

LÉA JACCOUD EL-JAICK

FUNÇÃO DIELÉTRICA DE ROTORES BI- E TRI-DIMENSIONAIS
COM DIPOLOS ELÉTRICOS PERMANENTES

TESE de

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS-CNPq

Rio de Janeiro, 1986

AGRADECIMENTOS

— ao Prof. Roberto Lobo, a sugestão deste tema, assim como, o incentivo constante transmitido pela sua experiente orientação;

— a Henrique Lins de Barros, pelas inúmeras e inestimáveis discussões, além da valiosa colaboração na elaboração da maior parte dos desenhos, e, principalmente pela amizade e estímulo permanentes;

— a Luiz Reis, pelo paciente apoio computacional;

— a Helena de S. Ferreira pelo excelente trabalho de dactilografia;

— aos amigos, que na convivência diária, deram-me o apoio afetivo, fundamental para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O propósito deste trabalho é o estudo da função dielétrica dinâmica de líquidos dipolares clássicos, generalizando a teoria de Kirkwood para campos externos dependentes da frequência.

Mostra-se que a correção de Kirkwood, relacionada com interações de curto alcance, tem dois efeitos dinâmicos básicos: leva a uma força viscosa e a uma força orientacional, que decaem com a frequência.

A força viscosa total tem três diferentes origens: a devida à interação de curto alcance, a fricção dipolar devida à interação dipolo-dipolo de longo alcance e a viscosidade Browniana que é tratada com muito mais detalhes do que em artigos anteriores, de acordo com os trabalhos de E.P. Gross e R.A. Sack para dipolos individuais imersos em fluidos densos.

Finalmente a teoria é comparada com resultados experimentais de diferentes líquidos polares em diversas temperaturas. A teoria reproduz o comportamento qualitativo dos gráficos Cole-Cole e curvas de absorção. Com uma escolha adequada dos parâmetros físico-químicos ajustáveis é possível uma reprodução bastante próxima das curvas experimentais em consideração.

SUMMARY

The purpose of the work is the study of the dynamical dielectric function of classical dipolar liquids, generalizing the Kirkwood theory for frequency dependent external fields.

It is shown that the Kirkwood correction, related to short range interactions, has two basic dynamical effects: it leads to a viscous force and to an orienting force which decay with frequency.

The total viscous force has three different origins: one due to the short range interaction, the dipolar friction due to the dipole-dipole long range interaction and the Brownian viscosity which is treated with much more detail than in previous works, in accordance with the classical works of E.P. Gross and R.A. Sack for individual dipoles immersed in dense fluids.

Finally, the theory is compared with experimental data for different polar liquids at different temperatures. The theory reproduces the qualitative features of Cole-Cole plots and absorption curves. With a choice of the physical-chemical adjustable parameters of the theory for the best fitting, it is possible to reproduce very closely the experimental data under consideration.

SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Summary	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
<u>CAPÍTULO 1</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO 2</u> - CAMPOS LOCAIS	6
2.1 - Teoria Macroscópica - Campos Estáticos e Campos Dependentes do Tempo	6
2.2 - Teoria Microscópica	11
<u>CAPÍTULO 3</u> - PROPRIEDADES DINÂMICAS DE DIELÉTRICOS	37
3.1 - Movimento Browniano	38
3.2 - Equações de Debye	43
3.2.1 - Constante Dielétrica Complexa	51
3.2.2 - Coeficiente de Absorção e Índice de Refração	59
3.3 - Comportamento da Função Dielétrica	62
<u>CAPÍTULO 4</u> - DETERMINAÇÃO DE $\epsilon(\omega)$	64
4.1 - Sistemas Bi-Dimensionais	66
4.1.1 - "Viscosidade de Interação" $\xi_I(\omega)$	69
4.1.2 - Coeficiente de Fricção Dielétrica ξ_D	73
4.1.3 - "Viscosidade de Colisão" ξ_C	77
4.1.4 - Médias Dinâmicas	78
4.2 - Caso Tri-Dimensional	83
<u>CAPÍTULO 5</u> - COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS	90
<u>CAPÍTULO 6</u> - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	100

<u>APÊNDICE A</u> - FUNÇÕES-RESPOSTA	102
<u>APÊNDICE B</u> - TRANSFORMADAS DE LAPLACE PARA VALORES MÉDIOS NA PRESENÇA DE CAMPOS EXTERNOS	108
<u>APÊNDICE C</u> - ROTORES PLANOS	110
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	116

LISTA DE FIGURAS

<u>FIGS.</u>	<u>PÁG.</u>
2.1 - Partes real e imaginária da constante dielétrica de um composto polar	10
5.1 - CHCl ₃ a 300K. Variação com τ_I de ϵ' (a) e ϵ'' (b). $T_I = 1$ corresponde a $\tau_I = 5.7 \times 10^{-13}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $K/kT = 0.5$, $T_c = 0.5$ ($\tau_c = 2.8 \times 10^{-14}$ s)	92
5.2 - Variação da curva de absorção com τ_I , para o CHCl ₃ a 300K. Mesmos parâmetros da figura anterior.....	93
5.3 - CHCl ₃ a 300K. Variação com τ_I da "viscosidade efetiva" $\xi_I(\omega)$. Parâmetros iguais aos da Fig. 5.1.....	94
5.4 - Variação com τ_c do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b), para o CHCl ₃ a 300K. $T_c = 1$ corresponde a $\tau_c = 5.7 \times 10^{-13}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $K/kT=0.5$ e $T_I=10$	94
5.5 - Variação com τ_c da "viscosidade de colisão" $\xi_c(\omega)$. Mesmos parâmetros da Fig. 5.4.....	95
5.6 - Variação do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b) com a constante de acoplamento K, para o CHCl ₃ a 300K. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $T_I = 10$ e $T_c = 0.5$	95
5.7 - CHCl ₃ a 300K. Influência do I_{ef} sobre o gráfico Cole-Cole (a) e a curva de absorção (b). Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $K/kT = 1.5$, $\tau_I = 2.5 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 8.9 \times 10^{-14}$ s.....	96
5.8 - CH ₃ F a 233K. Comparação com dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1.5$, $K/kT = 2$, $\tau_I = 1.8 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 1.8 \times 10^{-13}$ s.....	97
5.9 - CH ₃ F a 173K. Comparação com dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros; $I_2/I_1=10$, $I_1/I_{ef}=2$, $K/kT=1$, $\tau_I= 1.8 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 1.5 \times 10^{-13}$ s.....	97

- 5.10 - CH₃F a 153K. Comparação com dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 2$, $K/kT = 1$, $\tau_I = 7.9 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 1.9 \times 10^{-13}$ s..... 98
- 5.11 - CH₃F a 133K. Comparação com dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 2.5$, $K/kT = 1$, $\tau_I = 7.6 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 1.5 \times 10^{-13}$ s..... 98
- 5.12 - H₂O a 307.5K. Variação com τ_c do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). $T_c = 0.5$ corresponde a $\tau_c = 2.1 \times 10^{-14}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $\tau_I = 4.2 \times 10^{-13}$ s. Diagrama superior: $K/kT = 1$. Diagrama inferior: $K/kT = 3$ 99

LISTA DE TABELAS

<u>TABS.</u>	<u>PÁG.</u>
5.1 - Constantes características do Clorofórmio ⁽²⁵⁾ (CHCl_3), Fluormetano ⁽³¹⁾ (CH_3F) e Água (H_2O).....	92
5.2 - Coeficiente de absorção do Clorofórmio ⁽²⁵⁾ (CHCl_3) e do Fluormetano ⁽³¹⁾ (CH_3F), experimental e calculado, e valores dos parâmetros utilizados	96

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Desde meados do século passado, vêm sendo desenvolvidos estudos sobre as propriedades elétricas de substâncias dielétricas. Clausius e Mossotti estabeleceram uma expressão teórica significativa sobre esse assunto, relacionando quantidades macroscópicas com propriedades moleculares dessas substâncias. Distinguindo os campos que atuam sobre uma molécula num meio, isto é, o campo aplicado (macroscópico) e o campo molecular (criado pela polarização das moléculas vizinhas sobre a molécula em observação), eles usaram o campo deduzido por Lorentz como campo local e chegaram à conhecida expressão que relaciona a constante dielétrica estática com a polarizabilidade molecular de substâncias não-polares ^(1,2).

Grande avanço nessa área foi dado por Debye ⁽²⁾, com o desenvolvimento de uma teoria para moléculas polares que funciona quantitativamente bem para gases. Na sua aplicação a líquidos e sólidos, onde é necessário levar em conta a interação da molécula com sua vizinhança, foi utilizada a expressão do campo local de Lorentz, já usada na teoria de Clausius e Mossotti. Esta teoria, porém, aplicada a substâncias polares, demonstra a existência de transição ferro-elétrica para a água, que foi contestada posteriormente por Onsager ⁽³⁾. Este, considerando as suposições básicas de

Debye, isto é, moléculas esféricas e inexistência de forças de curto alcance, mostrou que o campo local usado nas teorias anteriores não se aplicava a moléculas polares, pois só o campo de cavidade contribui para o torque sobre a molécula polar, já que o campo de reação é paralelo a seu momento de dipolo. Onsager chegou a equações para gases e líquidos polares diluídos em meio não-polar, que recaem na de Clausius e Mossotti quando são consideradas moléculas não-polares. Aplicado à água, seu modelo não prevê transição ferro-elétrica, mas o valor obtido para sua constante dielétrica estática está muito aquém do valor medido.

Uma extensão da teoria de Onsager foi feita por Kirkwood⁽⁴⁾ que, em vez de considerar como um contínuo a região exterior à molécula polar, como feito por Onsager, considerou esta região, exterior, não só à molécula, mas também à camada de seus vizinhos, levando em conta, assim, a correlação entre as orientações dos dipolos das moléculas, isto é, as interações de curto alcance. Com esse modelo Kirkwood conseguiu um valor bastante próximo do experimental para a constante dielétrica estática da água.

Baseados nas teorias de Onsager e Kirkwood surgiram vários trabalhos sobre relaxação dielétrica, através do estudo da resposta dielétrica de um sistema polar submetido a um campo elétrico externo dependente do tempo.

Têm sido muito lentos os progressos feitos nessa área no sentido de se conseguir estabelecer modelos mais realísticos sobre o comportamento de sistemas polares. A inclusão dos efeitos inerciais^(5,6), não considerados por Debye, permitiu determinar coeficientes de absorção e dispersão, dependentes da frequência do campo aplicado, com valores bem mais próximos dos obtidos experimental -

mente, apesar desses cálculos terem sido executados para sistemas constituídos de dipolos rígidos não interagentes.

A relação entre os comportamentos macroscópico e molecular da relaxação dielétrica foi investigado por Glarum⁽⁷⁾ e Cole⁽⁸⁾ para dipolos polarizáveis, usando o teorema de flutuação-dissipação⁽⁹⁾. A interpretação dada por eles para a função decaimento da polarização induzida por um campo externo, foi questionada por Fatuzzo e Mason⁽¹⁰⁾ que consideram a polarização, não numa esfera sólida que inclui a molécula em estudo, como foi feito por Glarum, mas numa esfera da qual é retirada a parte esférica menor que contém a molécula. Apesar do trabalho desses autores se restringir a dipolos não polarizáveis (foi estendido para dipolos polarizáveis posteriormente^(11,12)), há um consenso de que seus resultados são mais apropriados dos que os de Glarum.

Excitações coletivas de sistemas de dipolos elétricos permanentes foram também investigados por Lobo et al.⁽¹³⁻¹⁵⁾ a partir da extensão da teoria de Onsager-Kirkwood, para respostas dependentes do tempo, envolvendo campos de cavidade. Foi mostrado que para um campo de cavidade estático, igual ao proposto por Glarum, existe movimento coletivo⁽¹³⁾, enquanto que, se o campo de cavidade depender da frequência, como o desenvolvido por Fatuzzo e Mason, e for a única força a orientar os dipolos que giram livremente, não é possível existir esse movimento⁽¹⁴⁾.

No terceiro artigo dessa série, Lobo et al.⁽¹⁵⁾ estudam a resposta dielétrica dinâmica de sistemas condensados de moléculas polares através do desenvolvimento feito por Nee e Zwanzig⁽¹⁶⁾ da teoria de Onsager, mas generalizando-a para altas frequências. Incluindo efeitos inerciais e levando em conta interações de cur-

to alcance somente de uma maneira estatística, eles mostram que os efeitos de fricção dielétrica (ação retardada do campo de reação), introduzida por Nee e Zwanzig, contribuem para o torque viscoso a frequências finitas permitindo novamente a existência de oscilações coletivas a altas frequências.

A comparação dos resultados obtidos através dos modelos teóricos é enormemente dificultada pela escassez de medidas experimentais para frequências finitas. Lobo et al. aplicaram seu modelo a algumas substâncias usando um único parâmetro livre, que é a relação entre o tempo de relaxação microscópico a baixas frequências e o tempo de decaimento da função correlação do torque do dipolo. Apesar de não haver sido feita nenhuma tentativa de ajustar esse parâmetro, eles conseguiram, para o clorofórmio⁽¹⁷⁾, uma concordância considerada razoável, numa faixa de frequência intermediária, tanto na relação entre as partes real e imaginária da constante dielétrica (gráfico Cole-Cole), como na curva de absorção.

O objetivo do presente trabalho⁽¹⁸⁾ é generalizar este artigo⁽¹⁵⁾, para determinar a constante dielétrica dependente da frequência, numa faixa de valores finitos, explicitando o termo que representa as interações de curto alcance (fator de Kirkwood), as quais são descritas como potenciais harmônicos dependentes do ângulo formado pelas orientações dos momentos de dipolo das moléculas. A função correlação é dada em termos da viscosidade dinâmica total sobre o dipolo e é composta por tres tipos de viscosidade: a Browniana, que foi melhorada significativamente em relação aos trabalhos anteriores, devida às colisões térmicas da molécula com suas vizinhas, a dielétrica, introduzida por Nee e Zwanzig, e a proveniente das interações de curto alcance, que será aqui deduzida.

No Capítulo 2 é apresentado um resumo sobre campos locais com uma breve exposição sobre as teorias macroscópica e microscópica de substâncias polares.

As propriedades dinâmicas de dielétricos são detalhadas no Capítulo 3, com a apresentação das equações de Debye e do comportamento da função dielétrica.

O Capítulo 4 é dedicado à obtenção das médias dinâmicas do sistema dipolar, para a determinação da resposta dielétrica, através das equações de Langevin e Fokker-Planck, em sistemas bi e tri-dimensionais.

A comparação com resultados experimentais é feita no Capítulo 5.

O Capítulo 6 traz uma análise dos principais resultados deste trabalho.

CAPÍTULO 2

CAMPOS LOCAIS

Este capítulo será dedicado a uma breve revisão das teorias existentes sobre as propriedades moleculares de substâncias dielétricas (19,20). Representando as moléculas como sistemas constituídos de cargas elétricas, pode-se estudar essas propriedades através da atuação dos vários tipos de campos elétricos sobre aquelas substâncias.

2.1 - TEORIA MACROSCÓPICA – CAMPOS ESTÁTICOS E CAMPOS DEPENDENTES DO TEMPO

Uma das melhores maneiras para se compreender as propriedades moleculares de substâncias dielétricas é verificar seu comportamento sob a influência de um campo externo. A resposta a este campo é usualmente descrita por uma quantidade denominada constante dielétrica (ou permissividade elétrica), que, para a maior parte dos materiais, não depende do campo elétrico externo. Mas quando o campo elétrico depende do tempo, a constante dielétrica passa a depender da frequência deste campo.

Sob um ponto de vista macroscópico as cargas não podem se mover livremente num dielétrico como num condutor, sendo, no entanto, deslocadas elasticamente. A atuação de um campo elétrico

externo provoca este deslocamento, polarizando o material. Esta polarização, porém, não depende somente da intensidade do campo mas, também, das propriedades moleculares do sistema.

Tipos diferentes de polarização podem ser induzidos pela atuação de um campo elétrico externo sobre um dielétrico.

Quando as cargas positivas e negativas de uma molécula sofrem um deslocamento elástico, provocam um deslocamento translacional, dando origem à chamada polarização de deslocamento (polarização atômica ou eletrônica).

Um efeito rotacional que só ocorre em moléculas com dipolos permanentes (moléculas polares), faz com que o eixo dos dipolos tendam a se orientar na direção do campo. Esta polarização é chamada orientacional ou dipolar.

Num enfoque macroscópico um sistema dielétrico é completamente descrito pela relação entre a polarização e o campo elétrico macroscópico. Se o material é isotrópico a polarização tem a mesma direção do campo elétrico. Nesse caso não são levadas em conta as simetrias do cristal.

