

## 07 - PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE ISOLANTES

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



## Roteiro do Capítulo:

- Materiais Isolantes
- Equações de Maxwell Macroscópicas e Susceptibilidade Dielétrica
- Piezo e Ferroeletricidade
- Polarizabilidade Atômica
- Propriedades ópticas de dielétricos



## Materiais Isolantes

⇒ De acordo com a condutividade elétrica  $\sigma$  em regime DC os materiais são classificados em:

- Isolantes:  $\sigma < 10^{-9}$  S/m. Exemplos: cerâmicas, carbono na forma diamante;
- Condutores:  $\sigma$  fica entre  $10^3$  e  $10^8$  S/m. Exemplos: metais, carbono na forma grafite;
- Semicondutores:  $\sigma$  está numa escala intermediária entre condutores e isolantes, ou seja entre  $10^{-9}$  e  $10^3$  S/m. Um semicondutor intrínseco tem condutividades entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  S/m, mas sua condutividade pode ser modificada por efeito de dopagem, que será visto adiante.



## Obtenção das Equações de Maxwell Macroscópicas

⇒ A descrição das propriedades dielétricas de isolantes através de teorias clássicas é bastante concordante em vários aspectos com o experimento.

⇒ Os fenômenos eletromagnéticos clássicos são descritos pelas equações de Maxwell no domínio clássico.

⇒ O espaço interatômico ou intermolecular é o vácuo e assume-se que todas as cargas do meio material (elétrons e núcleos) sejam pontuais.

⇒ Nesse domínio são válidas as equações de Maxwell microscópicas.



As equações microscópicas de Maxwell são dadas abaixo:

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{\epsilon_0} \eta, \quad (1)$$

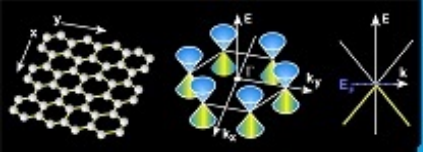
$$\nabla \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{e} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}, \quad (3)$$

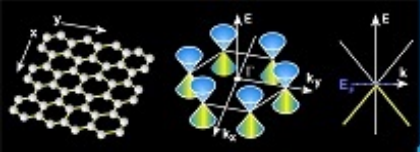
$$\nabla \times \mathbf{b} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t}, \quad (4)$$

$$(5)$$

sendo  $\mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2$  e  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\epsilon_0$  a permissividade dielétrica do vácuo e  $\mathbf{e}$  e  $\mathbf{b}$  são os campos elétrico e magnético microscópicos, respectivamente.  $\eta$  e  $\mathbf{j}$  são as densidades de carga e corrente microscópicas.



- ⇒ No domínio microscópico as oscilações de  $\mathbf{e}$  e  $\mathbf{b}$  são muito grandes.
- ⇒ Por exemplo, no átomo à medida em que nos afastamos do núcleo positivo em direção aos elétrons, vemos grande variação do campo, inclusive com inversão de sentido, ou seja o campo adquire caráter oscilatório.
- ⇒ Além disso, íons da rede vibram e o movimento eletrônico provoca grandes flutuações dos valores de campo EM.
- ⇒ A média sobre grande número de partículas produz cancelamento de variações rápidas, restando apenas uma envoltória de campo.
- ⇒ Experimentos usuais da escala macroscópica geralmente reproduzem o valor médio sobre grande número de partículas.



⇒ Definindo a média de uma variável qualquer  $a(\mathbf{x}, t)$  na forma abaixo:

$$A(\mathbf{x}, t) = \langle a(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') a(\mathbf{x}', t) dV' , \quad (6)$$

onde  $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  é a função peso, podemos tomar as médias das equações de Maxwell. Dessa forma os valores médios dos campos são:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' , \quad (7)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{b}(\mathbf{x}', t) dV' . \quad (8)$$



- Função peso: o valor médio do campo EM para um volume macroscópico é determinado utilizando uma função peso capaz de levar em conta o campo gerado por vários átomos e moléculas simultaneamente em um volume que possa ser considerado infinitesimal para fins de medidas macroscópicas.
- Para cada um desses volumes de amostragem atribui-se um único valor de campo médio do campo microscópico naquele dado volume infinitesimal. A definição de volume infinitesimal deve ser tal que preserve todas as características do meio material macroscópico.
- A função peso mais comum seria uma constante sobre um cubo infinitesimal centrado em um certo ponto  $\mathbf{x}$  e contendo vários átomos e moléculas, e deve se anular para fora desse cubo. Outra possibilidade é a utilização de funções gaussianas.





Lembrando que  $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  deve ser uma função de suporte compacto centrada na região de interesse, temos:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle &= \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla' \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' = \\ &= \int \nabla' \cdot [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t)] dV' - \int \nabla' [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' = \\ &= \oint_{a(V')} [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t)] \cdot d\mathbf{a}' - \int \nabla' [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' , \quad (9) \end{aligned}$$

onde aplicamos propriedades do cálculo vetorial e o teorema de Gauss. A função  $f$  se anula nas fronteiras do volume e além disso  $\nabla' f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -\nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ .



Mostra-se que:

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \cdot \mathbf{E} . \quad (10)$$

$$\langle \nabla \times \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \times \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \times \mathbf{E} . \quad (11)$$

- Do mesmo modo para as médias temporais, tem-se

$$\left\langle \frac{\partial \mathbf{e}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} . \quad (12)$$

- Generalizando: a derivada da média é igual à média da derivada, podemos tomar a média das eqs. (1)-(4). As eqs. (2) e (3) são prontamente obtidas:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot \mathbf{b} = 0 \rangle &\Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \\ \left\langle \nabla \times \mathbf{e} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \right\rangle &\Rightarrow \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} . \end{aligned}$$



⇒ As equações (1) e (4) necessitam maiores cuidados, sobretudo com relação às fontes  $\eta$  e  $\mathbf{j}$ .

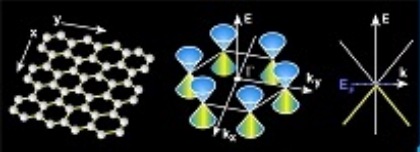
⇒ Utilizaremos a função delta de Dirac para descrever todas as cargas como pontuais. São propriedades da função delta de Dirac:

$$\int_{V'} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = 1 \quad (13)$$

$$\int_{V'} f(\mathbf{x}') \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = f(\mathbf{x}) \quad (14)$$

Uma distribuição macroscópica contínua é o resultado da suavização da função de Dirac pelo efeito da média, ou seja, pela função peso. Vejamos:

$$\eta = \sum(\text{cargas livres}) + \sum(\text{cargas ligadas})$$



⇒ Definindo por antecipação o momento de dipolo elétrico na forma:

$$\mathbf{p}_e = Q\mathbf{d} \quad (15)$$

onde  $Q$  é a carga positiva e  $\mathbf{d}$  é o vetor que aponta de  $-Q$  para  $+Q$ , podemos escrever:

$$\eta = \sum_i q_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) \quad (16)$$

- O índice  $i$  denota as cargas livres sem vínculos e  $nj$  as cargas ligadas na forma atômico-molecular:  $\mathbf{x}_i$  é a posição instantânea da carga livre  $q_i$  enquanto para a  $j$ -ésima carga no  $n$ -ésimo átomo,  $Q_j^n$  a posição é dada em relação ao centro geométrico do sistema atômico,  $\mathbf{x}_n$ .



