilidad $\chi = N\beta\mu^2/3V$, y por lo tanto su constante dieléctrica es

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi \frac{N\beta\mu^2}{3V}, \quad (13)$$

tal como dice el enunciado. Dos comentarios finales: (i) en la definición de susceptibilidad y su relación con la constante dieléctrica, estamos usando unidades gaussianas ($\epsilon_0 = 1/4\pi$) y las convenciones asociadas a ellas; (ii) tómense un momento para disfrutar la emoción de haber podido calcular la constante dieléctrica de un gas a partir de sus propiedades microscópicas.