No caso estático a polarização criada pelo campo elétrico está em equilíbrio com ele, o que não acontece quando o campo varia com o tempo.

Quando as mudanças na intensidade do campo elétrico dependente do tempo, $\vec{E}(t)$, são lentas em relação aos tempos característicos dos movimentos das partículas microscópicas do sistema, (tempo necessário para a polarização atingir um certo valor), há tempo suficiente para que a polarização $\vec{P}(t)$ entre em equilíbrio com o campo a cada instante. Este caso é chamado quase-estático e obedece às relações da eletrostática, no sentido de que as constantes características do material, tais como a suscetibilidade

elétrica χ e a constante dielétrica ϵ , continuam a independender do tempo, pois a dependência com o tempo só acontece para campos intensos.

Assim, continua válida a equação

$$\epsilon_0 = 4\pi\chi + 1 \quad (2.1)$$

que permite relacionar a polarização com a constante dielétrica, fornecendo a ligação entre a teoria macroscópica e a teoria atômica, já que a polarização pode ser definida como o momento do dipolo \vec{M} da molécula por unidade de volume. Como $\vec{P}(t) = \chi\vec{E}(t)$, vem que

$$(\epsilon_0 - 1)\vec{E} = 4\pi\vec{P} = 4\pi \frac{\vec{M}}{V} \quad (2.2)$$

Se as variações na intensidade do campo elétrico têm frequências comparáveis ou maiores do que a dos movimentos das partículas, o valor da polarização será amortecido por essas mudanças, pois o movimento não será bastante rápido para que ela atinja o equilíbrio com o campo. A polarização \vec{P} e o deslocamento elétrico \vec{D} passarão, então, a ser descritos em função da frequência, assim como, também, as constantes características do material.

A maneira mais conveniente de se tratar as propriedades dinâmicas é considerando um campo elétrico harmônico

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad (2.3)$$

onde \vec{E}_0 independe do tempo e $\omega/2\pi$ é a frequência em ciclos por segundo (Hz). O deslocamento elétrico $\vec{D}(t)$ também precisa ser periô

dico no tempo mas não necessariamente em fase com \vec{E} . Se o deslocamento de fase é ϕ então

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(wt - \phi) = \vec{D}_1 \cos wt + \vec{D}_2 \sin wt \quad (2.4)$$

onde

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_0 \cos \phi \quad e \quad \vec{D}_2 = \vec{D}_0 \sin \phi \quad (2.5)$$

Em geral \vec{D}_0 é proporcional a \vec{E}_0 mas a relação \vec{D}_0/\vec{E}_0 depende da frequência. Assim são introduzidas duas quantidades $\epsilon'(w)$ e $\epsilon''(w)$ através de

$$\vec{D}_1 = \epsilon'(w) \vec{E}_0 \quad e \quad \vec{D}_2 = \epsilon''(w) \vec{E}_0 \quad (2.6)$$

No caso estático a frequência é nula, reduzindo-se a equação (2.4) a

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_1 = \epsilon'(0) \vec{E}_0 \quad (2.7)$$

onde $\epsilon'(0) = \epsilon_0$, que é igual à constante dielétrica no caso estático. Daí porque se pode considerar $\epsilon'(w)$ como a generalização da constante dielétrica para campos variando periodicamente.

A quantidade $\epsilon''(w)$ é a medida da amplitude da componente de $\vec{D}(t)$ com uma diferença de fase $\pi/2$ em relação a $\vec{E}(t)$, que está associada à perda de energia no dielétrico. Por essa razão $\epsilon''(w)$ é chamada de fator de perda.

A baixas frequências a parte real da constante dielétrica, $\epsilon'(w)$, é igual à constante dielétrica estática e o fator de perda, $\epsilon''(w)$, é zero. À medida que a frequência cresce, $\epsilon'(w)$ de-

crece suavemente no princípio, mas a frequência mais altas (infravermelho, luz visível e ultra-violeta), a curva é modulada por picos até a estabilização num valor $\epsilon(\infty)$, característico do material. O fator de perda $\epsilon''(\omega)$ apresenta picos nas vizinhanças das frequências onde $\epsilon'(\omega)$ muda (Fig. 2.1).

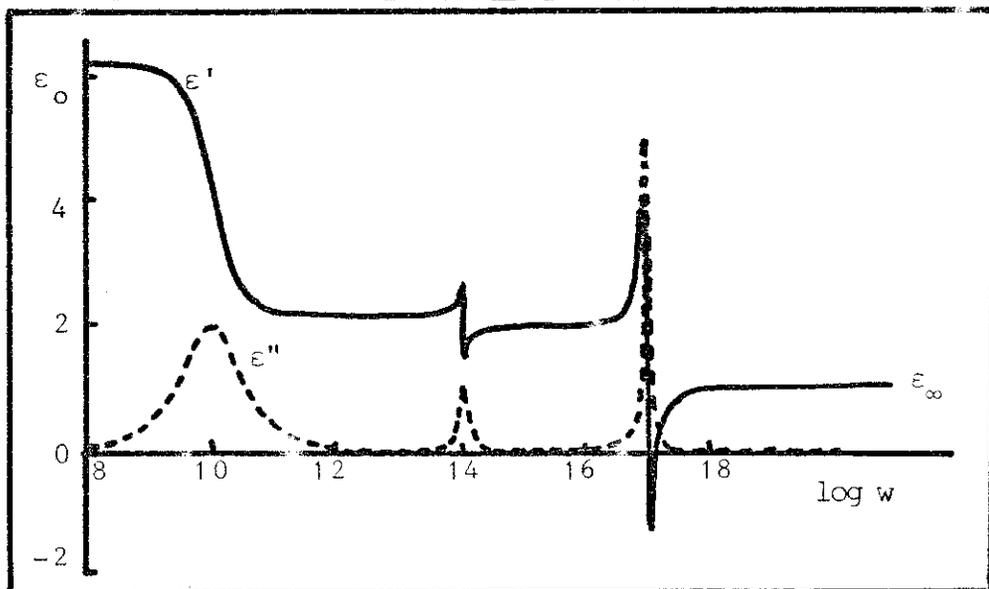


FIGURA 2.1 - Partes real e imaginária da constante dielétrica de um composto polar.

Curvas como as descritas acima são, em geral, apresentadas por compostos polares no estado condensado. Uma explicação para este comportamento se deve à existência dos três tipos de polarização elétrica citados anteriormente: orientacional (ou dipolar), atômica e eletrônica. Cada uma delas corresponde aos movimentos de diferentes espécies de partículas microscópicas (moléculas ou íons, átomos e elétrons, respectivamente), com diferentes tempos característicos.

Por isso é esperado que, com o crescimento da frequência, efeitos de não equilíbrio apareçam nas diferentes partes da polarização. Primeiramente o movimento das moléculas e íons é amor

tecido pelas variações do campo, depois os átomos não são capazes de seguir o campo, e, finalmente, para muito altas frequências, o campo muda tão rápido que nem os elétrons conseguem acompanhá-lo.

O comportamento do espectro eletromagnético na região ótica é bem conhecido pelas medidas do índice de refração e do coeficiente de absorção, através das quais se pode calcular a parte real da constante dielétrica e o fator de perda.

Uma visão mais detalhada das propriedades dinâmicas de um dielétrico será dada no próximo capítulo.

2.2 - TEORIA MICROSCÓPICA

Até agora só foram considerados os aspectos macroscópicos de dielétricos polarizados. Para um tratamento microscópico do material, relacionando parâmetros macroscópicos, como a suscetibilidade elétrica e a constante dielétrica, e as suas propriedades moleculares, é preciso distinguir entre os campos que atuam sobre as moléculas num meio e o campo aplicado (macroscópico).

Sabe-se que a suscetibilidade χ é definida como $\vec{P} = \chi \vec{E}$ onde \vec{E} é o campo macroscópico. Em meios rarefeitos há pouca diferença entre o campo macroscópico e os que atuam sobre a molécula, já que as distâncias moleculares são muito grandes. Mas em meios densos a polarização das moléculas vizinhas cria um campo sobre uma dada molécula diferente do campo macroscópico.

Num dielétrico existem dois tipos fundamentalmente diferentes de forças de interação: de curto e longo alcance. São consideradas de curto alcance, pois são levadas em conta as intera-

entre vizinhos mais próximos, as forças provenientes das ligações químicas, as de atração de Van der Waals, as de repulsão, etc., em quanto que as interações dipolares são ditas de longo alcance quando comparadas com aquelas.

Um dielétrico polarizado pode ser considerado como constituído de pequenas regiões, cada uma com um momento de dipolo sendo que a soma vetorial desses dipolos dá o momento total do corpo. Como, pela teoria macroscópica, a energia por unidade de volume depende da forma do corpo, a interação entre dipolos tem que ser levada em conta, mesmo a distâncias macroscópicas. Devido ao longo alcance das forças dipolares, é muito difícil calcular a interação entre um dipolo particular e todos os outros do meio. Uma boa aproximação é considerar um dipolo rodeado por uma esfera de raio a (macroscópica), contendo um número discreto de partículas, além da qual o meio é considerado contínuo, com as mesmas propriedades macroscópicas do dielétrico. Também dentro da esfera as propriedades devem ser as mesmas. Para isso ela deve conter um número suficiente de moléculas para que as flutuações sejam pequenas.

Esse foi o tratamento introduzido por Kirkwood⁽⁴⁾ ao entender a teoria de Onsager para moléculas polares, levando em conta as forças de curto alcance.

O campo elétrico \vec{F} , responsável pela polarização de uma molécula do dielétrico, é chamado campo molecular, é produzido por todas as fontes externas e por todas as moléculas polarizadas no dielétrico exceto a molécula em consideração.

Para se determinar o campo molecular \vec{F} , segundo o método de Lorentz, usa-se o seguinte modelo: de um corpo macroscópico seleciona-se uma região esférica microscópica, cujo raio é suficientemente grande para ter as mesmas propriedades macroscópicas do

corpo. Dentro da esfera a interação entre os dipolos pode ser calculada de maneira exata, mas a interação com o resto do corpo tem que ser calculada considerando o meio contínuo a partir do raio da esfera.

A intensidade real do campo que atua sobre a molécula colocada no centro da esfera pode ser representada por

$$\vec{F} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{int}} \quad (2.8)$$

onde \vec{E}_{ext} é o campo produzido pelas fontes externas à região esférica e \vec{E}_{int} , o criado pelas partículas dentro dela.

O campo externo \vec{E}_{ext} é formado por três campos

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (2.9)$$

sendo \vec{E}_1 criado pela distribuição de cargas σ da superfície do corpo dielétrico e que pode ser identificado com o deslocamento elétrico \vec{D} , no vácuo, por

$$\vec{E}_1 = 4\pi\sigma\hat{e}_1 = \vec{D} \quad (2.10)$$

e \vec{E}_2 e \vec{E}_3 são campos que atuam sobre a molécula devido à polarização do meio exterior à região esférica, quando se supõe removido o material dentro desta.

\vec{E}_2 é o chamado campo de despolarização, e é criado pelas cargas induzidas na superfície externa do corpo dielétrico. Como a densidade superficial dessas cargas é igual à polarização e atuam se opondo ao campo aplicado, então

$$\vec{E}_2 = -4\pi\vec{P} \quad (2.11)$$

O campo \vec{E}_3 é produzido pela camada de carga na superfície da cavidade esférica. Origina-se da densidade de carga $\sigma_p = P_n$ onde P_n é a polarização normal à superfície esférica, que dá a densidade de carga induzida sobre a superfície. Sua intensidade é $P\cos\theta$ sendo θ o ângulo entre a direção de \vec{P} e o raio da esfera \underline{a} . Aplicando a lei de Coulomb, encontra-se

$$\begin{aligned} \vec{E}_3 &= \int_{\text{sup}} \frac{\vec{P}_n \cos\theta}{r^2} \cos\theta \, ds \\ &= \int_{\text{sup}} \frac{\vec{P} \cos^2\theta}{r^2} 2\pi r^2 \sin\theta \, d\theta \\ \vec{E}_3 &= \frac{4\pi\vec{P}}{3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Assim, o campo externo se torna

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{D} - 4\pi\vec{P} + \frac{4\pi\vec{P}}{3}$$

Como, da eletrostática, $\vec{E} = \vec{D} - 4\pi\vec{P}$, onde \vec{E} é o campo macroscópico, então

$$\vec{E}_{\text{ext}} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} \quad (2.13)$$

Finalmente deve ser determinado o campo interno \vec{E}_{int} criado pelas moléculas dentro da superfície esférica. O cálculo do campo interno é, em geral, muito complicado, já que seria preciso conhecer a interação entre um dipolo no centro da esfera com to -

dos os outros também contidos nela. No entanto, num grande número de casos o campo interno se anula. Por exemplo, se há uma grande quantidade de dipolos numa cavidade esférica orientados paralelamente mas em posições não correlacionadas, então \vec{E}_{int} é nulo. Isso acontece também quando as moléculas estão localizadas em redes cúbicas, que são altamente simétricas. Mas se o material contém vários tipos de moléculas, o campo pode diferir em cada posição molecular, dando origem a um comportamento elétrico anisotrópico do material, o que não será tratado aqui.

Assim, será levado em conta somente o caso em que $\vec{E}_{int} = 0$, desde que este é o comportamento de grande parte das substâncias dielétricas. Daí o campo \vec{F} se iguala ao \vec{E}_{ext} , dando

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} \quad (2.14)$$

Esta expressão, conhecida como o campo de Lorentz, é independente do tamanho da região esférica, o que significa que é nula a contribuição para o campo interno de qualquer camada esférica, homogeneamente polarizada.

Este resultado só é válido supondo ausência total de forças de curto alcance, pois estas alterariam o campo interno. Outra suposição é que a temperatura está próxima do zero absoluto, o que acarreta a inexistência de oscilações térmicas.

A hipótese de que o campo interno é nulo pode levar a conclusões incorretas sobre a polarizabilidade quando se estudam líquidos densos nos quais a interação entre as moléculas é importante. Por isso se considera que esta aproximação só vale para gases e líquidos diluídos, nos quais as distâncias intermoleculares são suficientemente grandes para que as interações sejam desprezíveis.

veis. No caso de gases, por exemplo, nem o segundo termo da equação (2.14) é preciso se levar em conta, e o campo molecular \vec{F} pode ser identificado com o macroscópico \vec{E} .

Outra observação que deve ser feita é que, nesse modo, as linhas de campo são congeladas na situação anterior à retirada da esfera, o que implica em considerar que a polarização local é igual à polarização média do meio. Isso foi contestado por Onsager⁽³⁾, no seu modelo para moléculas polares.

Através das conhecidas relações entre a polarizabilidade α , campo elétrico, polarização e momento de dipolo

$$\vec{m} = \alpha \vec{F} \quad \text{e} \quad \vec{P} = N_0 \vec{m}$$

pode-se escrever que

$$\vec{P} = N_0 \alpha \vec{F} = N_0 \alpha \left(\vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} \right)$$

e usando a equação (2.2) chega-se à relação entre uma quantidade microscópica (polarizabilidade) e uma macroscópica (constante dielétrica), dando origem à conhecida fórmula de Clausius e Mossotti⁽²⁾

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha \quad (2.15)$$

que só é útil para substâncias não-polares, já que o campo local no qual é baseada não se aplica a moléculas com momento de dipolo permanente, o que foi mostrado por Onsager, cuja teoria ainda será vista neste capítulo.

Sabe-se que só existem dois tipos de substâncias: polares e não-polares. Polares são as que possuem, no seu estado de mais baixa energia, moléculas com momentos de dipolo elétrico permanente, na ausência de um campo de polarização. As não-polares são as que necessitam estar sob a influência de um campo elétrico para serem polarizadas.

O desenvolvimento da idéia de moléculas polares foi feito por Debye ⁽²⁾, em 1912, ao perceber a importância desse estudo para o conhecimento da estrutura molecular. Trabalhos experimentais posteriores baseados nessa idéia comprovaram a importância da polaridade na determinação do arranjo atômico das moléculas. A ligação entre a polarização e os fenômenos de absorção e dispersão, principalmente no infra-vermelho, foi mais tarde estabelecida com o auxílio da mecânica quântica.

Uma molécula livre pode executar movimentos de translação, oscilação e rotação. Porém, para simplificar, supõe-se que eles não afetam o valor médio de seu momento de dipolo $\vec{\mu}_V$ (no vácuo). Em moléculas com estruturas complicadas a rotação intramolecular dos dipolos pode mudar consideravelmente o valor do seu momento de dipolo como um todo.

Debye postulou uma rotação amortecida da molécula em relação à sua vizinhança num líquido ou sólido, o que pode ser interpretado como uma correção ao campo de Lorentz.