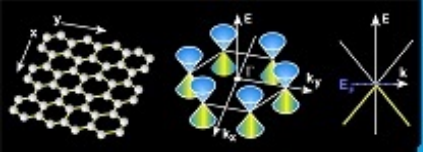
O vetor de posição relativa  $\mathbf{d}_{nj}$  dessa carga em relação ao centro é em módulo muito menor do que o próprio valor de  $\mathbf{x}_n$ , permitindo expansão em séries de Taylor.

- Devemos realizar a média de (16):

$$\langle \eta \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \left( \sum_i q_i \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) \right) dV' \quad (17)$$

- Fazendo a integral sobre o volume na eq. acima nos fornece:

$$\langle \eta \rangle = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) . \quad (18)$$

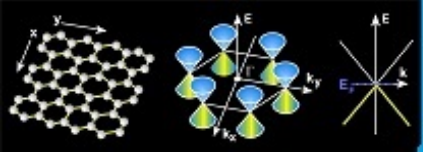


⇒ Para  $\mathbf{d}_{nj}$  de dimensões atômicas expandimos  $f$  em séries de Taylor:

$$f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) = f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) - \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \dots$$

Para o que nos interessa ficamos até a primeira ordem na expansão e então:

$$\langle \eta \rangle = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) - \sum_{nj} Q_j^n \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) . \quad (19)$$



Utilizando  $\mathbf{p}_e^{nj} = Q_j^n \mathbf{d}_{nj}$  (momento de dipolo elétrico da  $j$ -ésima carga na  $n$ -ésima molécula) e um pouco de álgebra obtemos a densidade de polarização dielétrica, ou simplesmente polarização:

$$\mathbf{P} = \sum_{nj} \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{p}_e^{nj} \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n) \quad (20)$$

de modo que:

$$\langle \eta \rangle = \rho - \nabla \cdot \mathbf{P} , \quad (21)$$

$$\rho = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) .$$



$\Rightarrow$  O vetor de polarização  $\mathbf{P}$  é proporcional a  $\sum_{nj} \mathbf{p}_e^{nj} / V$  e podemos interpretá-lo como a densidade de momentos de dipolo elétrico. Dessa forma a média de (1) torna-se

$$\left\langle \nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{\epsilon_0} \eta \right\rangle \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho - \nabla \cdot \mathbf{P}}{\epsilon_0},$$

ou  $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$ , sendo  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$

Agora realizando a média de (4) temos:

$$\left\langle \nabla \times \mathbf{b} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} \right\rangle \Rightarrow \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \langle \mathbf{j} \rangle + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$





Resta agora calcular o valor médio  $\langle \mathbf{j} \rangle$ . Lembrando dos conceitos básicos da eletrodinâmica:

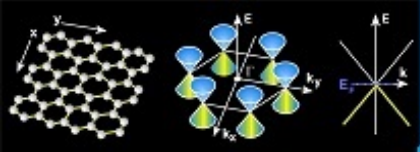
$$\mathbf{j} = \eta_i \mathbf{v}_i$$

onde  $\eta_i$  é a densidade de carga da  $i$ -ésima carga e  $\mathbf{v}_i$  é a velocidade instantânea dessa carga, podemos escrever:

$$\mathbf{j} = \sum_i q_i \mathbf{v}_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) . \quad (22)$$

$\Rightarrow$  Os detalhes de cálculo são omitidos aqui. Definindo a dens. de corrente macroscópica:

$$\mathbf{J} = \sum_i q_i \mathbf{v}_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j \mathbf{v}_n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n), \quad (23)$$



A magnetização macroscópica:

$$\mathbf{M} = \left\langle \sum_n \mathbf{m}_n \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle, \quad (24)$$

onde  $\mathbf{m}_n$  é denominado momento de dipolo magnético da  $n$ -ésima molécula:

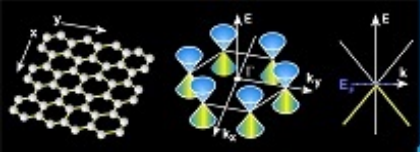
$$\mathbf{m}_n = \sum_j \frac{1}{2} Q_n^j (\mathbf{d}_{nj} \times \mathbf{v}_{nj}). \quad (25)$$

obté-m-se:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (26)$$

e finalmente

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left( \mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$



Definindo  $\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$  obtemos as eqs. de Maxwell macroscópicas:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (27)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (28)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (29)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (30)$$

juntamente com as denominadas relações constitutivas

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad , \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad , \quad (31)$$

$$\mathbf{P} = \left\langle \sum_{nj} \mathbf{p}_e^{nj} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle \quad , \quad (32)$$

$$\mathbf{M} = \left\langle \sum_{nj} \mathbf{m}_{nj} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle \quad , \quad (33)$$

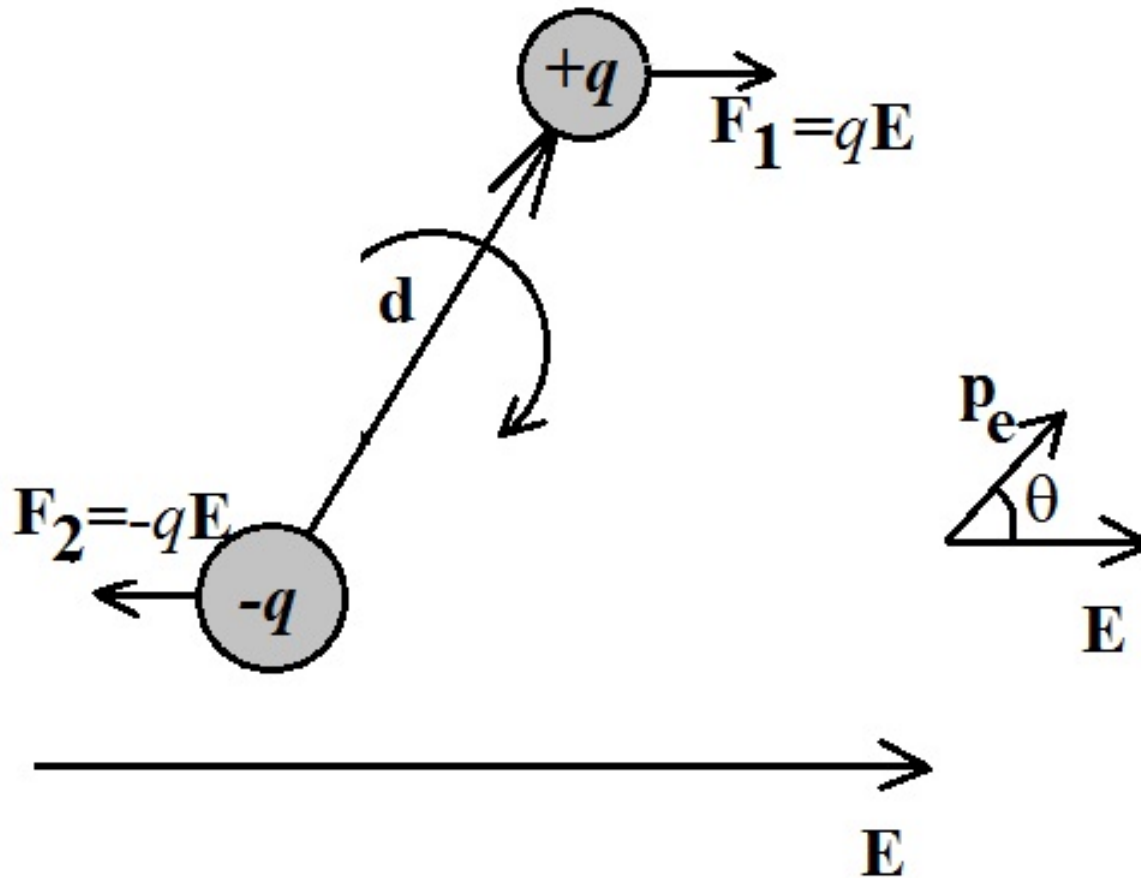


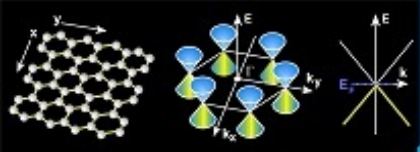
## Efeitos do Campo Elétrico sobre os Momentos de Dipolo Elétrico

