Camps elèctrics i magnètics. Equacions de Debye i Langevin

1 Funció de partició en presència de camp elèctric $\vec{F}$.

Imaginem un dipol elèctric que forma un angle θ amb un camp elèctric $\vec{F}$, la seua energia és:

$$E = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}) - \mu F \cos\theta \tag{1}$$

La corresponent integral de fases,

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\theta^2/2IkT} dp_\theta \int_0^\pi \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\phi^2/2IkT\sin^2\theta} dp_\phi\right] e^{\mu F\cos\theta/kT} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \tag{2}$$

$$= (2\pi IkT)^{1/2} \cdot (2\pi IkT)^{1/2} \cdot \int_0^\pi \sin\theta e^{\mu F\cos\theta/kT} \cdot 2\pi = 4\pi^2 IkT(-\frac{kT}{\mu F}) \int_0^\pi -\frac{\mu F \sin\theta}{kT} e^{\mu F\cos\theta/kT} d\theta \tag{3}$$

$$= 4\pi^2 IkT(\frac{e^{\mu F/kT} - e^{-\mu F/kT}}{\mu F/kT}) \tag{4}$$

Si $F \to 0$, aleshores $x = \mu F/kT$ també es fa més i més petit, cosa que permet fer l'expasió de Taylor següent fins a primer ordre:

$$\frac{e^x - e^{-x}}{x} = \frac{2x + \cdots}{x} \approx 2, \tag{5}$$

aleshores comprovem que

$$\lim_{\vec{F}\to 0} Q(\vec{F}) = 8\pi^2 IkT = Q_{rot}. \tag{6}$$

2 Equació de Langevin: valors mitjans del dipol.

La component del dipol elèctric en la direcció d'un camp elèctric extern aplicat $\vec{F}$ és $\mu_F = \mu\cos\theta$. El seu valor mitjà val:

$$\langle \mu\cos\theta \rangle = \frac{\int \mu\cos\theta dN}{\int dN} \tag{7}$$

amb $dN = (N/Q)e^{-\varepsilon/kT} dp_1 dq_1 \cdots dq_s$. Aleshores,

$$\langle \mu\cos\theta \rangle = \frac{1}{Q}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\theta^2/2IkT} dp_\theta \int_0^\pi \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\phi^2/2IkT\sin^2\theta} dp_\phi\right] \mu\cos\theta e^{\mu F\cos\theta/kT} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \tag{8}$$

$$= \frac{1}{Q}(2\pi IkT)^{1/2} \int_0^\pi (2\pi IkT)^{1/2} \sin\theta \mu\cos\theta e^{\mu F\cos\theta/kT} d\theta \cdot 2\pi. \tag{9}$$

considerem ara la integral:

$$\int_0^\pi \sin\theta\cos\theta e^{x\cos\theta} d\theta = \frac{\partial}{\partial x}\int_0^\pi \sin\theta e^{x\cos\theta} d\theta = \frac{\partial}{\partial x}\frac{e^x - e^{-x}}{x} = \frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2}. \tag{10}$$

Aleshores,

$$\langle \mu\cos\theta \rangle = \frac{1}{4\pi^2 IkT}\frac{x}{e^x - e^{-x}}(2\pi IkT)\,2\pi\,\mu\left(\frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2}\right) = \mu\left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}\right) = \mu\left(\coth x - \frac{1}{x}\right). \tag{11}$$

Si el camp extern és poc intents ($\vec{F} \to 0$), aleshores $x \to 0$, de manera que

$$\lim_{x\to 0}\left(\frac{e^x+e^{-x}}{e^x-e^{-x}}-\frac{1}{x}\right)=\lim_{x\to 0}\left(\frac{2+x^2+\cdots}{2x+x^3/3+\cdots}-\frac{1}{x}\right)=\lim_{x\to 0}\frac{\frac{2}{3}x^3+\cdots}{2x^2+\cdots}=\lim_{x\to 0}\frac{x}{3} \tag{12}$$

Aleshores, si $\vec{F}$ és petit però no zero,

$$\langle \mu\cos\theta\rangle = \mu\frac{\mu F}{3KT}=\frac{\mu^2 F}{3KT}. \tag{13}$$

Si en lloc de tractar-se d'una interacció elèctrica, es tracta d'una interacció magnètica, aleshores,

$$E=-\mu\, B\cos\theta \to\to\to \ \langle\mu\cos\theta\rangle = \frac{\mu^2 B}{3KT} \tag{14}$$

És a dir, les fórmules són iguals, canviant $\vec{F}$ per $\vec{B}$.

Una molècula sotmesa a un camp $\vec{F}$, dóna lloc a un moment dipolar en la direcció del camp proporcional a la intensitat de camp aplicat, $\mu_F = \alpha F$, aleshores podem dir que:

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{15}$$

Si hi ha $n = N/V$ molècules per unitat de volum, la susceptibilitat elèctrica efectiva, que és la magnitud macroscòpica que es mesura, serà $\chi_e = n\alpha$ (vegeu e.g. Alonso Fin vol.2 p. 598). Aleshores obtenim l'equació de Langevin[1]:

$$\chi_e = \frac{N}{V}\frac{\mu^2}{3kT} \tag{16}$$

Aquest resultat está d'acord amb la llei de Curie, $\chi_e = ct./T$ i permet el càlcul de μ a partir d'una mesura macroscòpica.

3 Equació de Debye.

En la derivació de l'equació de Langevin no hem considerat l'efecte del camp elèctric sobre la distribució de càrrega molecular. A més a més d'orientar-se, la molècula es polaritza i genera un moment dipolar induït μ_i. La polaritzabilitat total d'una molècula amb moment dipolar permanent (vegeu e.g. Moelwyn-Hughes p.336) és doncs:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \tag{17}$$

La susceptibilitat elèctrica d'un gas, (equació de Debye),

$$\chi = \frac{N}{V}\alpha = \frac{N}{V}\left(\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_0\right), \tag{18}$$

mesurada a distintes temperatures permet el càlcul de μ i α_0 a aprtir de mesures macroscòpiques.

4 Miscel·lània: càlcul de $\langle\cos^n\theta\rangle$ en absència de camps

Cal comprovar que

$$\langle\cos^n\theta\rangle = \frac{\int\cos^n\theta dN}{N} = \frac{1}{2}\,\frac{1-(-1)^{n+1}}{n+1} \tag{19}$$

Amb la qual cosa, en particular, $\langle\cos\theta\rangle = 0$ i $\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{1}{3}$.

[1] Cal dir que l'equació de Langevin es refereix a camps magnètics, però com hem dit, excepte canviar F per B, les fórmules són idèntiques.