Investigando os momentos elétricos das moléculas de um líquido, Onsager determinou uma expressão bem mais geral do campo local, equivalente a do campo de Lorentz, mostrando que este não se aplica a moléculas polares. O próprio Lorentz previra a existência de um outro campo, além de $\vec{E} + 4\pi\vec{P}/3$, que se originaria da diferença entre o momento médio do meio e o momento local, já que,

em seu modelo as linhas de campo são congeladas como se o material dentro da cavidade esférica fosse o mesmo do meio. Isso, de fato, não acontece, pois ao retirá-lo, a constante dielétrica do vácuo que se estabelece, é menor, ocasionando deformações nas linhas de campo.

a) - Fórmula de Onsager

Onsager⁽³⁾ mostrou, baseando-se nas teorias de Clausius e Mossotti e Debye, que o campo de Lorentz usado por eles não se aplicava a moléculas polares. Levando em consideração o desvio da polarização local média do meio, verificou que somente uma parte daquele campo, isto é, o campo de cavidade, contribui para o torque sobre a molécula, já que a parte restante, denominada campo de reação, é paralela ao momento de dipolo, não afetando a sua rotação, agindo somente no sentido de aumentar os momentos de dipolo permanente e induzido, em função da polarizabilidade da molécula.

A molécula foi tratada segundo o modelo de Debye, isto é, considerando

- que é desprezível a interação de curto alcance (muito menor do que kT por molécula);
- que ela ocupa o centro de uma cavidade esférica;
- e que sua polarizabilidade é isotrópica.

A primeira suposição, de que sô forças de longo alcance são consideradas, implica em considerar a vizinhança da molécula como um meio uniforme e estatisticamente contínuo.

Uma forma mais geral para esse caso foi estabelecida por Kirkwood⁽⁴⁾, que, considerando mais de um dipolo dentro da ca

vidade, leva em conta as interações de curto alcance.

Considerando que a polarizabilidade α da molécula é inteiramente devida a contribuições eletrônicas, ela pode ser relacionada com o índice de refração ótica n . Segundo Maxwell, n^2 é a constante dielétrica a frequências óticas nas quais não existe contribuição da polarização dipolar, já que o tempo necessário para os dipolos atingirem o equilíbrio com o campo é muito maior do que o período do campo.

Assim a fórmula de Clausius e Mossotti (eq. (2.15)) supondo a polarizabilidade isotrópica, pode ser escrita como

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha$$

logo,

$$\alpha = a^3 \frac{n^2-1}{n^2+2} \quad (2.16)$$

pois $V = 4\pi a^3/3$, onde a é o raio da esfera que contém, em média, uma molécula ($N_0 = 1/V$).

Um campo elétrico constante \vec{F} influi sobre a molécula de duas maneiras: alterando a rotação livre de seu momento de dipolo e induzindo um outro momento, devido à sua polarizabilidade α , igual a $\alpha\vec{F}$, por deslocamento elástico de seus elétrons atômicos em relação a seus núcleos. Assim o momento elétrico total da molécula é

$$\vec{m} = \vec{\mu}_V + \alpha\vec{F} \quad (2.17)$$

onde $\vec{\mu}_V$ é o momento elétrico permanente no vácuo e $\alpha\vec{F}$, o momento induzido do dipolo.

Inicialmente foi considerado um meio não polarizado de constante dielétrica ϵ e introduzido um dipolo rígido de momento \vec{m} no centro de uma cavidade esférica de raio a . Supondo o dipolo pontual, isto é, com a distância entre suas cargas muito menor do que a , Onsager calculou, com o auxílio da eletrostática e usando coordenadas polares, os campos de reação e cavidade expressos por ⁽³⁾

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{\vec{m}}{a^3} \quad (2.18)$$

$$\vec{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \vec{E} \quad (2.19)$$

O campo de reação é definido como o campo elétrico que age sobre o dipolo dentro da cavidade esférica, como resultado dos deslocamentos elétricos induzidos na vizinhança, pela própria presença do dipolo, na ausência de um campo macroscópico.

O campo de cavidade é um campo adicional criado dentro da esfera quando esta é colocada sob a influência de um campo macroscópico que não altera seu momento elétrico total.

Assim o campo local fica

$$\vec{F} = \vec{R} + \vec{G}$$

$$\vec{F} = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{\vec{m}}{a^3} + \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \vec{E} \quad (2.20)$$

Esta equação fornece as condições para o equilíbrio nas vizinhanças da molécula, enquanto a condição para o equilíbrio interno da molécula é dado pela equação (2.17).

Assim o momento elétrico total da molécula se torna

$$\vec{m} = \mu_V \hat{u} + \alpha \left[\frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{\vec{m}}{a^3} + \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \vec{E} \right] \quad (2.21)$$

onde $\vec{\mu}_V = \mu_V \hat{u}$.

Usando a expressão (2.16) a equação acima pode ser escrita como

$$\vec{m} = \mu \hat{u} + \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} \alpha \vec{E} \quad (2.22)$$

onde

$$\mu = \frac{(n^2+2)(2\epsilon+1)}{3(2\epsilon+n^2)} \mu_V \quad (2.23)$$

Voltando à equação (2.20) e usando a (2.22), chega-se à expressão de Onsager para moléculas polares

$$\vec{P} = \left[1 + \frac{n^2(\epsilon-1)}{2\epsilon+n^2} \right] \vec{E} + \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{\mu}{a^3} \hat{u} \quad (2.24)$$

que pode ser interpretada como uma generalização do campo local, já que também se aplica a moléculas não polares, recaindo, nesse caso, na equação do campo local de Lorentz. Isso pode ser verificado com o auxílio da equação (2.14) e fazendo $\mu = 0$ na equação (2.24), o que leva a

$$\frac{4\pi\vec{P}}{3} = \frac{n^2(\epsilon-1)}{2\epsilon+n^2} \vec{E} \quad (2.25)$$

Como em líquidos não-polares $\epsilon = n^2$, então as fórmulas (2.25) e (2.2) são idênticas, o que demonstra que a equação (2.24) não difere da relação de Clausius e Mossotti para moléculas não-polares.

Para calcular a polarização de líquidos polares puros

Onsager não usou a suposição de Debye, que diz que a força de orientação é proporcional à média no tempo de \vec{F} . Isso porque num meio polar o campo flutua com a rotação das moléculas vizinhas. Como \vec{F} depende da orientação, é preciso calcular a força de orientação para cada direção individual de \hat{u} . Assim o trabalho envolvido no processo de orientação pode ser interpretado como o potencial desta força (torque).

Usando as equações (2.18), (2.19) e (2.20), o torque \vec{N} fica igual a

$$\vec{N} = \vec{F} \times \vec{m} = \vec{G} \times \vec{m} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \vec{E} \times \vec{m} \quad (2.26)$$

Daí, nota-se que o campo de reação \vec{R} não contribui para a força de orientação, pois é paralelo ao momento \vec{m} .

Usando então a equação (2.22) vem

$$\vec{N} = \mu_e \vec{E} \times \hat{u} \quad (2.27)$$

onde $\mu_e = 3\epsilon\mu/(2\epsilon+1)$ é o chamado "momento externo" do dipolo e é definido como o momento de um dipolo rígido, no vácuo, que produz um campo dipolar equivalente ao criado por uma molécula dipolar, numa solução, em torno dela.

Como se quer a polarização média \vec{m} é preciso calcular $\vec{\mu}$. Desde que o dipolo intrínseco $\vec{\mu}$ tem um contínuo de possíveis direções e é nula sua componente perpendicular ao campo \vec{E} , então o momento de dipolo médio $\vec{\mu}$ da molécula na direção de \vec{E} , é $\bar{\mu} = \mu \overline{\cos\theta}$, onde θ é o ângulo formado entre sua direção e a do campo \vec{E} .

A orientação média das moléculas no campo é dada pela

fórmula de Boltzmann, desde que o equilíbrio térmico seja atingido.

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos\theta e^{\mu_e E \cos\theta / kT} \sin\theta \, d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\mu_e E \cos\theta / kT} \sin\theta \, d\theta d\phi}$$

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\mu_e E}{3kT} - O(E^3) \quad (2.28)$$

Para campos de baixa intensidade tem-se

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\mu_e E}{3kT} \quad (2.29)$$

assim

$$\vec{P} = N_0 \vec{m} = N_0 \left[\frac{\mu_e E}{3kT} + \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} \right] \vec{E} \quad (2.30)$$

Onsager calculou daí a constante dielétrica de líquidos polares puros e de misturas de líquidos polares.

Considerando que uma molécula ocupa um volume médio de

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{1}{N_0} \quad (2.31)$$

e usando a equação (2.16), tem-se

$$4\pi N_0 (n^2+2)\alpha = 4\pi N_0 (n^2-1)a^3 = 3(n^2-1) \quad (2.32)$$

Combinando a relação fundamental da eletrostática (eq. (2.2)) com as equações (2.30) e (2.32) chega-se à fórmula

$$\frac{(2\epsilon+1)(\epsilon-n^2)}{2\epsilon+n^2} = 4\pi N_0 \frac{\mu_e}{3kT} \quad (2.33)$$

Tendo em vista as equações (2.23) e a expressão para μ_e , a equação (2.33) pode ser escrita como

$$\epsilon - n^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \frac{4\pi N_0}{3kT} \mu_V^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \quad (2.34)$$

Esta é a fórmula de Onsager para líquidos polares puros. Pode ser colocada numa forma semelhante à fórmula bem conhecida de Debye

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad (2.35)$$

Assim a equação (2.34) pode ser escrita como

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3\epsilon(n^2 + 2)}{(2\epsilon + n^2)(\epsilon + 2)} \frac{4\pi N_0}{9kT} \mu_V^2 \quad (2.36)$$

e equivale à equação de Clausius e Mossotti para moléculas não-polares, pois, para $\mu_V = 0$, vem que

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Das equações (2.16) e (2.31)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha}{a^3} = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha$$

logo

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha$$

que é a fórmula de Clausius e Mossotti.

Para densidades muito baixas a equação (2.34) fornece a constante dielétrica para gases. Nesse caso a energia de interação dipolar é pequena em relação à energia térmica ($\sim kT$ por molécula) e pode ser desprezada. Assim o campo local \vec{F} é inteiramente devido a fontes externas, isto é, $\vec{F} = \vec{D} = \epsilon \vec{E}$. Se N_0 é pequeno então $\epsilon - 1$ também o é, tal que $\epsilon - 1 \ll 1$, o que faz com que \vec{F} seja igual ao campo macroscópico \vec{E} .

Como $\epsilon - 1 \ll 1$ e $n^2 - 1 \ll 1$ levam a $(n^2 + 2)/3 \sim 1$ e $3\epsilon/(2\epsilon + n^2) \sim 1$, a equação (2.34) torna-se

$$\epsilon - n^2 = \frac{4\pi\mu^2 N_0}{3kT} \quad (2.37)$$

que é a expressão para a constante dielétrica de gases.

O quadrado do índice de refração ótica n pode ser identificado com a constante dielétrica a altas frequências ϵ_∞ , que não contém nenhuma contribuição dipolar, ficando a equação (2.37) sob a forma

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{4\pi\mu^2 N_0}{3kT} \quad (2.38)$$

Onsager estabeleceu também uma expressão para a constante dielétrica de misturas de líquidos polares puros que recai, depois de aproximações adequadas, na expressão conhecida para soluções diluídas.

A diferença entre os momentos de dipolo nos estados gasoso e líquido, provém do fato de que, na realidade, o dipolo molecular pode ser polarizado. Numa solução isto provoca uma alteração no momento de dipolo da molécula. Este polariza suas vizinhanças que, em contrapartida, criam um campo de reação sobre ele, po

larizando a molécula e alterando seu momento.

b) - Fórmula de Kirkwood

Kirkwood ⁽⁴⁾ generalizou a teoria de polarização elétrica de Onsager considerando como contínuo o meio exterior à molécula e seus primeiros vizinhos, e não mais exterior só à molécula, como fez Onsager. Isso implica em se levar em conta, como um fator importante, o valor médio do cosseno do ângulo entre as direções dos dipolos das moléculas vizinhas, além do momento de dipolo molecular. O que impede que o valor médio do cosseno se anule é a correlação entre as orientações dos dipolos produzida pela rotação relativa amortecida das moléculas vizinhas.

Na teoria de Kirkwood a constante dielétrica é relacionada ao momento $\vec{\mu}$ da molécula e ao momento total $\vec{\mu}^*$, da molécula e seus vizinhos, na ausência de campo externo. Recai na teoria de Onsager se se supõe que a molécula orienta seus vizinhos somente pelo seu campo dipolar e se estes são tratados como parte do contínuo estatístico com uma constante dielétrica macroscópica. Se isto acontece $\vec{\mu}^*$ se reduz a $\vec{\mu}$.

O valor de $\vec{\mu}^*$ é determinado pela interação de curto alcance e é independente da posição da molécula, contanto que a sua distância da superfície seja bastante grande para permitir que sua interação com o exterior seja tratada macroscopicamente.

Sabe-se que o momento de dipolo de uma molécula no estado líquido é diferente daquele no estado gasoso. Para moléculas esféricas esta diferença provém da polarização da molécula pelo campo de reação das vizinhanças.

Tendo em vista a dificuldade de se calcular a razão en-

tre esses momentos, Kirkwood supõe que a principal contribuição à polarização das moléculas é devida ao deslocamento eletrônico. Por isso o líquido será considerado como sendo um meio contínuo com constante dielétrica n^2 , já que a frequências óticas todas as outras contribuições deixam de existir por causa da grande inércia das partículas mais pesadas.

Inicialmente será mostrada a dedução ⁽¹⁹⁾ da expressão geral para a constante dielétrica para qualquer substância dielétrica que não seja permanentemente polarizada.

O modelo é semelhante ao de Onsager, a não ser pelo facto de que, agora, dentro da região esférica há várias partículas. Esta região, suposta bastante grande para ter as mesmas propriedades do corpo macroscópico, consiste de um certo número de cargas elementares que podem ser descritas em termos dos seus deslocamentos das posições que tinham no estado fundamental. Todos esses vetores deslocamento \vec{r}_i serão denotados por $X = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots)$. Devido às flutuações térmicas a probabilidade de se encontrar tal sistema com qualquer série de deslocamentos num elemento de espaço entre X e $X+dX$ é

$$\frac{e^{-\beta W(X,E)} dX}{\int e^{-\beta W(X,E)} dX} \quad (2.39)$$

onde $\beta = 1/kT$ e $W(X,E)$ é a energia potencial do sistema na configuração X em presença de um campo elétrico macroscópico \vec{E} , suposto fraco para evitar efeitos de saturação, tal que a constante dielétrica ϵ independa de E .

Cada série de deslocamentos X leva a um momento de dipolo $\vec{M}(X)$ cuja direção faz um ângulo θ com a direção de \vec{E} . Assim

o valor médio da projeção de $\vec{M}(X)$ na direção de \vec{E} , isto é, $M(X)\cos\theta$, pode ser escrito, com o auxílio de (2.39), como

$$\overline{\vec{M}(X) \cdot \hat{e}} = \frac{\int \vec{M}(X) \cdot \hat{e} e^{-W(X,E)\beta} dX}{\int e^{-W(X,E)\beta} dX} \quad (2.40)$$

onde \hat{e} é o vetor unitário na direção de \vec{E} .

Na ausência do campo macroscópico, a energia potencial $W(X,0)$, cujo zero é escolhido de tal forma que $W(X)$ se anula no estado fundamental, é composta de dois termos: $W_i(X)$, que é a energia de interação entre as partículas dentro da região esférica, e $W_e(X)$, que é a energia de interação com o meio exterior. Esta última dependerá também da constante dielétrica ϵ do meio, já que este é tratado macroscopicamente. No caso tratado aqui ϵ será considerado independente da temperatura, sendo $W_e(X)$, então, a energia necessária para estabelecer o equilíbrio da polarização no meio exterior, à temperatura constante.