- ⇒ Em um isolante ideal, não há cargas livres, estão todas ligadas aos respectivos átomos ou moléculas.
- ⇒ Desse modo a corrente macroscópica  $\mathbf{J}$  estará ausente na aplicação do campo elétrico.
- ⇒ Haverá apenas indução de polarização dielétrica no meio material, os momentos de dipolo elétrico microscópicos presentes no meio irão se orientar, devido a ação do campo elétrico.
- ⇒ O campo  $\mathbf{E}$  exerce dois efeitos principais sobre um dipolo elétrico:
  - i) distorção e/ou vibração, se o campo é variante no tempo e ii) torque e rotação até ocorrer alinhamento.



⇒ Momento de dipolo elétrico  $\mathbf{p}_e = q\mathbf{d}$ , onde  $\mathbf{d}$  é o vetor que vai da carga negativa para a carga positiva, e cujo módulo  $d$  é a distância entre elas, na presença de  $\mathbf{E}$ :





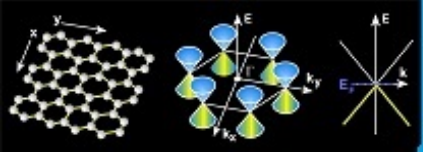
⇒ Na presença do campo elétrico uma carga  $q$  de massa  $m$  sofre uma força  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$

⇒ Admitindo que a carga negativa esteja fixa e adotando-a como referência do sistema de coordenadas, da 2ª lei de Newton obtemos a equação de movimento para a carga  $+q$ :

$$m\ddot{\mathbf{d}} = q\mathbf{E} - m\omega_0^2\mathbf{d} - \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{d}},$$

onde  $\frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{d}}$  é o termo dissipativo e devemos também incluir um termo de mola  $m\omega_0^2\mathbf{d}$  que se opõem ao campo elétrico, pois este tende a separar as cargas. Multiplicando a equação acima por  $q$  e dividindo tudo por  $m$  temos:

$$\frac{d^2\mathbf{p}_e}{dt^2} = \frac{q^2}{m}\mathbf{E} - \omega_0^2\mathbf{p}_e - \frac{1}{\tau}\frac{d\mathbf{p}_e}{dt}. \quad (34)$$



⇒ O torque exercido pelo campo elétrico sobre o momento de dipolo tendo a carga negativa como referência é dado por:

$$\vec{\Gamma} = \mathbf{d} \times \mathbf{F}_1 = \mathbf{p}_e \times \mathbf{E} . \quad (35)$$

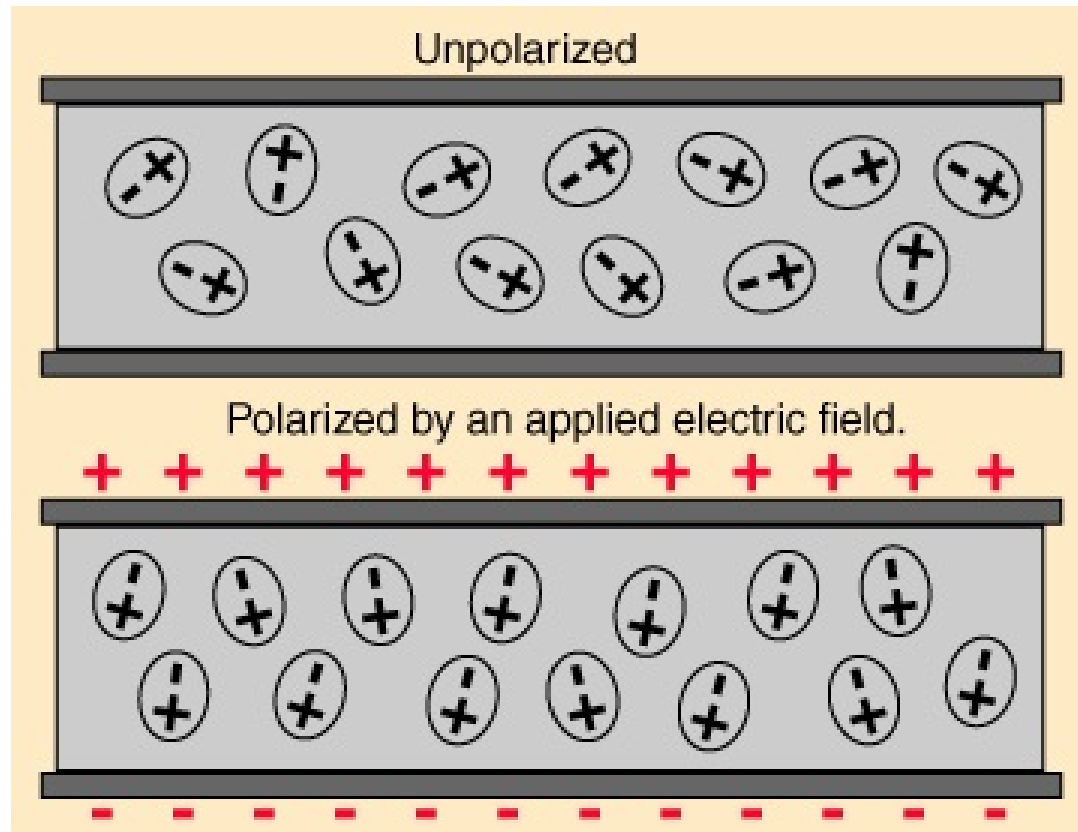
⇒ Da mecânica clássica, sabemos que a energia potencial associada ao torque dado pela equação (35) é dada por:

$$U_e = -\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E} . \quad (36)$$

⇒ Podemos admitir que um material isolante é composto de dipolos microscópicos, que tendem a se alinhar ao campo elétrico aplicado, para minimizar a energia potencial (36).



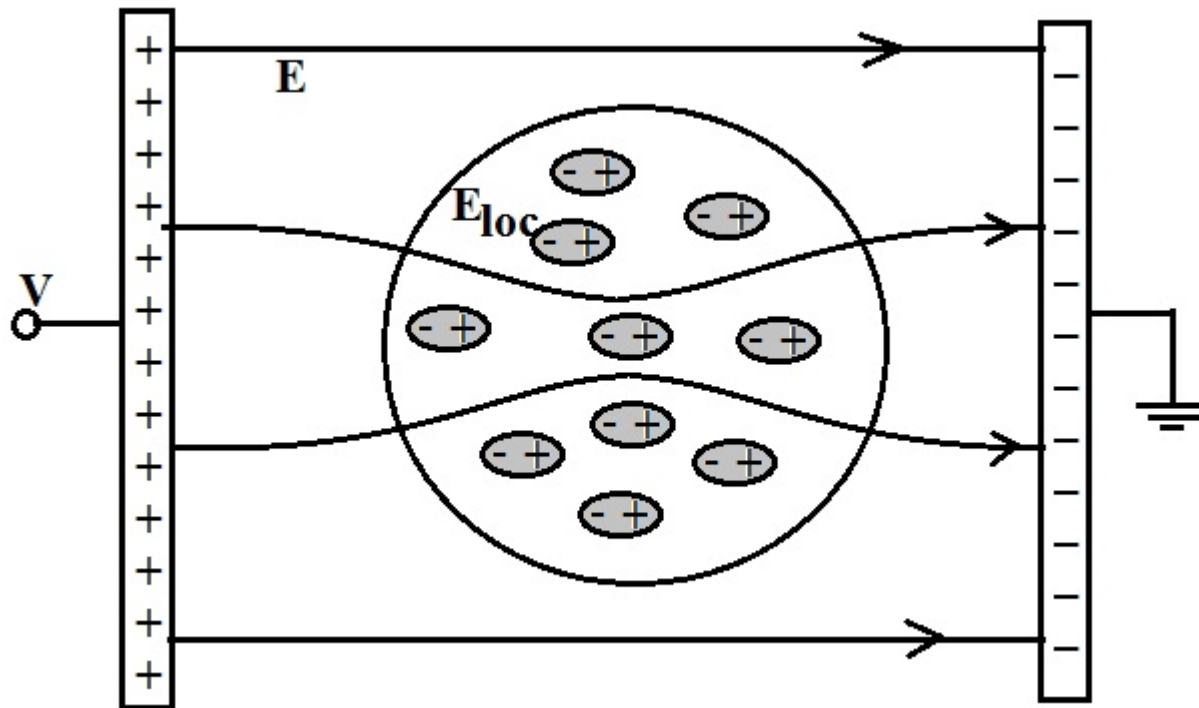
Alinhamento dos dipolos pelo campo aplicado:







- A aplicação do campo  $\mathbf{E}$  externo alinha os dipolos, que por sua vez produzem um campo interno:



- O dipolo de dimensões microscópicas está sujeito a um campo local microscópico, resultante da ação do campo externo, descontado o campo gerado por todos os dipolos orientados à sua volta.



- Considerar em torno de um dado ponto da rede cristalina um volume significativo que permita definir uma polarização dielétrica  $\mathbf{P}$ , o campo local será dado por:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} - \mathbf{E}_P , \quad (37)$$

sendo que

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_P = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P} .$$



- Para uma esfera polarizada uniformemente, o resultado da eletrostática mostra que o campo interno é dado por:

$$\mathbf{E}_P = -\frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P} . \quad (38)$$

⇒ No espírito de uma teoria linear, suponha que a orientação de cada momento de dipolo dependa do campo local na forma:

$$\mathbf{p}_e \Rightarrow = \alpha\mathbf{E}_{loc} \Rightarrow \mathbf{P} = \frac{\alpha}{\upsilon}\mathbf{E}_{loc} \quad (39)$$

onde  $\upsilon$  é o volume da cela unitária e  $\alpha$  é denominada polarizabilidade atômica.



- Definindo a permissividade dielétrica  $\epsilon$ , tal que o vetor deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  e o vetor campo elétrico  $\mathbf{E}$  se relacionem na forma:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

chegamos a:

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (40)$$

sendo  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  a permissividade dielétrica relativa.

⇒ Utilizando os resultados anteriores temos:

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha}{v} \mathbf{E}_{loc} = \frac{\alpha}{v} \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \right) = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}$$



⇒ Fazendo algumas manipulações algébricas chegamos à **relação de Clausius-Mossotti**, que relaciona propriedades mensuráveis sob o aspecto macroscópico com um fator atômico  $\alpha$  denominado polarizabilidade:

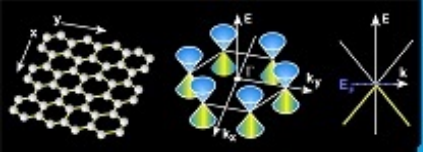
$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha}{3\epsilon_0 v} \quad (41)$$

⇒ Invertendo a relação de Clausius-Mossotti, obtemos:

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2\alpha}{3\epsilon_0 v}}{1 - \frac{\alpha}{3\epsilon_0 v}} \quad (42)$$

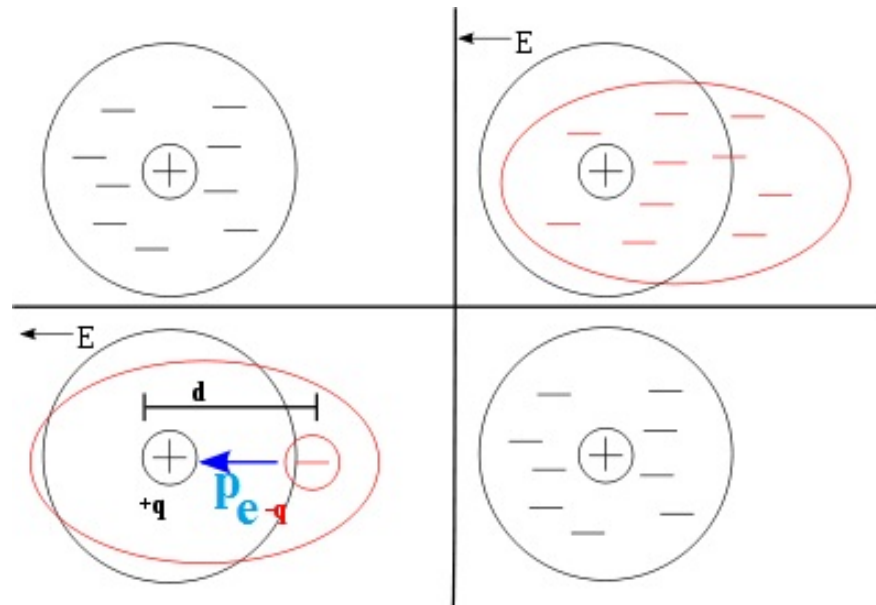
⇒ Definindo a susceptibilidade dielétrica na forma  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$ , é fácil mostrar que  $\chi_e = \epsilon_r - 1$ , ou ainda:

$$\chi_e = \frac{\frac{\alpha}{\epsilon_0 v}}{1 - \frac{\alpha}{3\epsilon_0 v}} \quad (43)$$

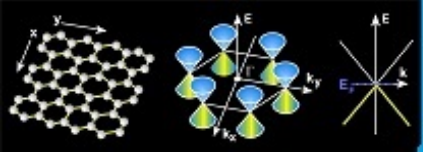


## Polarizabilidade Atômica $\alpha$ :

⇒ Mede a formação de momento de dipolo elétrico no átomo, quando um campo elétrico é aplicado:



⇒ Na ausência do campo externo a nuvem eletrônica associada a um dado íon tem distribuição esfericamente simétrica e o momento de dipolo é nulo. Ao aplicar o campo o átomo é distorcido, gerando um momento de dipolo efetivo na direção do campo aplicado.