Supõe-se, agora, um campo macroscópico \vec{E} aplicado sobre uma dada configuração X , que altera a probabilidade desta. Surge, então, dentro da região esférica, um campo de cavidade \vec{G} , dado pela equação (2.19), cuja interação com as cargas da região é dada por

$$-\vec{M}(X) \cdot \vec{G} = -\frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} M(X) E \cos\theta \quad (2.41)$$

Assim, na presença do campo \vec{E} , a energia potencial torna-se

$$W(X,E) = W(X) - \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} M(X) E \cos\theta \quad (2.42)$$

Inserindo a equação (2.42) em (2.40) e expandindo em $s\hat{e}$

rie de potências de E o lado direito da nova equação, somente o primeiro termo precisa ser considerado, isto é,

$$e^{-\beta W(X,E)} = e^{-\beta W(X)} \left(1 + \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \beta M(X) E \cos\theta + \dots \right) \quad (2.43)$$

Como $\int M(X) \cos\theta e^{-\beta W(X)} dX = 0$, pois esta integral é proporcional ao momento médio na direção de \vec{E} na ausência do campo, então, substituindo (2.43) em (2.40), vem que

$$\overline{\vec{M}(X) \cdot \hat{e}} = \overline{M(X) \cos\theta} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E \beta \frac{\int M^2(X) \cos^2\theta e^{-\beta W(X)} dX}{\int e^{-\beta W(X)} dX} \quad (2.44)$$

Supondo que o campo \vec{E} pode ter qualquer direção em relação a um dado $\vec{M}(X)$ e tirando a média sobre todas essas direções então $\cos^2\theta$ pode ser substituído pelo seu valor médio 1/3. Usando este valor e levando a equação (2.44) para a equação (2.2) tem-se

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{3kT} \frac{1}{V} \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \overline{M^2} \quad (2.45)$$

onde

$$\overline{M^2} = \frac{\int M^2(X) e^{-\beta W(X)} dX}{\int e^{-\beta W(X)} dX} \quad (2.46)$$

é o valor médio de $M^2(X)$ na ausência de um campo macroscópico.

Esta equação significa que se pode expressar a constante dielétrica em termos de $\overline{M^2}$, a média do quadrado da polarização espontânea de uma esfera do dielétrico embebida em seu próprio meio.

A generalização da teoria de Onsager feita por Kirkwood,

considera, como já foi dito, o líquido polar como um meio contínuo com constante dielétrica n^2 , contendo dipolos com momento $\vec{\mu}$. A região esférica é, pois, composta de N moléculas com momento de dipolo $\vec{\mu}$, cada uma dando a mesma contribuição para o valor médio da projeção do momento $\vec{M}(X)$ na direção de \vec{E} , de tal forma que $\overline{M^2}$ é composto de N termos iguais. Cada molécula contém o mesmo número de cargas elementares cujos deslocamentos em relação a uma outra fixada numa posição x_i são denotados por $\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{ik}$, sendo $\vec{x}_i = (\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{ik})$ a série de deslocamentos da partícula i . Então a série de deslocamentos X de todas as cargas na região esférica é composta dos deslocamentos x_1, x_2, \dots, x_N de todas as N partículas e dX é o produto dos elementos de volume

$$dx_i = dr_{i1}, dr_{i2}, \dots, dr_{ik}$$

de todas as N moléculas

$$dX = dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

que pode ser escrito como

$$dX = dX_i dx_i \tag{2.47}$$

onde

$$dX_i = dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N \tag{2.48}$$

se refere à integração sobre toda a região esférica exceto a molécula i .

Sendo $\vec{\mu}_i$ o momento de dipolo da molécula na posição x_i , então o momento total $\vec{M}(X)$ de toda a região, que é o vetor soma de todos os $\vec{\mu}_i$, é

$$\vec{M}(X) = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (2.49)$$

Assim

$$M^2(X) = \vec{M}(X) \cdot \vec{M}(X) = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{M}(X) \quad (2.50)$$

Levando esta equação para (2.46)

$$\overline{M^2} = \frac{\int \sum_i^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{M}(X) e^{-\beta W(X)} dX}{\int e^{-\beta W(X)} dX} \quad (2.51)$$

Esta integração deve ser executada em duas etapas, segundo a equação (2.47). Primeiramente sobre toda a região esférica exceto a partícula i , e, depois, sobre a própria partícula.

Na primeira etapa (elemento de volume dx_i), o momento $\vec{\mu}_i$ deve ser tratado como uma constante pois depende somente dos deslocamentos x_i . O termo da equação (2.51) que corresponde a esse momento pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \frac{\int \vec{\mu}_i \cdot \vec{M}(X) e^{-\beta W(X)} dX}{\int e^{-\beta W(X)} dX} &= \frac{\int \vec{\mu}_i \cdot \left[\int \vec{M}(X) e^{-\beta W(X)} dx_i \right] dx_i}{\int e^{-\beta W(X)} dX} = \\ &= \int \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i^* p_i dx_i \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde

$$\vec{\mu}_i^* = \frac{\int \vec{M}(X) e^{-\beta W(X)} dx_i}{\int e^{-\beta W(X)} dx_i} \quad (2.53)$$

e

$$P_i = \frac{\int e^{-\beta W(X)} dx_i}{\int e^{-\beta W(X)} dx} \quad (2.54)$$

Inserindo (2.52) em (2.51) tem-se

$$\overline{M^2} = \sum_{i=1}^N \int \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i^* P_i dx_i \quad (2.55)$$

$\vec{\mu}^*$ representa o momento da região esférica polarizada por uma de suas moléculas cujo momento é $\vec{\mu}$. O valor real de $\vec{\mu}^*$ é pois determinado pela interação de curto alcance e independe da posição do dipolo $\vec{\mu}$, desde que sua distância da superfície seja suficientemente grande, de tal forma que permita que sua interação com o exterior seja tratada macroscopicamente.

O fato de todos os termos da equação (2.55) serem equivalentes significa que têm a mesma polarização média. Isso demonstra que uma região só contribui para $\vec{\mu}^*$ se o momento induzido nela não puder ser obtido tratando a partícula i como um dipolo pontual ou como uma esfera polarizada com momento $\vec{\mu}$. Assim, são, essencialmente, as forças de curto alcance e a forma não esférica das moléculas que fazem $\vec{\mu}^*$ diferente de $\vec{\mu}$.

Tem-se pois, que

$$\overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*} = \int \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_1^* P_1 dx_1 = \dots = \int \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_i^* P_i dx_i = \dots \quad (2.56)$$

logo, tendo em vista a equação (2.55)

$$\overline{M^2} = N \overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*} \quad (2.57)$$

Substituindo a equação (2.57) em (2.45) vem que

$$\epsilon - 1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{4\pi}{3kT} \frac{N}{V} \overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*} \quad (2.58)$$

A quantidade $\overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*}$ é a média sobre todos os possíveis valores de $\vec{\mu}$.

No modelo de Kirkwood a única variável é a direção do dipolo $\vec{\mu}$, que tem o mesmo valor em todas as direções. Assim

$$\overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*} = \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* \quad (2.59)$$

Outra hipótese desse modelo é que o deslocamento eletrônico é que fornece a contribuição principal à polarização. Então, considerando a constante dielétrica do meio igual a n^2 , e, usando a equação (2.59), a expressão (2.58) pode ser escrita como

$$\epsilon - n^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \frac{4\pi}{3kT} \frac{N}{V} \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* \quad (2.60)$$

Para se chegar a esta equação a partir das considerações anteriores, dois pontos devem ser alterados:

- i) na equação (2.41) o campo de cavidade \vec{G} deve ser substituído por \vec{G}' , campo dentro de uma cavidade esférica com constante dielétrica n^2 , dado por

$$\vec{G}' = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \vec{E}$$

- ii) ao se determinar (2.45) a partir de (2.44), a equação (2.2) deve ser substituída por

$$(\epsilon - n^2) \vec{E} = 4\pi \frac{\vec{M}}{V}$$

Agora é preciso determinar $\vec{\mu}^*$ que, como já foi dito, é o momento total da região que contém a molécula e seus vizinhos na qual a constante dielétrica local se desvia do valor da constante dielétrica macroscópica.

Supondo que é preciso considerar somente as forças de curto alcance entre os vizinhos mais próximos, $\vec{\mu}^*$ é o vetor soma do momento de dipolo da molécula central, numa direção fixada, e da média da soma dos momentos desses vizinhos, cujo número médio é z . Assim

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* = \mu^2 (1 + z \overline{\cos\gamma}) \quad (2.61)$$

onde $\overline{\cos\gamma}$, cujo valor depende de forças de repulsão, ligações químicas, etc, é a média do cosseno do ângulo entre as direções do momento de dipolo $\vec{\mu}$ e do momento médio dos seus vizinhos. Desde que essas direções são as únicas variáveis

$$\overline{\cos\gamma} = \frac{\int \cos\gamma e^{-\beta W} d\Omega_1 d\Omega_2}{\int e^{-\beta W} d\Omega_1 d\Omega_2} \quad (2.62)$$

onde W é o potencial da força média e do torque atuando sobre um par arbitrário de moléculas, isto é, a parte da energia de interação entre moléculas vizinhas que depende do ângulo entre seus dipolos, e $d\Omega_1$ e $d\Omega_2$ são elementos de superfície dos ângulos sólidos das direções dos dois dipolos.

Deve ser observado que se W for proporcional a uma potência par de $\cos\gamma$, $e^{-W/kT}$ é também uma função par de $\cos\gamma$ e $\overline{\cos\gamma}$ se anula, o que não acontece se W for uma função ímpar de $\cos\gamma$.

Isso significa que uma interação tendendo a direcionar dipolos, paralela ou anti-paralelamente, com a mesma probabilidade, não contribui para a determinação de $\vec{\mu}\vec{\mu}^*$.

A energia W não depende somente do ângulo entre os dipolos, mas também da direção do vetor que os une. Assim pode-se colocar

$$W = W_{\text{par}} + W_{\text{impar}}$$

onde a inversão da direção de um dos dipolos não altera W_{par} , mas muda o sinal de W_{impar} .

Considerando que

$$kT \gg |W_{\text{impar}}|$$

então

$$e^{-W/kT} \sim e^{-W_{\text{par}}/kT} \left[1 - \frac{W_{\text{impar}}}{kT} \right]$$

Como $\int \cos\gamma e^{-W_{\text{par}}/kT} d\Omega_1 d\Omega_2 = 0$ encontra-se

$$\overline{\cos\gamma} = \frac{\int \cos\gamma e^{-W_{\text{par}}/kT} W_{\text{impar}}/kT d\Omega_1 d\Omega_2}{\int e^{-W_{\text{par}}/kT} [1 - W_{\text{impar}}/kT] d\Omega_1 d\Omega_2}$$

chamando

$$W_0 = \frac{\int \cos\gamma e^{-W_{\text{par}}/kT} W_{\text{impar}} d\Omega_1 d\Omega_2}{\int e^{-W_{\text{par}}/kT} d\Omega_1 d\Omega_2}$$

e sabendo que

$$\int e^{-W_{\text{par}}/kT} W_{\text{imp}} d\Omega_1 d\Omega_2 = 0$$

então

$$\overline{\cos\gamma} \cong -\frac{W_0}{kT} \quad (2.63)$$

onde W_0 pode ser negativo ou positivo conforme a interação oriente os dipolos paralela ou antiparalelamente, respectivamente.

Substituindo a equação (2.61) em (2.60) tem-se finalmente

$$\epsilon - n^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \frac{4\pi}{3kT} N_0 (1 + z \overline{\cos\gamma}) \mu^2 \quad (2.64)$$

que é a expressão geral de Kirkwood.

No caso de moléculas esféricas $\vec{\mu}$ pode ser expresso pelo momento $\vec{\mu}_V$, no vácuo, através de

$$\vec{\mu}_V = \frac{3}{n^2 + 2} \vec{\mu} \quad (2.65)$$

onde $\vec{\mu}_V$ é o momento da molécula numa cavidade vazia num líquido de constante dielétrica n^2 .

A expressão (2.64) então torna-se

$$\epsilon - n^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2} \frac{4\pi}{3kT} N_0 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 (1 + z \overline{\cos\gamma}) \mu_V^2 \quad (2.66)$$

para moléculas esféricas.

Tendo em vista a relação (2.63), o termo $z \overline{\cos\gamma}$ tende a zero a temperaturas nas quais $kT \gg |W_0|$, recaindo a equação (2.66) na fórmula de Onsager (equação (2.34)).

PROPRIEDADES DINÂMICAS DE DIELÉTRICOS

Foi mencionado superficialmente, no capítulo anterior, como se comporta o deslocamento elétrico devido a campos periodicamente dependentes do tempo. Agora pretende-se apresentar, com um pouco mais de detalhes, o comportamento da polarização, da constante dielétrica, do índice de refração e do coeficiente de absorção em dielétricos submetidos também a campos com dependência arbitrária do tempo.

A maior dificuldade para se tratar o comportamento dinâmico deve-se, ao contrário do caso estático, à necessidade de se levar em conta as propriedades cinéticas das moléculas.

Serão considerados somente ^(20,21) dielétricos isotrópicos lineares, isto é, dielétricos para os quais vale o princípio de superposição. Isto quer dizer que a polarização causada por um campo $\vec{E}_1 + \vec{E}_2$ é um vetor soma das polarizações \vec{P}_1 e \vec{P}_2 criadas respectivamente pelos campos \vec{E}_1 e \vec{E}_2 . Quando os campos não são muito intensos a maior parte dos dielétricos é linear.

A denominação "aproximação linear" significa pois, desprezar os termos acima do de primeira ordem em \vec{E} . Os termos desprezados correspondem aos chamados efeitos de saturação.

O princípio de superposição permite determinar a polarização devida a um campo dependente do tempo com o auxílio de "funções-resposta", (Apêndice A), que mostram o comportamento de um

sistema quando o valor do campo externo se altera bruscamente. Se um campo é removido num instante t , o sistema, sob a influência do movimento térmico de suas partículas, (movimento Browniano), reverte ao seu arranjo aleatório inicial. Esse processo é denominado relaxação dielétrica.

Antes de se apresentar as equações de Debye referentes à relaxação dielétrica, será feita uma breve exposição sobre a teoria do movimento Browniano, que deu uma enorme contribuição para o conhecimento das propriedades dinâmicas de substâncias dielétricas.

Será mostrado ainda, neste capítulo, a dedução da constante dielétrica dependente da frequência em função da polarizabilidade.

3.1 - MOVIMENTO BROWNIANO

Não é propósito aqui desenvolver a teoria do movimento Browniano em toda a sua extensão pois isso implicaria num estudo aprofundado da mecânica estatística de sistemas em não equilíbrio. Este estudo exige um detalhamento dos fundamentos matemáticos necessários ao conhecimento dos processos aleatórios e suas distribuições de probabilidade, o que envolve complicados cálculos matemáticos.

Será apresentado, então, simplesmente um resumo do significado da teoria do movimento Browniano ^(22,23) para a determinação das propriedades macroscópicas da matéria e também a utilização desta teoria por Debye para expressar as variáveis dinâmicas em termos da função de auto-correlação.

O objetivo da mecânica estatística de não equilíbrio é estudar a evolução temporal dos observáveis de um sistema macroscópico através da dinâmica microscópica das partículas que o constituem.

É praticamente impossível, com os meios com que se dispõem atualmente, a obtenção de uma solução exata que descreva a dinâmica de um tal sistema, já que um sistema macroscópico típico envolve cerca de 10^{23} partículas por molécula-grama. Além do mais, suas equações de movimento são determinísticas, isto é, têm diferentes soluções para diferentes condições iniciais, o que torna imprescindível o conhecimento da posição e da velocidade de cada partícula no tempo $t = 0$.

Cálculos computacionais para sistemas com cerca de mil partículas mostram que suas trajetórias individuais são irrelevantes para a compreensão do comportamento macroscópico de um sistema. Elas são completamente erráticas e instáveis a qualquer mudança nas condições iniciais. Mas se forem analisadas suas propriedades de maneira mais global, considerando-as em grande número, será notado que elas são razoavelmente estáveis e independentes de condições iniciais precisas. Essas informações sugerem que os movimentos podem ser descritos em termos estatísticos.

Baseadas nessas considerações foram desenvolvidas duas grandes teorias. A teoria cinética dos gases, de Maxwell e Boltzmann, e a teoria do movimento Browniano.

A teoria de Maxwell-Boltzmann está, de certa forma, num nível intermediário entre uma análise puramente estocástica e um tratamento totalmente microscópico. Suas suposições sobre as funções distribuição descrevem as propriedades de um gás e não o movimento individual de cada molécula.

Por sua vez, a teoria do movimento Browniano descreve o comportamento de uma partícula pesada imersa num líquido denso, sujeita aos choques dos movimentos provocados pela agitação térmica das moléculas do líquido. São feitas suposições probabilísticas sobre as velocidades da partícula porque as interações desta com as moléculas do meio são supostas tão numerosas e rápidas que podem ser substituídas por eventos aleatórios de colisão.

Assim, a teoria clássica do movimento Browniano se baseia numa aproximação estocástica da equação de movimento da partícula. Considerando a partícula, com massa m e coordenadas \vec{r} e \vec{v} , bastante grande para que possa ser descrita por uma aproximação hidrodinâmica, onde o líquido é suposto contínuo, sua equação de movimento pode ser expressa pela equação de Langevin, na ausência de forças externas

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \xi \vec{v} + X(\vec{r}) \quad (3.1)$$

onde ξ é o seu coeficiente de fricção e $X(\vec{r})$ uma força flutuante (cujo valor médio é zero, por definição), que se origina de um processo estocástico, já que, de fato, o meio não é um contínuo pois é formado por moléculas que se chocam, de maneira discreta, com a partícula, acelerando-a e desacelerando-a constantemente.