⇒ O valor da polarizabilidade atômica deve ser obtido através da Mecânica Quântica, assumindo-se a interação de dipolo elétrico com o campo na forma:

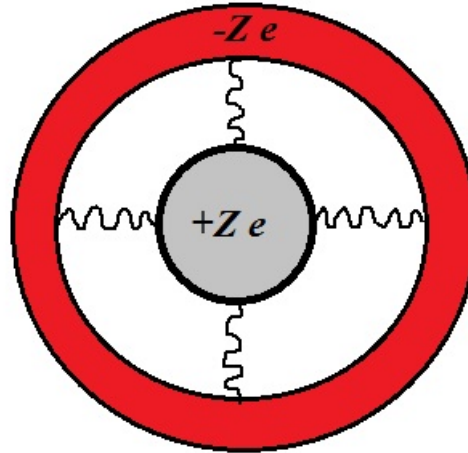
$$\hat{H}_{dip} = Ze \sum_n \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{E} , \quad (44)$$

onde  $\mathbf{r}_n$  é o operador de posição do  $n$ -ésimo elétron em relação ao núcleo no átomo e  $Z$  é o número atômico efetivo.

O momento de dipolo elétrico do átomo tendo como referência o núcleo é dado por  $\mathbf{p}_e = Q\mathbf{d} = e(-\mathbf{r}_n) = -e\mathbf{r}_n$ , por isso o sinal em  $U_e = -\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E}$  está ausente acima.



⇒ Todavia um modelo clássico é ilustrado na figura a seguir:



⇒ O modelo clássico descreve um átomo com um núcleo positivo e uma carga uniformemente distribuída na eletrosfera. Há uma força restauradora  $m\omega_0^2\Delta\mathbf{r}$  para qualquer tentativa de deformar o átomo.

⇒ Pode-se incluir no modelo a dissipação  $(m/\tau)d\Delta\mathbf{r}/dt$ , por colisões.





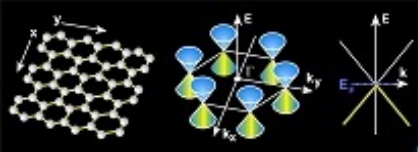
⇒ Na presença de um campo elétrico  $\mathbf{E}_{loc}$  a 2<sup>a</sup> Lei de Newton nos dá:

$$\frac{d^2 \mathbf{p}_e}{dt^2} = \frac{q^2}{m} \mathbf{E}_{loc} - \omega_0^2 \mathbf{p}_e - \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{p}_e}{dt} .$$

onde  $\mathbf{p}_e = Ze\Delta\mathbf{r}$  e  $q = Ze$ .

⇒ Para campo harmônico  $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ ,  $\mathbf{E}_0$  constante na escala atômica, podemos supor  $\mathbf{p}_e = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}$ . Utilizando a equação diferencial acima, obtemos:

$$\mathbf{p}_e = \frac{Z^2 e^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} \mathbf{E}_{loc}$$



⇒ Utilizando a definição  $\alpha \mathbf{E}_{loc} = \mathbf{p}_e$  obtemos:

$$\alpha = \frac{Z^2 e^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} \quad (45)$$

⇒ No limite de baixas frequências  $\omega \ll \omega_0$  e no caso ideal e sem dissipação ( $\tau \rightarrow \infty$ ) tem-se

$$\alpha = \frac{Z^2 e^2}{m\omega_0^2} .$$

Na ressonância  $\alpha$  diverge, desde que  $\tau \rightarrow \infty$ .

⇒ Já para  $\omega \rightarrow \infty$  vemos que  $\alpha = 0$ : as oscilações de carga para gerar momento de dipolo no átomo não conseguem acompanhar a rápida oscilação do campo, resultando em momento nulo. Tem-se que cuidar esse caso, pois a Mecânica Clássica certamente falha, devido à alta energia do fóton incidente.



## Cálculo quântico da polarizabilidade

⇒ Aqui utiliza-se a teoria de perturbações. Supondo que o estado do átomo na ausência de aplicação do campo seja

$$|\psi\rangle = \sum_{C_P} C_P \Pi_{nlm\sigma} |nlm\sigma\rangle ,$$

já levando em conta todos os elétrons e os coeficientes  $C_P = \pm 1$  possibilitam colocar  $|\psi\rangle$  na forma de um determinante de Slater, o momento de dipolo elétrico do átomo é dado por

$$\mathbf{p}_e = -Ze \langle \psi | \sum_n \mathbf{r}_n | \psi \rangle \rightarrow 0 .$$



⇒ Ao aplicar o campo elétrico surge uma perturbação da forma:

$$\hat{H}_{dip} = Ze \sum_n \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{E} ,$$

o que distorce a forma dos orbitais atômicos  $|nlm\sigma\rangle$ .

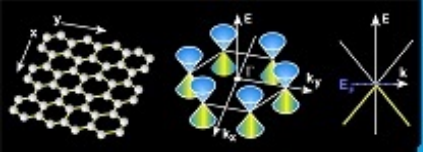
- Em geral, para campos fracos e pequenas perturbações, apenas os orbitais de valência sofrerão efeitos apreciáveis.



• Vamos supor um orbital de valência designado apenas por  $|n\rangle = |nlm\sigma\rangle$  por questão de clareza nas expressões que seguem. Utilizando o resultado da teoria de perturbações, esse orbital será afetado pela perturbação e se misturará com outros orbitais  $|m\rangle = |n_1l_1m_1\sigma_1\rangle$ :

$$|n'\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}_{de} | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle + \dots, \quad (46)$$

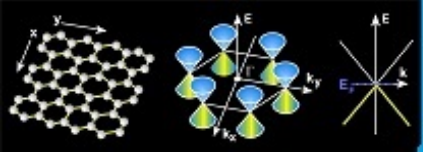
$$|n'\rangle = |n\rangle + Ze \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle + \dots, \quad (47)$$



Desse modo obtemos:

$$\mathbf{p}_e = Ze \sum_{m \neq n} \left[ \frac{\langle m | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle n | \mathbf{r} | m \rangle + \frac{\langle n | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | m \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle m | \mathbf{r} | n \rangle \right] + O(\mathbf{E}^2) \quad (48)$$

$\Rightarrow$  Esse é o efeito Stark quadrático pois dá um hamiltoniano na forma  $\hat{H}_{de} = \kappa \mathbf{E}^2!!$



## Átomos e Moléculas com Momento de Dipolo Permanente

⇒ Um caso especial é aquele dos átomos ou moléculas (em geral as formações iônicas) para o qual, mesmo sem campo aplicado há um momento de dipolo permanente, ou seja, :

$$\mathbf{p}_e = -Ze \langle \psi | \sum_n \mathbf{r}_n | \psi \rangle \neq 0 .$$

Admitindo-se que esse momento tenha módulo  $p_e$  e que a interação com o campo elétrico seja dada por:

$$U = -\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E} = -p_e E \cos \theta ,$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo elétrico e o momento de dipolo.