O termo $-\xi \vec{v}$ tem o significado de uma força friccional que retarda o movimento da partícula devido à viscosidade do meio.

Pode-se dizer que, em primeira aproximação, a equação (3.1) descreve o movimento médio da partícula.

Com base nela é a conhecida equação cinética de Fokker-Planck que fornece a evolução temporal da densidade de probabili

dade da partícula Browniana. Esta equação pode ser considerada como uma generalização da equação de Liouville que, no equilíbrio estatístico, estabelece que

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial W}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial W}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0 \quad (3.2)$$

onde W é a densidade de probabilidade no espaço de fase a 2N di - mensões, N sendo o número de graus de liberdade do sistema e H a sua Hamiltoniana. As coordenadas q_i e os momenta p_i obedecem às relações de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{e} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{para } i=1, \dots, N$$

Devido à impossibilidade de se tratar sistemas com um número muito grande de variáveis, a equação de Liouville em geral é modificada reduzindo-se o número de graus de liberdade e adicio - nando termos que levam em conta os efeitos do movimento aleatório das moléculas Brownianas.

Assim, a equação de Fokker-Planck, levando em conta es - ses efeitos aleatórios, além de considerar uma força externa \vec{E} atuando sobre o sistema, pode ser expressa, no espaço configura - ção-velocidade, como

$$\frac{dW}{dt}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{m} \sum_i [W, H_i] = \frac{\xi}{m} \sum_i \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} (\vec{v}_i + \frac{kT}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i}) W$$

logo

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}W - \frac{1}{m} \text{grad}V \cdot \frac{\partial W}{\partial \vec{v}} = \frac{\xi}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\vec{v} + \frac{kT}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}}) W \quad (3.3)$$

onde $-\text{grad } V = \vec{E}$.

No caso uni-dimensional esta equação se torna

$$\frac{\partial W(x, v, t)}{\partial t} + v \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{1}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial W}{\partial v} = \frac{\xi}{m} \frac{\partial}{\partial v} (vW + \frac{kT}{m} \frac{\partial W}{\partial v}) \quad (3.4)$$

Se W independe da velocidade v , então fica

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} + v \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\xi}{m} W(x, t) \quad (3.5)$$

Deve ser notado que a bem conhecida equação de difusão da condução de calor, expressa por

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{kT}{\xi} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

onde kT/ξ é o coeficiente de difusão D dado pela relação de Einstein, não é um caso particular da equação de Fokker-Planck. Isso porque a equação de Fokker-Planck provém da equação de Langevin (equação (3.1)) acrescida de um campo externo, isto é, corresponde a uma equação diferencial estocástica de segunda ordem pois é mantido o termo inercial.

A equação de difusão é, de fato, um caso particular da equação de Smoluchowski ⁽²¹⁾ que, partindo também da equação de Langevin, mas desprezando o termo inercial, chegou à seguinte relação para a densidade de probabilidade W no espaço das configurações

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \frac{kT}{\xi} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial x} (EW(x, t)) \quad (3.7)$$

que, no caso de movimento Browniano livre ($\vec{E}=0$), reduz-se à equa

ção (3.6).

3.2 - EQUAÇÕES DE DEBYE

Estudando os processos de relaxação dielétrica, isto é, lidando somente com a polarização orientacional, Debye⁽²⁾ calculou um tempo de relaxação para o caso de soluções dipolares diluídas em líquidos não-polares.

Desprezando interações entre os dipolos das moléculas polares, ele considerou que estas se comportam, em média, da mesma maneira, sendo então suficiente estudar o comportamento de uma única molécula. Tratou-a como uma esfera com um dipolo no seu centro, sujeita a um campo elétrico dependente do tempo numa direção fixada.

Usando a teoria do movimento Browniano rotacional, levou em conta os torques provocados pelo movimento térmico das vizinhanças sobre as moléculas polares, desprezando seus efeitos inerciais.

O tempo de relaxação é definido como o tempo necessário para os momentos elétricos voltarem à distribuição original depois de removido o campo externo. Para calculá-lo precisa-se conhecer a função distribuição dos momentos, quando o sistema está sob a influência de um campo dependente do tempo. Neste caso não se pode usar a função conhecida de Maxwell-Boltzmann, já que esta só serve para um sistema em equilíbrio estatístico.

Considerando o caso em que o eixo do dipolo da molécula polar roda livremente no espaço tri-dimensional e tomando, no material dielétrico, uma esfera com centro na origem das coordenadas, Debye definiu $\omega\tau$ como o número de moléculas polares cujo ei

o dipolar aponta no elemento de ângulo sólido $d\Omega$. No entanto, esta quantidade $Wd\Omega$ não permanece constante, já que as moléculas estão continuamente se reorientando devido ao movimento Browniano e à variação do campo.

A três dimensões a orientação do eixo do dipolo é especificada pelos dois ângulos polares θ e ϕ , variando de zero a π e zero a 2π , respectivamente. Daí $d\Omega = \text{sen}\theta d\theta d\phi$.

Supondo que um campo elétrico externo \vec{E} , dependente do tempo mas constante em direção, faz um ângulo θ com a direção do momento $\vec{\mu}$ do dipolo, pode-se tomar como eixo polar a linha que passa pela origem na direção do campo, tal que a função distribuição para os momentos elétricos dependerá somente de θ e t , ficando $d\Omega = 2\pi \text{sen}\theta d\theta$.

Num intervalo de tempo δt , no qual as direções do dipolo se movem somente em quantidades infinitesimais, o número de moléculas cujos momentos têm as direções em $d\Omega$ é

$$d\Omega \frac{\partial W}{\partial t} \delta t = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (3.8)$$

onde Δ_1 é a contribuição devida às rotações provocadas pelo campo externo \vec{E} e Δ_2 é a devida às rotações produzidas pelo movimento Browniano.

A agitação térmica da vizinhança produz torques sobre as moléculas polares provocando um movimento Browniano rotacional. Isso dá origem a uma corrente de moléculas polares $-D\partial W/\partial\theta$ na direção de θ crescente, sendo D uma constante identificada por Debye como o coeficiente de difusão estabelecido por Einstein.

A contribuição devida ao campo externo \vec{E} caracteriza-se pelo torque \vec{N} sobre o momento dipolar $\vec{\mu}$, igual a $\vec{N} = -\vec{\mu} \times \vec{E}$,

que tende a virá-lo na direção do campo. O sinal negativo demonstra que o torque atua em oposição à direção do θ crescente. Se o torque for constante a molécula roda com uma velocidade angular proporcional a ele, isto é, $N = \xi \dot{\theta}$, que é a força friccional que resiste ao crescimento de θ . Aplicar esta equação ao caso de um torque não constante significa considerar desprezíveis os efeitos de aceleração.

Assim, a equação de movimento de uma molécula polar com momento de inércia I , resultante da aplicação de um campo \vec{E} e de um torque friccional é

$$I\ddot{\theta} = -\mu E \text{sen}\theta - \xi \dot{\theta} \quad (3.9)$$

Desprezando-se o termo inercial tem-se

$$\dot{\theta} = -\frac{\mu E \text{sen}\theta}{\xi}$$

Esta equação leva a uma outra corrente $W\dot{\theta}$ igual a $-W\mu E \text{sen}\theta/\xi$. Assim obtém-se a corrente total de moléculas polares no ângulo θ igual a

$$\dot{J}(\theta, t) = - \left[D \frac{\partial W}{\partial \theta} + \frac{\mu E \text{sen}\theta}{\xi} W \right] \hat{\theta} \quad (3.10)$$

Pode ser, agora, calculada uma equação diferencial para W . O crescimento do número de partículas com eixo polar em $(\theta, \theta+d\theta)$, num curto intervalo de tempo δt , é $(\partial W/\partial t)\delta t d\Omega$. Da equação (3.10) vê-se que o número dessas partículas cresce em θ , num tempo δt , de

$$\dot{J}(\theta, t) = - \left[D \frac{\partial W}{\partial \theta} + \frac{\mu E \text{sen}\theta}{\xi} W \right] \delta t \hat{\theta}$$

No entanto, partículas com eixo polar no intervalo $(\theta, \theta+d\theta)$ deixam o ângulo sólido, e este número, durante o intervalo de tempo δt , é calculado em $\theta+d\theta$.

Tendo em vista a equação de continuidade

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$$

segue-se que o crescimento líquido no número de partículas cujos eixos estão entre $(\theta, \theta+d\theta)$ é

$$\frac{\partial W}{\partial t} \delta t d\Omega = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\theta, t) \delta t d\Omega$$

Como se está num espaço tri-dimensional, vem que

$$\frac{\partial W}{\partial t} \delta t d\Omega = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta J(\theta, t)) \delta t d\Omega \quad (3.11)$$

logo, substituindo (3.10) em (3.11), chega-se a

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\mu E \sin^2\theta}{\xi} W + D \sin\theta \frac{\partial W}{\partial \theta} \right] \quad (3.12)$$

Comparando a equação (3.8) com a (3.12) podem ser explicitadas as contribuições Δ_1 e Δ_2 como

$$\Delta_1 = 2\pi \frac{\mu E}{\xi} \frac{\partial}{\partial \theta} [\sin^2\theta W] d\theta \delta t$$

e

$$\Delta_2 = 2\pi D \sin\theta \left[\cot\theta \frac{\partial W}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} \right] d\theta \delta t$$

A determinação da constante D é feita considerando o cam

po \vec{E} independente do tempo. Assim a quantidade W para um conjunto de moléculas polares é a distribuição conhecida de Maxwell-Boltzmann

$$W = \text{const.} \exp \left[-\frac{I\dot{\theta}^2}{2kT} + \frac{\mu E \cos \theta}{kT} \right] \quad (3.13)$$

onde $I\dot{\theta}^2/2$ é a energia cinética e $-\mu E \cos \theta$, a energia potencial.

Logo, tem-se um estado estacionário tal que $\partial W/\partial t$ se anula. Daí, de (3.12),

$$\frac{\mu E \sin^2 \theta}{\xi} W + D \sin \theta \frac{\partial W}{\partial \theta} = \text{constante} \quad (3.14)$$

Substituindo (3.13) em (3.14) encontra-se que

$$D = \frac{kT}{\xi}$$

Então a equação (3.12) toma a forma

$$\xi \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(kT \frac{\partial W}{\partial \theta} + \mu E \sin \theta W \right) \right] \quad (3.15)$$

Esta é a chamada equação de difusão tri-dimensional de Debye, sendo kT/ξ o coeficiente de difusão.

A equação correspondente no caso bi-dimensional é

$$\xi \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\mu E \sin \theta W + kT \frac{\partial W}{\partial \theta} \right)$$

Para resolve-las impõem-se as condições de normalização

$$\int_0^\pi W(\theta, t) \sin \theta \, d\theta = \frac{1}{2\pi} \quad (3.16)$$

e

$$\int_0^{2\pi} W(\theta, t) d\theta = 1$$

para sistemas tri e bi-dimensionais, respectivamente.

$W(\theta, t)$ pode ser chamada também de densidade de probabilidade, pois dá a probabilidade de se encontrar uma molécula com o eixo do dipolo na direção do ângulo sólido $d\Omega$.

A determinação do tempo de relaxação foi feita resolvendo a equação (3.15) no caso de um campo elétrico periódico, isto é,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.17)$$

com $\mu E_0 \ll kT$.

Assim o momento elétrico do dipolo fica proporcional ao campo numa aproximação linear expandindo W em potências de E_0 , restringindo-se somente aos dois primeiros termos.

A solução tentativa de Debye para a equação (3.15) é

$$W = A \left(1 + B \frac{\mu E_0}{kT} e^{-i\omega t} \cos\theta \right)$$

A substituição desta equação em (3.15) leva a

$$B = \frac{2kT}{2kT - i\omega\zeta}$$

E da condição de normalização (equação (3.16))

$$A = \frac{1}{4\pi}$$

Assim, a solução da equação (3.15) é

$$W = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{2\mu E_0 e^{-i\omega t} \cos\theta}{2kT - i\omega\xi} \right\} \quad (3.18)$$

Para $w = 0$ esta equação recai na expressão de Maxwell - Boltzmann (equação (3.13)) na aproximação linear, com $E = E_0$ e o termo em $\dot{\theta}^2$ ignorado, já que W não depende de $\dot{\theta}$.

Para determinar o tempo de relaxação supõe-se que um campo constante E_0 atua sobre um sistema durante um longo tempo, tal que o momento de dipolo atinja um valor estacionário. No tempo $t = 0$ remove-se o campo, e o sistema, sob a influência do movimento térmico da vizinhança, tende a voltar ao arranjo aleatório inicial.

Este processo, chamado, como já foi dito, de relaxação dielétrica, foi estudado por Debye da seguinte forma: quando o campo está atuando ($t < 0$) a solução no estado estacionário é

$$W = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\mu E_0 \cos\theta}{kT} \right\} \quad (3.19)$$

Quando o campo é removido, ($t > 0$), a equação (3.15) torna-se

$$\xi \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin\theta \left(kT \frac{\partial W}{\partial \theta} \right) \right\} \quad (3.20)$$

cuja solução tentativa é

$$W = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\mu E_0 f(t)}{kT} \cos\theta \right\} \quad (3.21)$$

Substituindo (3.21) em (3.20), vê-se que

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{2kT}{\xi} f(t)$$

logo

$$f(t) = e^{-(2kT/\xi)t}$$

e a equação (3.21) torna-se

$$W = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{\mu E_0}{kT} e^{-(2kT/\xi)t} \cos\theta \right) \quad (3.22)$$

Para $t = 0$ recai na equação de Maxwell-Boltzmann. Para $t = \infty$ reduz-se a uma constante. A segunda parte de W é reduzida de $1/e$ de seu valor inicial depois de um tempo $\xi/2kT$ segundos. Assim, no caso tri-dimensional, é definido o tempo de relaxação τ_D pela equação

$$\tau_D = \frac{\xi}{2kT} \quad (3.23a)$$

que, a duas dimensões é

$$\tau_D = \frac{\xi}{kT} \quad (3.23b)$$

A equação (3.18) pode ser expressa em função de τ_D como

$$W = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{E_0 e^{-i\omega t} \cos\theta}{kT(1-i\omega\tau_D)} \right) \quad (3.24)$$

A polarização induzida é definida como o momento de dipolo induzido por unidade de volume. Para calcular somente a polarização orientacional supõe-se um campo elétrico periódico E numa direção fixada atuando sobre moléculas polares de um dielétrico, cada uma com um momento de dipolo $\vec{\mu}$ fazendo um ângulo θ com a direção do campo.

Por simetria, a soma das componentes $\text{sen}\theta$ do momento de dipolo, perpendiculares à direção do campo, cancela-se, ficando a polarização $P(t)$ como a soma das componentes $\text{cos}\theta$. Assim, somando sobre todo o espaço, a polarização pode ser expressa como

$$P(t) = N_0 \mu \int_{\Omega} W(\theta, t) \text{cos}\theta d\Omega \quad (3.25)$$

ou

$$P(t) = N_0 \mu \langle \text{cos}\theta \rangle$$

Usando a relação (3.16) vem que

$$P(t) = 2\pi N_0 \mu \int_0^{\pi} W(\theta, t) \text{sen}\theta \text{cos}\theta d\theta \quad (3.26)$$

onde N_0 é o número de partículas por unidade de volume.

Como o campo é $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ a polarização $\vec{P}(t)$ é igual a $\vec{P}(\omega) e^{-i\omega t}$. Substituindo (3.24) em (3.26) encontra-se

$$P(\omega) e^{-i\omega t} = \frac{N_0 \mu}{2} \left\{ 1 + \frac{E_0 e^{-i\omega t} \text{cos}\theta}{kT(1-i\omega\tau_D)} \right\} \text{sen}\theta \text{cos}\theta d\theta$$

logo

$$P(\omega) = \frac{N_0 \mu^2}{3kT} E_0 \frac{1}{1-i\omega\tau_D} \quad (3.27)$$

e

$$P(0) = \frac{N_0 \mu^2}{3kT} E_0 \quad (3.28)$$

3.2.1 - CONSTANTE DIELÉTRICA COMPLEXA

A introdução da constante dielétrica complexa em função

do tempo de relaxação pode ser feita através da utilização das funções-resposta apresentadas no Apêndice A.