• Podemos calcular o valor médio de  $\mathbf{p}_e$  sobre vários átomos, em função da temperatura, admitindo-se que em princípio a orientação deles é aleatória. Nesse caso, a função de partição é dada por:

$$Z = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta p_e E \cos \theta}$$

A função de probabilidades é dada por:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta p_e E \cos \theta} .$$

O valor médio da projeção do momento de dipolo elétrico na direção do campo, ou seja, do valor  $p_e \cos \theta$  será dado por:

$$\langle \mathbf{p}_e \rangle = p_e \frac{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos \theta e^{-\beta \mu B \cos \theta}}{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta \mu B \cos \theta}} \quad (49)$$





Realizando as integrais, podemos obter a densidade de polarização dielétrica média  $\langle \mathbf{P} \rangle = \langle \mathbf{p}_e \rangle / v = n \mathbf{p}_e$  e tem-se o famoso resultado:

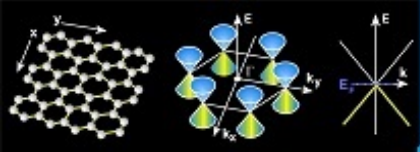
$$P = np_e \mathcal{L}(\beta p_e E) , \quad (50)$$

onde  $\mathcal{L}(x)$  é denominada função de Langevin:

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} . \quad (51)$$

$\Rightarrow$  Para a temperatura  $T$  muito alta,  $\beta \rightarrow 0$  e podemos expandir a função de Langevin em séries de Taylor:

$$\mathcal{L}(x)|_{x \ll 1} \approx \frac{x}{3} .$$



Nesse caso obtém-se a relação:

$$P(E) = \frac{np_e^2}{3k_B T} E, \quad (52)$$

ou seja, a susceptibilidade de Langevin,  $\chi_e = P/\epsilon_0 E$ , é dada simplesmente por:

$$\chi_{Lang} = \frac{np_e^2}{3\epsilon_0 k_B T}, \quad (53)$$

e verifica-se uma variação na forma  $1/T$  para a susceptibilidade do material.



**Ferroeletricidade:** É análoga ao ferromagnetismo. Mesmo na ausência de campo elétrico externo há a formação espontânea de uma polarização dielétrica, abaixo de uma temperatura crítica.

- Uma aproximação de campo médio leva ao comportamento crítico na forma da susceptibilidade na forma

$$\chi_e = \frac{n\mu^2}{3k_B\epsilon_0(T - T_c)}, \quad (54)$$

onde  $T_c$  é uma temperatura crítica, abaixo da qual pode haver polarização espontânea.

**Piro e Piezoeletricidade:** formação de momentos de dipolo elétrico pela aplicação de temperatura ou pressão sobre o material. Tem aplicações tecnológicas importantes, sobretudo a piezoeletricidade.



## Propriedades Ópticas dos Isolantes

⇒ O campo EM de uma onda plana uniforme é dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} , \quad \mathbf{H} = \frac{k}{\omega\mu} \mathbf{n} \times \mathbf{E} , \quad (55)$$

onde  $\mathbf{E}_0$  é um vetor complexo constante, que indica a magnitude e polarização da onda e  $\hat{\mathbf{n}}$  é o vetor unitário na direção de propagação da onda e  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ;

↪  $\omega$  é a frequência angular da onda e  $k$  é o número de onda, dado por:

$$k = \omega\sqrt{\mu\epsilon_c} = \beta + i\alpha , \quad (56)$$

↪  $\beta$  é a constante de fase;

↪  $\alpha$  é a constante de atenuação;

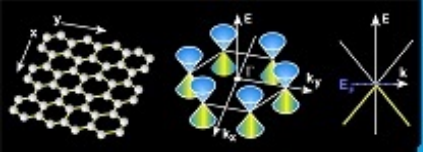


↪ Em geral  $\mu = \mu_0$  e define-se a permissividade dielétrica complexa:

$$\epsilon_c = \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega}, \quad (57)$$

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu \epsilon}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \epsilon}\right)^2} - 1} \quad (58)$$

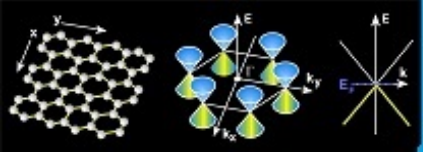
$$\beta = \omega \sqrt{\frac{\mu \epsilon}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \epsilon}\right)^2} + 1} \quad (59)$$



↪ **Isolantes:**  $\sigma \ll 1$  e nesse caso  $\alpha \rightarrow 0$ , ou seja, são relativamente transparentes para as ondas eletromagnéticas, exceção feita às regiões de ressonância do material (absorção de fótons em transições atômico-moleculares ou processos envolvendo fônons).

Bandgap em um bom isolante:  $\hbar\omega_0 = E_G > 3eV$ .

Somente ondas no espectro ultravioleta ou acima, ou no espectro visível por processos denominados absorção multifótons irão sentir efeitos significativos de atenuação.



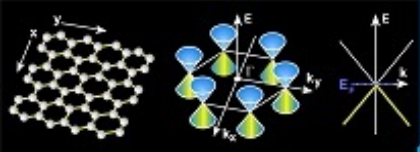
⇒ Já foi mostrado que no **modelo de Lorentz** a permissividade dielétrica complexa vale:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0} = \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\nu}, \quad (60)$$

$\epsilon_r$  a parcela real da constante dielétrica relativa,

$\sigma$  a condutividade do material,

$\omega$  a frequência de operação,  $\omega_p^2 = n_q q^2 / (m \epsilon_0)$  a frequência de plasma do material,  $\omega_0$  uma frequência característica de ressonância do material e  $\nu = 1/\tau$  a frequência de colisões,  $n_q$  é a densidade de cargas  $q$  no material e  $m$  a massa das mesmas.



Define-se o índice de refração  $n(\omega)$ :

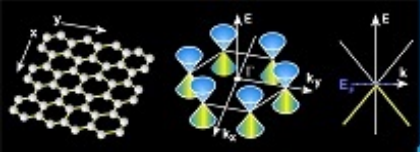
$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}} \quad (61)$$

↪ A parte imaginária está associada à absorção, enquanto a parte real corresponde às características de fase/dispersão na propagação.

↪ Meios condutores - elétrons quase livres, o que corresponde a  $\omega_0 \rightarrow 0$  e geralmente satisfazem a condição  $v \gg \omega$  para frequências abaixo do ultravioleta, o que nos dá:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0} = \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \approx 1 + i \frac{\omega_p^2}{\omega v}, \quad (62)$$





↪ Materiais dielétricos de poucas perdas (exemplo são as fibras ópticas - linha de ressonância estreita). O caso ideal corresponde a levar a expressão (60) ao limite  $\nu \rightarrow 0$  e nesse caso obtém-se:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0} = \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} + i\pi \frac{\omega_p^2}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] . \quad (63)$$

↪ Em  $\omega = \omega_0$ , um meio dielétrico de poucas perdas tem comportamento de um condutor, com alta condutividade efetiva.

↪ Longe das ressonâncias do material obtém-se a equação de Sellmeier (se o material tem várias frequências de ressonância  $\omega_r$ , somam-se sobre elas):

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_r \frac{\omega_p^2}{\omega_r^2 - \omega^2}$$



## Refletividade e Absorção

⇒ Podemos escrever a constante dielétrica complexa na forma:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0} = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \quad (64)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\nu^2}, \quad (65)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} = \frac{\omega_p^2\omega\nu}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\nu^2}, \quad (66)$$

⇒  $\epsilon_1$  é uma função par em  $\omega$ , ou seja  $\epsilon_1(-\omega) = \epsilon_1(\omega)$  enquanto  $\epsilon_2$  é ímpar,  $\epsilon_2(-\omega) = -\epsilon_2(\omega)$ .



Podemos também determinar a condutividade do material:

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_2 = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \omega^2 \nu}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \nu^2} \quad (67)$$

⇒ Relacionando  $\epsilon_c$  com o índice de refração  $n = n_1 + in_2$  temos:

$$n^2 = n_1^2 - n_2^2 + 2in_1n_2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

e obtemos a relação direta:

$$\epsilon_1 = n_1^2 - n_2^2, \quad (68)$$

$$\epsilon_2 = 2n_1n_2 \quad (69)$$



⇒ A refletividade  $R$  é a razão entre a densidade de potência refletida  $S_{refl}$  e a densidade de potência incidente  $S_{inc}$  em uma interface plana, usualmente entre o ar e o material que se deseja avaliar:

$$R = \frac{S_{refl}}{S_{inc}} = \frac{|\mathbf{E}_{refl}|^2}{|\mathbf{E}_{inc}|^2} .$$

⇒ Das condições de contorno das equações de Maxwell podemos mostrar que na incidência normal de uma onda na interface ar-material temos:

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} . \quad (70)$$

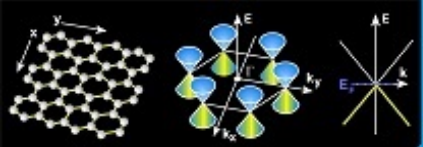


⇒ A parte imaginária da permissividade dielétrica está associada à absorção do material, pois o campo incidente  $\mathbf{E}_{inc}$  induz uma corrente  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}_{inc}$  que leva à uma dissipação média de potência cuja densidade volumétrica é dada por:

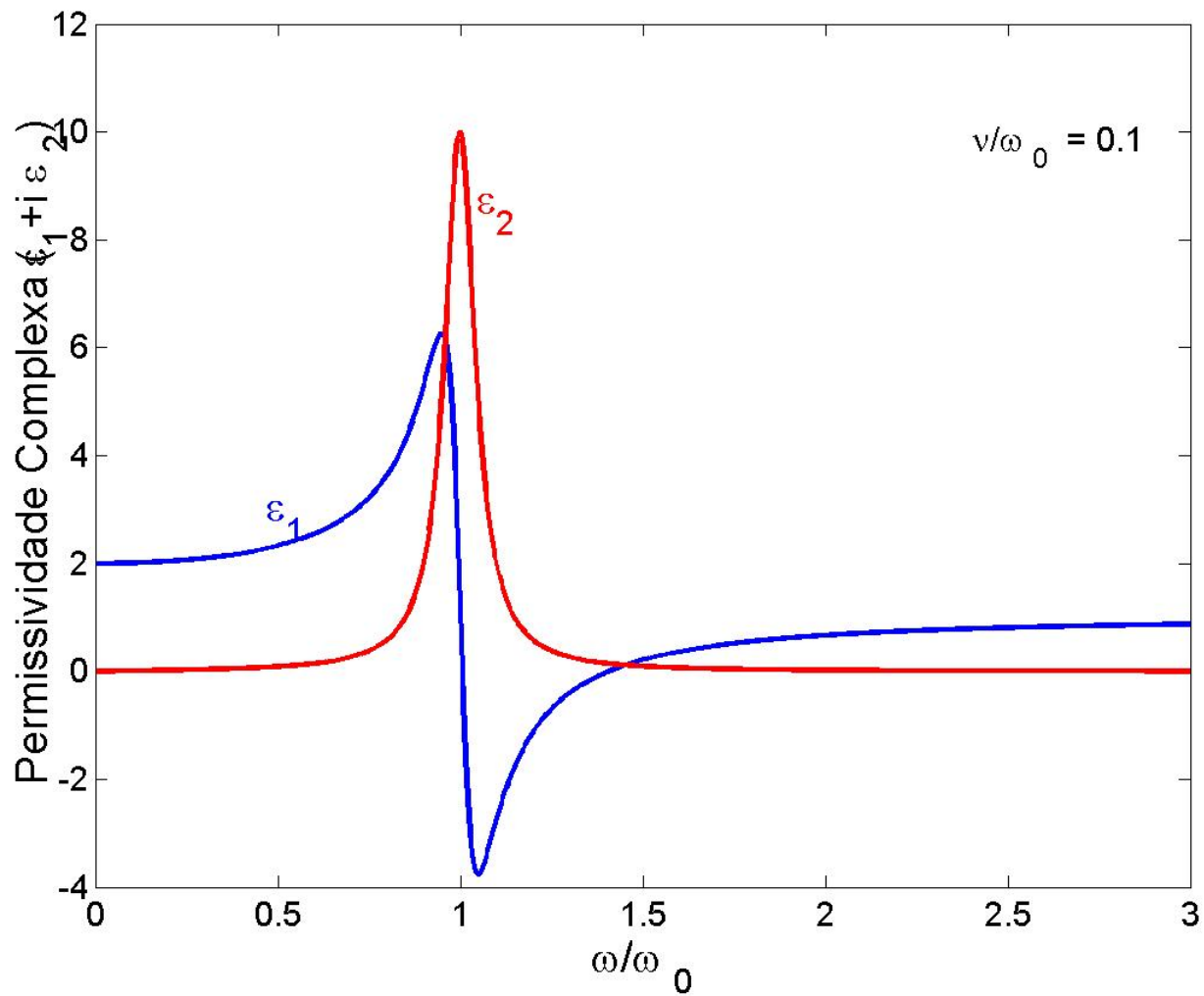
$$\mathcal{P}_{dis} = \frac{1}{2} \sigma \epsilon_0 |\mathbf{E}_{inc}|^2 = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_2 |\mathbf{E}_{inc}|^2 = \omega \epsilon_0 n_1 n_2 |\mathbf{E}_{inc}|^2 . \quad (71)$$

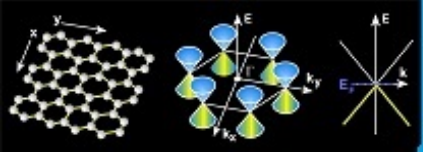
Podemos então definir a Absortividade do Material na forma:

$$A = \frac{\mathcal{P}_{dis}}{|\mathbf{E}_{inc}|} = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_2 . \quad (72)$$