Expressando o campo como $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos wt$ e usando uma notação escalar, já que sua direção não muda, o deslocamento elétrico pode ser escrito, com o auxílio da equação (A.14), como

$$D(t) = \epsilon_0 E_0 \int_0^t \cos wt' f_D(t-t') dt'$$

$$D(t) = \epsilon_0 E_0 \int_0^t \cos w(t-t') f_D(t') dt'$$

Desde que, para processos estacionários, isto é, para t muito grande, a integral $\int_t^\infty \cos wt' f_D(t') dt'$ é desprezível, então a equação acima pode ser substituída por

$$\begin{aligned} D(t) &= \epsilon_0 E_0 \int_0^\infty \cos w(t-t') f_D(t') dt' \\ &= \epsilon_0 E_0 \left[\cos wt \int_0^\infty \cos wt' f_D(t') dt' + \text{sen } wt \int_0^\infty \text{sen } wt' f_D(t') dt' \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Definindo

$$\epsilon'(w) = \epsilon_0 \int_0^\infty \cos wt' f_D(t') dt' \quad (3.30)$$

$$\epsilon''(w) = \epsilon_0 \int_0^\infty \text{sen } wt' f_D(t') dt' \quad (3.31)$$

a equação (3.29) reduz-se a

$$D(t) = \epsilon'(w) E_0 \cos wt + \epsilon''(w) E_0 \text{sen } wt \quad (3.32)$$

que é equivalente à equação (2.4) se

$$D_0 = E_0 \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad \text{e} \quad \text{tg}\phi = \epsilon''/\epsilon'$$

o que demonstra que também o deslocamento dielétrico é harmônico com a mesma frequência ω mas com uma diferença de fase ϕ .

Vê-se que as equações (2.4) e (3.32) podem ser escritas através de uma notação complexa, com o campo elétrico representado por

$$\hat{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t} = E_0 (\cos \omega t - i \sin \omega t) \quad (3.33)$$

o que equivale a adicionar uma parte imaginária à equação (2.3), escrevendo a dependência no tempo como um fator exponencial.

Assim, pelo princípio de superposição, um campo elétrico complexo leva a um deslocamento elétrico também complexo que pode ser escrito como

$$\hat{D}(t) = D_0 e^{-i(\omega t - \phi)} \quad (3.34)$$

A relação entre $\hat{D}(t)$ e $\hat{E}(t)$ pode ser expressa pela mesma fórmula da relação estática, introduzindo uma constante dielétrica dependente da frequência, mas complexa, $\epsilon(\omega)$

$$\hat{D}(t) = \epsilon(\omega) \hat{E}(t) \quad (3.35)$$

Substituindo (3.33) em (3.35) e igualando sua parte real com a equação (3.32), chega-se a

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.36)$$

Para frequência zero a equação (3.35) reduz-se à relação estática $D = \epsilon_0 E_0$ e a parte real da constante dielétrica complexa passa a ser igual a ϵ_0 , isto é, $\epsilon'(0) = \epsilon_0$, como foi explicitado no item 2 do Capítulo 2.

Se as equações (3.30) e (3.31) são substituídas na equação (3.36), encontra-se

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_0 \left\{ \int_0^{\infty} \cos \omega t' f_D(t') dt' + i \int_0^{\infty} \text{sen } \omega t' f_D(t') dt' \right\} \\ &= \epsilon_0 \int_0^{\infty} e^{i\omega t'} f_D(t') dt' \\ \epsilon(\omega) &= \epsilon_0 L_{-i\omega}[f_D] \end{aligned} \tag{3.37}$$

onde $L_{-i\omega}$ é a transformada de Laplace para a variável $-i\omega$.

Esta equação pode ser usada para se obter relações entre $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$, as chamadas relações de Kronig-Kramers. Porém para isso se deve generalizar a dependência de $\epsilon'(\omega)$, para incluir frequências complexas.

Na equação (3.37) a constante dielétrica complexa é escrita em termos da função resposta-pulso do deslocamento dielétrico f_D , mas pode ser também expressa em função de f_p , da polarização, substituindo-se (A.17) em (3.37) e usando (2.1). Assim, como a transformada da função delta é igual à unidade, tem-se

$$\epsilon(\omega) = 1 + (\epsilon_0 - 1) L_{-i\omega}[f_p] \tag{3.38}$$

Considerando que a polarização induzida segue o campo elétrico sem nenhum retardo, f_p é dada pela equação (A.25), que, substituída pela equação (3.36), leva a

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) L_{-i\omega} [f_P^{OR}] \quad (3.39)$$

ϵ_{∞} é a constante dielétrica da polarização induzida, já que, a frequências infinitas, a transformada de Laplace na equação acima se anula e $\epsilon(\omega)$ se torna igual a ϵ_{∞} .

Como já foi dito, devido aos processos moleculares que dão origem à polarização, a curva da constante dielétrica complexa em função da frequência é diferente para a polarização orientacional e a polarização induzida, na região de dispersão (frequências óticas).

As vibrações intramoleculares correspondentes à polarização induzida têm níveis discretos de energia, mesmo no estado condensado, o que não acontece com os movimentos rotacionais das moléculas devido às várias interações. Isso faz com que com a polarização induzida apareçam picos de absorção mais pronunciados, enquanto que os correspondentes à polarização orientacional são mais largos.

Esta diferença entre o comportamento dinâmico das duas espécies de polarização está ligada aos dois tipos de processo, isto é, a orientacional ligada ao processo de relaxação e a induzida, ao processo ressonante.

Supondo-se que há uma polarização orientacional na ausência de um campo elétrico, devido à existência de um campo anterior, seu decaimento independe da história do dielétrico, dependendo somente da polarização orientacional naquele instante, a cujo valor é proporcional. Sendo a constante de proporcionalidade igual a $1/\tau_D$, que tem dimensão de tempo recíproco, obtém-se a equação diferencial para a polarização orientacional na ausência de um campo elétrico

$$\dot{\vec{P}}_{\text{or}}(t) = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}_{\text{or}}(t)$$

com

$$\vec{P}_{\text{or}}(t) = \vec{P}_{\text{or}}(0) e^{-t/\tau_D}$$

Neste caso a função resposta-degrau é

$$F_p^{\text{or}}(t) = e^{-t/\tau_D}$$

Da equação (A.15) vem que a função resposta-pulso é dada por

$$f_p^{\text{or}}(t) = -\frac{dF_p^{\text{or}}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_D} e^{-t/\tau_D} \quad (3.40)$$

Substituindo a equação (3.40) em (3.39) encontra-se para a constante dielétrica complexa

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau_D} L_{-i\omega} e^{-t/\tau_D}$$

donde

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D} \quad (3.41)$$

Separando as partes real e imaginária desta equação, de acordo com a equação (3.36), vem que

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (3.42a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \omega \tau_D \quad (3.42b)$$

Estas são as chamadas equações de Debye ⁽²⁾ que descrevem as propriedades de uma substância dielétrica sob a influência

de campos alternados, com a suposição de um decaimento exponencial no tempo.

Deve ser notado que $\epsilon'(w)$ e $\epsilon''(w)$ dependem não só da frequência, cuja dependência é explícita, mas também da temperatura T . Esta aparece implicitamente através de $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ e τ_D , que normalmente dependem de T . Também podem depender de outros parâmetros, como, por exemplo, da pressão.

Ainda que as equações de Debye dêem uma descrição adequada do comportamento da polarização orientacional para um grande número de sistemas condensados, há sérios desvios em muitos outros sistemas. Por exemplo, na região de altas frequências, ($w\tau_D \gg 1$), sua teoria leva a um coeficiente de absorção por unidade de comprimento independente da frequência, o que não corresponde aos resultados experimentais. Isso implica que, para tempos muito curtos ($t \ll \tau_D$), o decaimento espontâneo da polarização não pode ser exponencial no tempo. A explicação é que um decaimento exponencial só pode se originar numa média sobre muitas colisões da molécula polar com o movimento térmico das moléculas do meio. Daí a necessidade de se tratar a teoria do movimento Browniano rotacional de uma molécula polar com maiores detalhes.

Outra discrepância é o aparecimento de mais de um máximo em ϵ'' como função da frequência, ou de um pico mais largo nesta curva do que o descrito pela equação (3.42).

Para se levar em conta esses fenômenos foram introduzidas algumas suposições sobre o decaimento da polarização orientacional, isto é, como se cada uma de suas diferentes partes decaísse com tempos de relaxação diferentes, o que deu origem a várias aproximações para a distribuição dos tempos de relaxação ⁽²⁰⁾.

Essas dificuldades da teoria de Debye provêm das suas

três principais aproximações básicas, que, lembrando, são:

- considerar as moléculas polares como esféricas;
- desprezar os efeitos de inércia, o que implica em considerar desprezível o efeito da aceleração;
- desprezar a interação dipolo-dipolo entre as moléculas.

A inclusão dos efeitos inerciais no estudo do movimento Browniano rotacional de moléculas polares com formas arbitrárias foi feita por vários autores ^(5,6,24) usando diferentes métodos de cálculo. Porém a comparação com resultados experimentais se torna difícil devido à pouca informação existente sobre medidas dessas variáveis dinâmicas em substâncias polares. O trabalho de Rocard ⁽²⁴⁾, apesar de não reproduzir bem a experiência, consegue, pelo menos, eliminar o "plateau de Debye" na curva do coeficiente de absorção por unidade de comprimento para o clorofórmio, medido por Goulon et al. ⁽²⁵⁾ e Gerschel et al. ⁽¹⁷⁾.

Quanto à interação dipolo-dipolo o problema é mais complicado, já que não há um tratamento específico adequado para descrevê-la de forma realística. No caso de gases e líquidos diluídos em meios não-polares, as interações intermoleculares podem, de fato, ser desprezadas, o que não ocorre em líquidos polares puros e sólidos polares, nos quais, sem dúvida, as moléculas polares são influenciadas por sua vizinhança polar.

Teorias que levam em conta essas interações ^(4, 7, 10, 26) têm sido feitas ao longo do tempo, ainda que diferindo no modo de representar a polarização induzida. Kirkwood, baseado na teoria de Onsager, conseguiu determinar um valor para a constante dielétrica estática da água bem próximo do valor medido, ao considerar interações de curto alcance, como já foi detalhado no item 2 do

segundo capítulo.

A relação entre o decaimento macroscópico da polarização num material dielétrico, com o decaimento microscópico, definido em termos dos movimentos moleculares, foi estudada a partir de vários métodos. Cole ⁽²⁶⁾ baseou-se na concepção do campo local de Onsager, enquanto outros autores ^(7, 10) utilizaram a teoria estatística de não equilíbrio combinada com as teorias de Kirkwood e Debye.

3.2.2 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E ÍNDICE DE REFRAÇÃO

As relações entre as constantes óticas e a constante dielétrica, isto é, entre esta e o coeficiente de absorção e o índice de refração, podem ser determinadas partindo da solução de onda plana da equação

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.43)$$

que vem das equações de Maxwell para um meio isotrópico. Supõe-se uma solução que representa uma onda penetrando num dielétrico na direção x , igual a

$$\vec{E} = \vec{A} e^{i\omega(t - \frac{v(\omega)}{c} x)} \quad (3.44)$$

onde \vec{A} é um vetor real e constante perpendicular à direção de x e $v(\omega)$ é definido como o índice de refração complexo que pode ser escrito como

$$v(\omega) = n(\omega) + i K(\omega) \quad (3.45)$$

sendo $n(\omega)$ o índice de refração da onda plana.

Fazendo

$$\frac{\omega}{c} v(\omega) = k = k' + ik'' \quad (3.46)$$

tal que

$$k' = \frac{\omega}{c} n(\omega) \quad (3.47)$$

$$k'' = \frac{\omega}{c} K(\omega) \quad (3.48)$$

vem que

$$\vec{E} = \vec{A} e^{-k''x} e^{i\omega(t - \frac{n(\omega)}{c} x)} \quad (3.49)$$

A densidade de energia é proporcional a E^2 , isto é, a $A^2 e^{-2k''x}/(16\pi)$. A intensidade da radiação decresce de um fator $1/e$ na distância $1/2k''$. O coeficiente de absorção é definido como $2k''$ e é normalmente designado como $\alpha(\omega)$, sendo expresso em neper.cm^{-1} , que é a recíproca do número de centímetros para o qual a intensidade decai de um fator $1/e$.

O fato do índice de refração depender da frequência dá origem ao fenômeno chamado dispersão. A relação da constante dielétrica complexa com a dispersão pode ser encontrada substituindo (3.36) e (3.44) em (3.43). Assim

$$\epsilon(\omega) = [v(\omega)]^2 \quad (3.50)$$

ou, de (3.45),

$$n(\omega) = \text{Re} [\epsilon(\omega)]^{1/2} \quad (3.51)$$

Se se faz

$$\epsilon'(\omega) = |\epsilon(\omega)| \cos\delta \quad \text{e} \quad \epsilon''(\omega) = |\epsilon(\omega)| \sin\delta \quad (3.52)$$

tal que

$$\varepsilon(w) = |\varepsilon(w)| [\cos\delta + i \operatorname{sen}\delta] = |\varepsilon(w)| e^{i\delta} \quad (3.53)$$

então

$$[\varepsilon(w)]^{1/2} = |\varepsilon(w)|^{1/2} e^{-i\delta/2} \quad (-\pi < \delta < \pi) \quad (3.54)$$

Assim, de (3.52), deduz-se que

$$\cos(\delta/2) = \left[\frac{\varepsilon'(w) + |\varepsilon(w)|}{2|\varepsilon(w)|} \right]^{1/2}$$

logo, de (3.51) e (3.54)

$$n(w) = \left[\frac{|\varepsilon(w)| + \varepsilon'(w)}{2} \right]^{1/2} \quad (3.55)$$

que expressa a dispersão num dielétrico em função de $\varepsilon(w)$.

O coeficiente de absorção $a(w)$ pode ser determinado da seguinte maneira: usando a equação (3.46) na (3.50), vem que

$$\varepsilon'(w) = \frac{c^2}{w^2} (k'^2 - k''^2) \quad (3.56a)$$

$$\varepsilon''(w) = 2 \frac{c^2}{w^2} k' k'' \quad (3.56b)$$

e

$$|\varepsilon(w)| = \frac{c^2}{w^2} (k'^2 + k''^2) \quad (3.57)$$

$$|\varepsilon(w)| - \varepsilon'(w) = 2 \frac{c^2}{w^2} k''^2 \quad (3.58)$$

Já que $a(w) = 2k''$, então

$$a(w) = 2^{1/2} \frac{w}{c} \left[|\varepsilon(w)| - \varepsilon'(w) \right]^{1/2} \quad (3.59)$$

Como k' e k'' são sempre positivos ou nulos, a parte

imaginária da constante dielétrica, $\epsilon''(\omega)$, é sempre positiva ou nula. Deve ser lembrado que $\epsilon''(\omega)$ é o chamado fator de perda.

3.3 - COMPORTAMENTO DA FUNÇÃO DIELÉTRICA

Neste item será reproduzida, de maneira sucinta, a dedução da expressão da constante dielétrica dependente da frequência apresentada por Nee e Zwanzig ⁽¹⁶⁾, que será utilizada daqui em diante.

Considerando o modelo simplificado de Onsager, supõe-se que uma cavidade cheia de um material dielétrico de constante dielétrica ϵ_∞ , contém uma partícula com um momento de dipolo permanente $\vec{\mu}$. As vizinhanças da cavidade têm uma constante dielétrica $\epsilon(\omega)$ e um campo elétrico $\vec{E}(t)$ é gerado longe da cavidade.

O campo dentro da cavidade devido ao campo $\vec{E}(t)$ é igual a (ver equação (2.19))

$$\vec{G}(\omega) = \frac{3\epsilon(\omega)}{2\epsilon(\omega) + \epsilon_\infty} \vec{E}(\omega) \quad (3.60)$$

onde \vec{E} é o campo macroscópico que atua sobre a partícula.

Usando as relações da teoria eletromagnética elementar

$$\vec{P}(\omega) = \frac{N}{V} \vec{\mu}(\omega) \quad (3.61)$$

$$\vec{\mu}(\omega) = \alpha(\omega) \vec{E}_L(\omega) \quad (3.62)$$

$$4\pi\vec{P}(\omega) = (\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty) \vec{E}(\omega) \quad (3.63)$$

e considerando-se que o campo local \vec{E}_L é o próprio campo de cavi

dade \vec{G} , já que o campo de reação não dá contribuição rotacional ao movimento do dipolo, chega-se a

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty})(2\epsilon(\omega) + \epsilon_{\infty})}{3\epsilon(\omega)} = 4\pi \frac{N}{V} \alpha(\omega) \quad (3.64)$$

Esta expressão relaciona uma quantidade macroscópica, como a constante dielétrica $\epsilon(\omega)$, com a polarizabilidade $\alpha(\omega)$, que é uma grandeza molecular (microscópica).

Esta equação é válida no caso tri-dimensional.