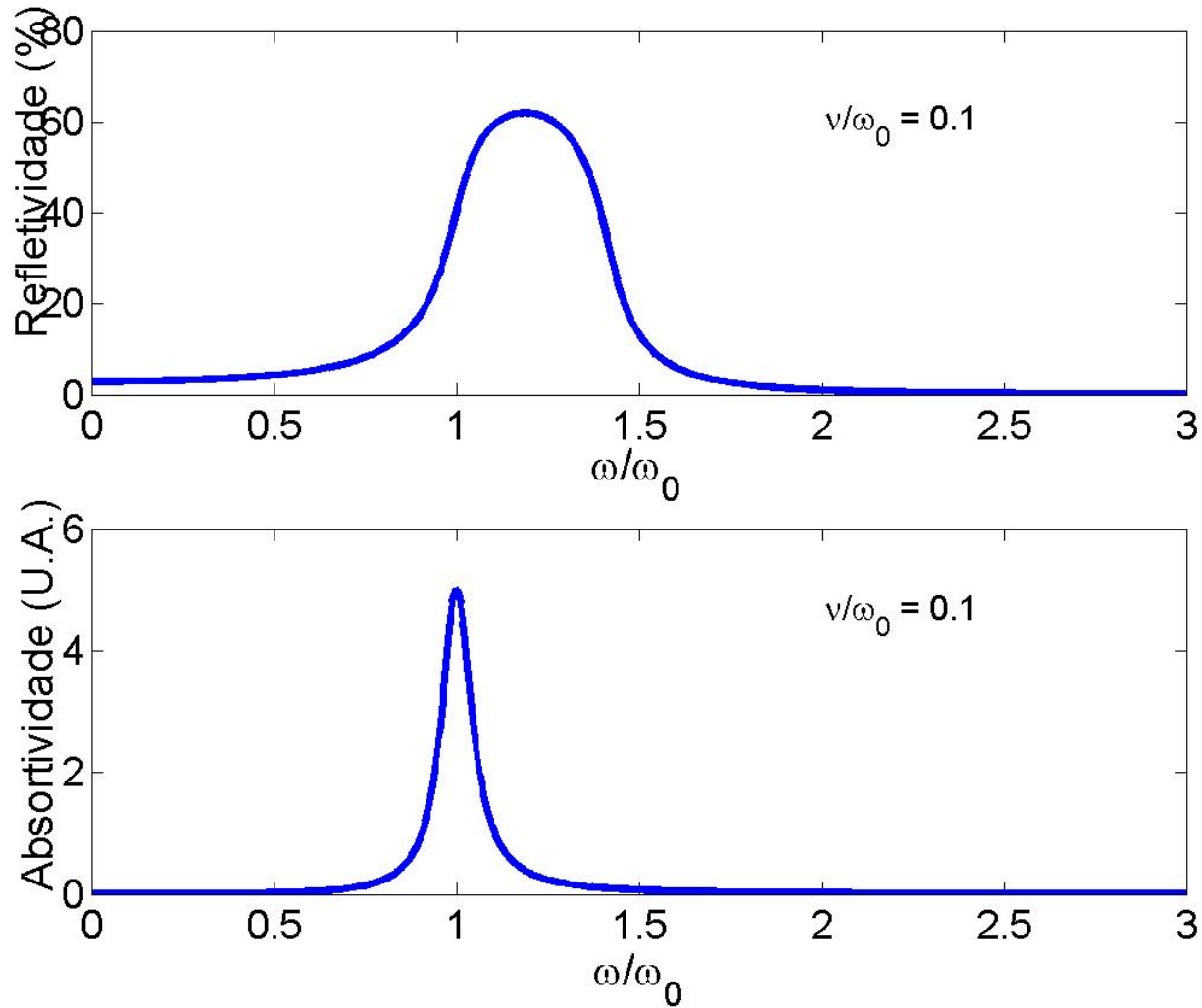


## Curvas Típicas de Permissividade Dielétrica Complexa



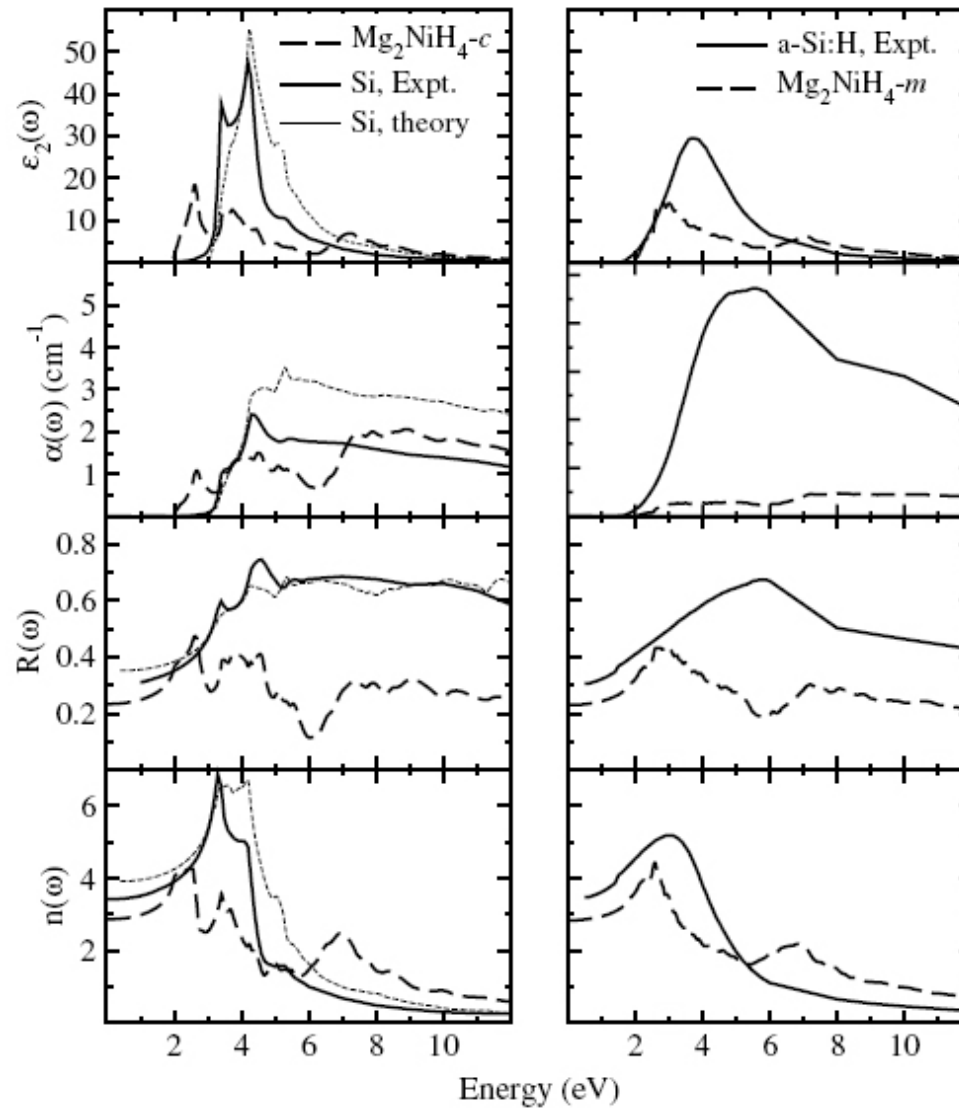


## Curvas Típicas de Refletividade e Absortividade





## Algumas Curvas Experimentais







## Relações de Kramers-Kronig

⇒ A causalidade implica uma relação entre a parte real e imaginária da permissividade complexa  $\epsilon_c/\epsilon_0 = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , denominadas relações de Kramers-Kronig, dadas abaixo:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (73)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (74)$$

onde  $P$  acima denota parte principal da integral (eliminando-se as singularidades onde o valor da integral diverge).

⇒ Elas implicam que a medida da absorvidade varrendo o espectro de frequências, diretamente associada a  $\epsilon_2$ , permite calcular a parte real da permissividade dielétrica do meio.



## Referências deste Capítulo

- [1] Ashcroft/Mermin, **Solid State Physics**
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [3] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.
- [5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*.