Para sistemas bi-dimensionais, o raciocínio é o mesmo, sendo alterados somente o valor de β , que passa a ser $1/2kT$ e o campo de cavidade, que se torna

$$\vec{G}(\omega) = \frac{2\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega) + \epsilon_{\infty}} \vec{E}(\omega)$$

Assim, a duas dimensões, a expressão (3.64) se torna

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty})(\epsilon(\omega) + \epsilon_{\infty})}{2\epsilon(\omega)} = 2\pi \frac{N}{A} \alpha(\omega) \quad (3.65)$$

onde N/A é o número de moléculas por unidade de área.

DETERMINAÇÃO DE $\epsilon(\omega)$

Ampliando-se a teoria de Onsager-Kirkwood para o cálculo da função dielétrica dinâmica de líquidos polares, a partir da generalização do trabalho de Lobo et al. ⁽¹⁵⁾, admitem-se que os dipolos elétricos das moléculas que constituem o líquido estão em movimento Browniano de rotação e sujeitos à influência de campos locais. São levadas em conta, além das interações dipolares de longo alcance, as interações de curto alcance descritas pelo fator de Kirkwood, que, no artigo referido acima, foi considerado simplesmente de uma maneira estatística.

Assim a constante dielétrica dependente da frequência, para um sistema de dipolos, pode ser expressa, no caso tri-dimensional, para longos comprimentos de onda ^(15,16), pela equação (3.64), que é

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty})(2\epsilon(\omega) + \epsilon_{\infty})}{3\epsilon(\omega)} = 4\pi \frac{N}{V} \alpha(\omega) \quad (4.1)$$

O objetivo deste trabalho é calcular a polarizabilidade $\alpha(\omega)$, que é essencialmente a resposta linear do sistema a um campo externo alternado. Isso será feito obtendo-se as médias dinâmicas para um sistema dipolar, através das equações de Langevin e Fokker-Planck.

O modelo aqui proposto consta de uma molécula com momento de dipolo elétrico por unidade de comprimento igual a $\vec{\mu}$ e momento de inércia por unidade de comprimento igual a I_1 , submetida a colisões Brownianas com as moléculas vizinhas, com as quais interage, também, através de forças dependentes do ângulo formado entre as direções dos momentos dos dipolos.

A vizinhança é simulada por uma molécula com momento de dipolo efetivo $\vec{\mu}^*$, momento de inércia I_2 , e submetida a uma viscosidade rotacional ξ_2 . Esta molécula, denominada molécula 2, interage com a molécula de referência, designada como molécula 1, através do potencial dependente do ângulo.

Este modelo é semelhante ao usado por Nora Hill ⁽²⁷⁾, no seu estudo da segunda região de dispersão das moléculas polares, onde ela considera a molécula confinada a uma gaiola formada pelas moléculas vizinhas com as quais interage mecanicamente. Esta molécula executa oscilações rotacionais num poço de potencial que, por sua vez, sofre um movimento Browniano rotacional. Calderwood e Coffey ⁽²⁸⁾ usaram o modelo de Hill, para, num caso bi-dimensional, estabelecerem uma ligação analítica entre o pico de absorção de Debye, na região de micro-onda, e o pico de absorção ressonante, na região do infra-vermelho, sem considerar interações dipolares de longo alcance, e supondo que a molécula gira sem qualquer fricção.

Apesar de sua simplicidade, o modelo empregado neste trabalho leva à equação de Fokker-Planck com muitas variáveis e com o agravante de que as quantidades a serem calculadas são funções trigonométricas dessas variáveis.

A impossibilidade de se resolver as equações, fez com que se usasse uma aproximação que fornece soluções exatas somente nos

limites de altas e baixas frequências.

A suposição básica do método é o desacoplamento dos termos dependentes das velocidades, dos termos que dependem dos ângulos. Esse procedimento só é válido porque as velocidades alcançam o equilíbrio térmico muito mais rapidamente do que o movimento espacial que é controlado pelos coeficientes de difusão.

A obtenção das médias dinâmicas das funções trigonométricas das variáveis envolvidas no problema, é apresentada em seguida, para os casos bi e tri-dimensionais, sendo que a extensão para este último não envolve nenhuma dificuldade conceitual adicional.

4.1 - SISTEMAS BI-DIMENSIONAIS

No caso bi-dimensional, onde os dipolos são formados por linhas de densidade de carga positiva-negativa, a molécula 2 interage com a molécula de referência através de um potencial harmônico, com a forma

$$V(\theta_1 - \theta_2) = -K \cos(\theta_1 - \theta_2) \quad (4.2)$$

onde K é a intensidade da força de interação, θ_1 é o ângulo entre a direção do momento de dipolo $\vec{\mu}$ da molécula 1 em relação a um eixo de referência, que, em geral, é a direção do campo aplicado, e θ_2 é o ângulo referente à orientação residual da vizinhança em relação ao mesmo eixo, isto é, o ângulo entre a direção do momento de dipolo efetivo $\vec{\mu}^*$ e a direção do campo.

O problema consiste em calcular $\alpha(\omega)$ para substituí-la

na expressão da função dielétrica dependente da frequência, cuja forma, a duas dimensões, é dada pela equação (3.65), isto é,

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty)(\epsilon(\omega) + \epsilon_\infty)}{2\epsilon(\omega)} = 2\pi \frac{N}{A} \alpha(\omega) \quad (4.3)$$

A resposta linear de θ_1 e θ_2 a um campo externo alternado, atuando sobre θ_1 , pode ser relacionada com a função correlação dinâmica em equilíbrio pelo teorema de flutuação-dissipação de Kubo⁽⁹⁾ sendo expressa como

$$\alpha(\omega) = \frac{L[\phi(t)]}{E(\omega)} \quad (4.4)$$

onde $\phi(t)$ é a resposta ao campo \vec{E} , isto é, o valor médio do momento total do sistema na direção do campo externo. Assim

$$\phi(t) = \mu \langle \cos \theta_1 \rangle + \mu^* \langle \cos \theta_2 \rangle$$

onde $\vec{\mu} + \vec{\mu}^*$ é o momento total do sistema, o que, para um campo elétrico estático, reproduz a constante dielétrica de Onsager-Kirkwood.

A polarizabilidade, agora, pode ser escrita como

$$\alpha(\omega) = \frac{L[\mu \langle \cos \theta_1 \rangle + \mu^* \langle \cos \theta_2 \rangle]}{E(\omega)}$$

ou

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu}{E(\omega)} L[\langle \cos \theta_1 \rangle + \frac{\mu^*}{\mu} \langle \cos \theta_2 \rangle] \quad (4.5)$$

Para resolver o problema dinâmico é preciso obter a solução da equação de Fokker-Planck com quatro variáveis, que são

$\theta_1, \theta_2, \dot{\theta}_1$ e $\dot{\theta}_2$, sendo $\dot{\theta}_1$ e $\dot{\theta}_2$ as velocidades angulares de θ_1 e θ_2 , respectivamente, a fim de se encontrar as médias dinâmicas $\langle \cos\theta_1 \rangle$ e $\langle \cos\theta_2 \rangle$.

Usando a aproximação citada anteriormente, os movimentos são desacoplados em equações independentes, para a partícula 1 e para a partícula 2. A interação será linearizada supondo, quando necessário, que a molécula 2 segue de perto a molécula 1, tal que $\theta_1 - \theta_2$ seja muito pequeno.

Outra suposição que será feita é que as equações poderão ser linearizadas em K . Como isso parece estar em contradição com a hipótese de que θ_2 segue θ_1 de uma maneira muito próxima, o que implica em forte interação entre eles, a interação K será substituída por uma interação efetiva \bar{K} , tal que as médias estáticas para θ_2 , calculadas na aproximação linear com \bar{K} como força de acoplamento, concordam com os cálculos exatos feitos com a interação K .

Para isso é preciso impor que os valores médios do $\cos\theta_2$, calculados através das duas maneiras, têm que ser iguais. Sendo $\beta = 1/kT$, vem que

$$\langle \cos\theta_2 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \exp(\beta K \cos(\theta_1 - \theta_2)) \cos\theta_2 d\theta_2}{\int_0^{2\pi} \exp(\beta K \cos(\theta_1 - \theta_2)) d\theta_2}$$

$$= \frac{\int_0^{2\pi} [1 + \beta \bar{K} \cos(\theta_1 - \theta_2)] \cos\theta_2 d\theta_2}{\int_0^{2\pi} [1 + \beta \bar{K} \cos(\theta_1 - \theta_2)] d\theta_2} \quad (4.6)$$

Resolvendo as integrais, tem-se o valor de \bar{K} , que é

$$\bar{K} = 2kT \frac{I_1(K/kT)}{I_0(K/kT)} \quad (4.7)$$

onde I_1 e I_0 são funções modificadas de Bessel. Para pequenos valores de K , ($K \ll kT$), vê-se que $\bar{K} = K$, como era de se esperar, e para $K \gg kT$, $\bar{K} \rightarrow 2kT$.

Com \bar{K} substituindo K podem ser reproduzidos os cálculos estáticos, o que garante a viabilidade da linearização das funções-distribuição na interação efetiva \bar{K} .

Antes de serem obtidas as médias dinâmicas $\langle \cos\theta_1 \rangle$ e $\langle \cos\theta_2 \rangle$ serão determinados os três tipos de "viscosidade" que constituem a viscosidade dinâmica total ξ_T que aparecerá na polarizabilidade $\alpha(\omega)$, que são: a "viscosidade" ξ_I devida à interação, a ξ_C , devida ao movimento térmico das moléculas e a ξ_D , chamada fricção dielétrica, deduzida, no caso tri-dimensional, por Nee e Zwanzig ⁽¹⁶⁾ e que, aqui, será calculada para sistemas a duas dimensões.

4.1.1 - "VISCOSIDADE DE INTERAÇÃO" $\xi_I(\omega)$

A equação de movimento da partícula 2 sujeita ao campo da partícula 1 é dada pela equação de Langevin (equação (3.1)), adicionando-se a força de interação \vec{F}_{int} . Assim

$$I_2 \ddot{\vec{r}}_2 = - I_2 \xi_2 \dot{\vec{r}}_2 + \vec{F}_{int} + \vec{X}(t) \quad (4.8)$$

onde \vec{r}_2 é o vetor posição da partícula 2 e $\vec{X}(t)$, a força estocástica. A força de interação pode ser expressa como

$$\vec{F}_{int} = - \vec{\nabla}V = -K(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (4.9)$$

sendo \vec{r}_1 o vetor posição da partícula 1.

Linearizando a interação com a suposição de que a diferença $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ seja pequena, pode ser feita a seguinte aproximação

$$\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \delta\vec{r}_2 \quad (4.10)$$

ficando então a força de interação com a forma

$$\vec{F}_{int} = -K \delta\vec{r}_2 \quad (4.11)$$

Para se comprovar a existência de uma "viscosidade efetiva" devida à interação, é preciso determinar $\langle \delta\vec{r}_2 \rangle$. Para isso substituem-se (4.10) e (4.11) em (4.8) tomando seu valor médio e levando-se em conta que, por definição, $\langle \dot{X}(t) \rangle = 0$. Assim

$$I_2 \langle \ddot{\vec{r}}_1 + \ddot{\delta\vec{r}}_2 \rangle = - I_2 \xi_2 \langle (\dot{\vec{r}}_1 + \dot{\delta\vec{r}}_2) \rangle - K \langle \delta\vec{r}_2 \rangle$$

Tomando-se a transformada de Laplace desta equação vem que

$$L\langle \delta\vec{r}_2 \rangle = - \frac{I_2 (s + \xi_2) L[\langle \dot{\vec{r}}_1 \rangle]}{I_2 s (s + \xi_2) + K} \quad (4.12)$$

Pode parecer surpreendente que uma força de interação gere uma força viscosa exercida pelo meio sobre uma partícula. Mas, de fato, se se supõe que uma partícula carregada, movendo-se com velocidade v , cria ao seu redor, num determinado tempo t , um potencial elétrico $\phi(x, t)$, o meio responde a este exercendo sobre a partícula uma força viscosa que amortece seu movimento.

Para ilustrar tal efeito pode-se usar, por exemplo, um potencial de forma gaussiana

$$\begin{aligned} \phi(x,t) &= -A e^{-(x(t)-y(t))^2 k^2/2} \\ &- A \int_{-\infty}^t e^{-(x(t)-y(t'))^2 k^2/2} e^{-(t-t')/\tau_0} dt' \end{aligned}$$

sendo τ_0 o tempo de decaimento do campo criado no tempo t' .

Vê-se, então, que

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}\phi(x,t) &= -A(x(t)-y(t))k^2 \\ &- A \int_{-\infty}^t (x(t)-y(t'))k^2 e^{-(x(t)-y(t'))^2 k^2/2} e^{-(t-t')/\tau_0} dt' \end{aligned}$$

Fazendo $x(t) = y(t)$, no tempo t , vem que

$$-\vec{\nabla}\phi(x,t) = -A \int_{-\infty}^t (y(t)-y(t'))k^2 e^{-(y(t)-y(t'))^2 k^2/2} e^{-(t-t')/\tau_0} dt'$$

ou

$$-\vec{\nabla}\phi(x,t) = -A \int_{-\infty}^t v(t-t')k^2 e^{-v^2(t-t')^2 k^2/2} e^{-(t-t')/\tau_0} dt'$$

chamando $t-t' = \tau$,

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla}\phi(x,t) &= -v \int_0^{\infty} A\tau k^2 e^{-v^2\tau^2 k^2/2} e^{-\tau/\tau_0} d\tau \\ &\cong -v \int_0^{\infty} Ak^2 \tau e^{-\tau/\tau_0} d\tau \end{aligned}$$

para v pequeno.

Como a força de interação entre duas partículas é dada por $-\vec{\nabla}\phi$ e a força viscosa é proporcional à velocidade da partícula, então vê-se, pela equação acima, que as duas podem ser identificadas.

Voltando então ao problema em questão, sabe-se que a for

ça de interação da partícula 2 sobre a 1 tem o mesmo módulo e sinal contrário ao da interação da 1 sobre a 2. Assim a força viscosa pode ser expressa como

$$\vec{F}_{\text{visc}} = K \langle \delta \vec{r}_2 \rangle = - I_1 \xi_I \dot{\langle \vec{r}_1 \rangle}$$

onde ξ_I pode ser identificada como uma "viscosidade efetiva" devida à interação de curto alcance.

Transformando em Laplace esta equação, vem que

$$\text{KL}[\langle \delta \vec{r}_2 \rangle] = - I_1 \xi_I L[\dot{\langle \vec{r}_1 \rangle}] \quad (4.13)$$

Comparando-a com (4.12) encontra-se

$$\xi_I(s) = \frac{K}{I_1} \frac{I_2(s+\xi_2)}{K + I_2s(s+\xi_2)} \quad (4.14)$$

que é a expressão da "viscosidade" devida à interação de curto alcance.

Substituindo ainda, (4.14) em (4.13), tem-se

$$\text{KL}[\langle \delta \vec{r}_2 \rangle] = - \frac{K(s+\xi_2)I_2}{K + I_2s(s+\xi_2)} L[\dot{\langle \vec{r}_1 \rangle}]$$

que expressa o fato de que o principal efeito de \vec{r}_2 no movimento de \vec{r}_1 é produzir uma viscosidade dependente da frequência, dada pela equação (4.14).

Como $s = -iw$ vê-se que no limite para baixas frequências, ($w \rightarrow 0$), $\xi_I(w)$ tende a um valor finito, enquanto que para $w \rightarrow \infty$, $\xi_I(w) \rightarrow 0$.

4.1.2 - COEFICIENTE DE FRICÇÃO DIELÉTRICA ξ_D

O coeficiente de fricção dielétrica ξ_D origina-se do fato de que quando o dipolo gira produz um campo elétrico dependente do tempo fora da cavidade que o contém, com dissipação de energia nas vizinhanças devida à perda dielétrica. Esta dissipação de energia provoca o amortecimento da rotação do dipolo. É esse efeito que é chamado de fricção (ou viscosidade) dielétrica ξ_D . Nee e Zwanzig ⁽¹⁶⁾ calcularam-na no caso tri-dimensional. O caso bi-dimensional será mostrado aqui, determinando-a de maneira análoga.

Sendo, a duas dimensões, o campo de reação dependente de frequência dado por

$$\vec{R}(\omega) = r(\omega)\vec{\mu}(\omega)$$

onde

$$r(\omega) = \frac{1}{a^2 \epsilon_\infty} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon(\omega) + \epsilon_\infty} \quad (4.15)$$

o torque sobre o dipolo, devido a ele é

$$\vec{N}(t) = \dot{\vec{\mu}}(t) \times \vec{R}(t) \quad (4.16)$$

Transformando em Fourier, tal que

$$\vec{R}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{R}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

e

$$\dot{\vec{\mu}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\vec{\mu}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

então

$$\vec{N}(t) = \dot{\vec{\mu}}(t) \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{R}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

que leva a

$$\vec{N}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega(t-t')} r(\omega) \vec{\mu}(t) \times \vec{\mu}(t') \quad (4.17)$$

Se o momento de dipolo independe do tempo, obviamente o torque se anula. Isso significa que é preciso considerar o movimento rotacional de $\vec{\mu}(t)$. Sendo $\vec{\Omega}(t)$ a velocidade angular do dipolo, então

$$\frac{d}{dt} \vec{\mu}(t) = \vec{\Omega}(t) \times \vec{\mu}(t)$$

Esta equação pode ser integrada para dar $\vec{\mu}(t')$

$$\int_t^{t'} \frac{d}{ds} \vec{\mu}(s) ds = \int_t^{t'} \vec{\Omega}(s) \times \vec{\mu}(s) ds$$

$$\vec{\mu}(t') = \vec{\mu}(t) + \int_t^{t'} ds \vec{\Omega}(s) \times \vec{\mu}(s)$$

tal que

$$\vec{\mu}(t) \times \vec{\mu}(t') = \int_t^{t'} ds \vec{\mu}(t) \times [\vec{\Omega}(s) \times \vec{\mu}(s)]$$

Como sô são considerados efeitos lineares na velocidade angular, pode-se substituir o $\vec{\mu}(t)$ dentro da integral por $\vec{\mu}(s)$, tal que

$$\vec{\mu}(t) \times \vec{\mu}(t') = \int_t^{t'} ds \vec{\mu}(s) \times [\vec{\Omega}(s) \times \vec{\mu}(s)]$$

$$= \int_t^{t'} ds [\mu^2 \vec{\Omega} - (\vec{\mu}(s) \cdot \vec{\Omega}(s)) \vec{\mu}(s)]$$

Como $\vec{\mu}(s) \cdot \vec{\Omega}(s) = 0$, pois $\vec{\Omega}$ é perpendicular a $\vec{\mu}$, então

$$\vec{\mu}(t) \times \vec{\mu}(t') = \int_t^{t'} ds \mu^2 \vec{\Omega}(s) \quad (4.18)$$

Vê-se que a parte transversa da velocidade angular, é a única significativa, pois só ela pode mudar a orientação do dipolo.

A componente de Fourier da velocidade angular é

$$\vec{\Omega}_{\perp}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{\Omega}_{\perp}(t) e^{i\omega t} \quad e \quad \vec{\Omega}_{\perp}(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \vec{\Omega}_{\perp}(\omega') e^{-i\omega' s} \quad (4.19)$$

Substituindo (4.19) e (4.18) em (4.17) obtêm-se para o torque

$$\vec{N}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega(t-t')} r(\omega) \mu^2 \int_t^{t'} \frac{ds}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \vec{\Omega}_{\perp}(\omega') e^{-i\omega' s}$$

Integrando sobre s vem

$$\vec{N}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mu^2 \frac{d\omega'}{2\pi} \vec{\Omega}_{\perp}(\omega') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega r(\omega) e^{-i\omega t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt'}{-i\omega'} [e^{i(\omega-\omega')t'} - e^{i\omega t'} e^{-i\omega' t'}]$$

e agora integrando sobre t' fica

$$\vec{N}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mu^2 \frac{d\omega'}{2\pi} \vec{\Omega}_{\perp}(\omega') \frac{1}{-i\omega'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega r(\omega) e^{-i\omega t} \frac{1}{2} [\delta(\omega-\omega') - e^{i\omega' t} \delta(\omega)]$$

As funções delta são removidas com a integração em ω . Assim

$$\vec{N}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{1}{-i\omega'} e^{-i\omega' t} [r(\omega') - r(0)] \mu^2 \vec{\Omega}_{\perp}(\omega') \quad (4.20)$$

Expressando em termos das componentes de Fourier

$$\vec{N}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dw \vec{N}(w) e^{-iwt} \quad (4.21)$$

Vê-se que, pela comparação da equação (4.20) com a (4.21),

$$\vec{N}(w) = - \xi_D(w) \vec{\Omega}_{\perp}(w) \quad (4.22)$$

onde o coeficiente de fricção ξ_D é

$$\xi_D(w) = \frac{\mu^2}{iw} [r(w) - r(0)] \quad (4.23)$$

Usando, para eliminar μ^2 , a expressão de Onsager para constante dielétrica estática

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\epsilon_0 + \epsilon_{\infty})}{2\epsilon_0} = 4\pi\alpha_0$$

onde $\alpha_0 = \rho\mu^2/2kT$ é a polarizabilidade e $\rho = 1/\pi a^2$ é a densidade de partículas por unidade de superfície, e, com o auxílio também da equação (4.15), para eliminar $r(w)$, vem que

$$\xi_D(w) = \frac{kT}{iw} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\epsilon(w) - \epsilon_0)}{2\epsilon_0(\epsilon_{\infty} + \epsilon(w))}$$

Como se está considerando viscosidade com dimensão T^{-1} , então a equação acima deve ser colocada na forma

$$\xi_D(w) = \frac{kT}{iwI} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\epsilon(w) - \epsilon_0)}{2\epsilon_0(\epsilon_{\infty} + \epsilon(w))} \quad (4.24)$$

onde I é o momento de inércia da molécula.

4.1.3 - "VISCOSIDADE DE COLISÃO" ξ_c

A equação (C.12), na qual foi identificado um coeficiente de difusão D , pode ser reescrita, para $n = 1$, como

$$\frac{L\{f_1(t)\}}{f_1(0)} = \frac{1}{s+D} \quad (4.25)$$

sendo, por definição,

$$D = \frac{kT}{\xi I} \quad (4.26)$$

onde ξ é o coeficiente de fricção que será designado aqui por ξ_c . (Note-se que, no Apêndice C, tomamos $I = 1$).

Assim, colocando-se a equação (C.9) na forma da equação (4.25), e sendo $L\{A_1(t)\}$ dada pela equação (C.10), para $n=1$, vem que

$$\frac{L\{f_1(t)\}}{f_1(0)} = \frac{1}{s + \left[\frac{1}{L\{A_1(t)\}} - \frac{1}{\tau_c} - s \right]}$$

onde τ_c é o tempo decorrido entre duas colisões.

Chamando

$$D(s) = \frac{1}{L\{A_1(t)\}} - \frac{1}{\tau_c} - s \quad (4.27)$$

e usando a equação (4.26), chega-se a

$$\xi_c(s) = \frac{kT}{I} \frac{\tau_c L\{A_1(t)\}}{\tau_c - L\{A_1(t)\} (1+s\tau_c)} - s \quad (4.28)$$

onde o termo $-s$ é introduzido pelo fato de já estar incluído o termo inercial nos cálculos do Apêndice C.

4.1.4 - MÉDIAS DINÂMICAS

Como já foi dito, a soma das três "viscosidades" calculadas através das equações (4.14), (4.24) e (4.27), constituem a viscosidade total dependente da frequência

$$\xi_T(\omega) = \xi_C(\omega) + \xi_I(\omega) + \xi_D(\omega) \quad (4.29)$$

que aparece na equação de movimento da partícula 1. Esta é descrita pela equação de Langevin

$$I_1 \ddot{\theta}_1(t) \hat{\theta}_1 = - I_1 \int \xi_T(t-t') \dot{\theta}_1(t') dt' \hat{\theta}_1 + \vec{E}(t) + \vec{X}(t) \quad (4.30)$$

onde, novamente, $\vec{X}(t)$ é a força estocástica e $\vec{E}(t)$ é o campo externo aplicado, relacionado com o potencial externo por

$$V_{\text{ext}} = - \mu E(t) \cos\theta_1$$

A equação (4.30) pode ser transformada numa equação de Fokker-Planck (ver equação (3.4)), com coeficientes de difusão e viscosidade instantâneos mas dependentes do tempo ^(29,30), tal que, sendo

$$\vec{E}_{\text{ext}} = - \vec{\nabla} V_{\text{ext}} = - \mu \vec{E}(t) \text{sen}\theta_1$$

a equação para a função distribuição da partícula 1 fica

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_1(\theta_1, \dot{\theta}_1, t)}{\partial t} = & - \dot{\theta}_1 \frac{\partial P_1}{\partial \theta_1} + \int \xi_T(t-t') \frac{\partial}{\partial \dot{\theta}_1} (\dot{\theta}_1 P_1) dt' + \\ & + \frac{\mu E(t) \text{sen}\theta_1}{I_1} \frac{\partial P_1}{\partial \dot{\theta}_1} + \frac{kT}{I_1} \int \xi_T(t-t') \frac{\partial^2 P_1}{\partial \dot{\theta}_1^2} dt' + X(t) \frac{\partial P_1}{\partial \dot{\theta}_1} \end{aligned} \quad (4.31)$$

A equação é linearizada em $E(t)$ ficando $P_1 = P_1^0 + P_1^1 + \dots$ onde P_1^0 é a função distribuição no equilíbrio e P_1^1 é linear em $E(t)$.

Multiplicando a equação (4.31) por $\cos\theta_1$ e integrando-a em $d\theta_1 d\dot{\theta}_1$, encontra-se o valor de $\langle \cos\theta_1 \rangle$.

Assim

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \cos\theta_1 \rangle = - \langle \dot{\theta}_1 \sin\theta_1 \rangle$$

$$sL \{ \langle \cos\theta_1 \rangle = - L \{ \langle \dot{\theta}_1 \sin\theta_1 \rangle \} \quad (4.32)$$

Usa-se o mesmo processo para calcular $\langle \dot{\theta}_1 \sin\theta_1 \rangle$, isto é, multiplica-se a equação (4.31) por $\dot{\theta}_1 \sin\theta_1$, integrando-a em $d\theta_1 d\dot{\theta}_1$. Daí

$$\begin{aligned} L \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \langle \dot{\theta}_1 \sin\theta_1 \rangle = sL \{ \langle \dot{\theta}_1 \sin\theta_1 \rangle \} \right. \\ = L \{ \langle \dot{\theta}_1^2 \cos\theta_1 \rangle - \langle \int_0^t \xi(t-t') \dot{\theta}_1(t') dt' \sin\theta_1 \rangle \\ \left. - \frac{\mu E(t)}{I_1} \langle \sin^2\theta_1 \rangle_0 - \langle X(t) \sin\theta_1 \rangle \right\} \quad (4.33) \end{aligned}$$

Executando, então, as aproximações mencionadas anteriormente, vê-se que

1) linearizando sobre o campo externo

$$- \frac{\mu}{I_1} L \{ E(t) \langle \sin^2\theta_1(t) \rangle_0 \} = - \frac{\mu}{I_1} \frac{1}{2} L \{ E(t) \} \quad (4.34)$$

onde a média $\langle \rangle_0$ é executada sobre a distribuição em equilíbrio;

2) desacoplando as variáveis dependentes das velocidades, das es-

paciais, na suposição de que, em primeira ordem, as velocidades alcançam o equilíbrio mais rápido do que as funções dependentes das coordenadas

$$\langle \dot{\theta}_1^2(t) \cos \theta_1(t) \rangle = \frac{kT}{I_1} \langle \cos \theta_1(t) \rangle \quad (4.35)$$

já que (22) $\langle \dot{\theta}_1^2(t) \rangle = \frac{kT}{I_1}$;

3) supondo que o fator de amortecimento é significativamente diferente de zero somente em regiões onde $t-t'$ é pequeno comparado com a evolução da difusão dos termos dependentes de θ_1 ,

$$\int_0^t dt' \xi(t-t') \dot{\theta}_1(t') \sin \theta_1(t) = \int_0^t dt' \xi(t-t') \dot{\theta}_1(t') \sin \theta_1(t') \quad (4.36)$$

4) como $X(t)$ e $\sin \theta_1(t)$, tomados ao mesmo tempo, não são correlacionados, e sendo $\langle X(t) \rangle = 0$, então

$$\langle \sin \theta_1(t) X(t) \rangle = 0$$

Usando essas quatro aproximações na equação (4.33) e levando-a para (4.32), vem que

$$L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\} = \frac{\mu E(s)}{2kT} \frac{1}{1 + I_1 s (s + \xi_T(s)) / kT} \quad (4.37)$$

Este resultado pode ser comparado com o resultado exato de Sack ⁽⁶⁾ e Gross ⁽⁵⁾

$$L\{\langle \cos \theta \rangle\} = \frac{\mu E(s)}{2kT} \frac{1}{1 + \frac{I_1 s}{kT} (s + \xi) + \frac{2s}{s + 2\xi + \dots}}$$

As aproximações usadas levam a um resultado idêntico ao

obtido pelo uso da equação fenomenológica de Fokker-Planck ^(29,30). Isso não é surpreendente já que os resultados obtidos através dela são incorretos quando se executam médias de funções de auto-correlação da forma $\langle \dot{\theta}^2(t) \rangle$, as quais envolvem termos de difusão. Esse não é o caso aqui, como é mostrado no Apêndice B. A equação de Langevin foi escolhida neste trabalho porque as aproximações executadas permitem correções de $\sin\theta_1(t)$ em torno de t' .

Agora é preciso encontrar $\langle \cos\theta_2 \rangle$ para se chegar à expressão de $\varepsilon(w)$.

Considerando-se a partícula 2 sujeita ao campo de θ_1 , volta-se à equação de movimento (4.8), que recai numa equação para a função distribuição, análoga à equação (4.31). Agora, no entanto, esta equação é linearizada sobre a perturbação $\sin(\theta_2 - \theta_1)$ com a constante de acoplamento igual a \bar{K} , e o gradiente do potencial, em vez de estar relacionado com o campo elétrico $E(t)$, passa a ser

$$-\vec{\nabla}V = \vec{F}_{int} = \bar{K} \sin(\theta_2 - \theta_1) \hat{\theta}_2 \quad (4.9)$$

Assim, a equação para a função distribuição da partícula 2 torna-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_2(\theta_2, \dot{\theta}_2, t) = & - \frac{\partial}{\partial \theta_2} (\dot{\theta}_2 P_2) + \xi_2 \frac{\partial}{\partial \dot{\theta}_2} (\dot{\theta}_2 P_2) + \frac{\bar{K}}{I_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \frac{\partial P_2}{\partial \theta_2} + \\ & + \frac{\xi_2 kT}{I_2} \frac{\partial^2 P_2}{\partial \dot{\theta}_2^2} + f(t) \frac{\partial P_2}{\partial \dot{\theta}_2} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Utilizando o mesmo processo anterior, multiplica-se esta equação por $\cos\theta_2$, integrando-a em $d\theta_2 d\dot{\theta}_2$ e, em seguida, por

$\dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2$ integrando-a nas mesmas variáveis. Assim encontra-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \cos \theta_2 \rangle &= -\langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle \\ sL\{\langle \cos \theta_2 \rangle\} &= -L\{\langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle\} \end{aligned} \quad (4.39)$$

e

$$L\left[\frac{\partial}{\partial t} \langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle\right] = sL\{\langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle\}$$

Daf

$$L\{\langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle\} = \frac{1}{s+\xi_2} L\{\langle \dot{\theta}_2^2 \cos \theta_2 \rangle\} - \frac{\bar{K}}{2I_2} L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\}$$

Desacoplando os termos das velocidades dos termos espaciais, tem-se

$$L\{\langle \dot{\theta}_2 \text{sen} \theta_2 \rangle\} = \frac{1}{s+\xi_2} \frac{kT}{I_2} L\{\langle \cos \theta_2 \rangle\} - \frac{\bar{K}}{2I_2} L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\} \quad (4.40)$$

Assim, substituindo (4.40) em (4.39), tem-se

$$L\{\langle \cos \theta_2 \rangle\} = \frac{\bar{K}}{2kT} \frac{L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\}}{I_2 s(s+\xi_2)/kT + 1} \quad (4.41)$$

Levando a equação (4.41) para (4.5) encontra-se

$$\alpha(w) = \frac{\mu}{E(w)} L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\} \left\{ 1 + \frac{\bar{K}}{2kT} \frac{\mu^*}{\mu} \frac{1}{1+I_2 s(s+\xi_2)/kT} \right\}$$

que, com a substituição da equação (4.37), torna-se

$$\alpha(s) = \frac{\mu^2}{2kT} \frac{1}{1+I_1 s(s+\xi_T(s))/kT} \left\{ 1 + \frac{\bar{K}}{2kT} \frac{\mu^*}{\mu} \frac{1}{1+I_2 s(s+\xi_2)/kT} \right\} \quad (4.42)$$

onde a expressão entre chaves é a correção dinâmica de Kirkwood.

A expressão completa para a função dielétrica de um sistema constituído de moléculas com dipolo permanente $\vec{\mu}$, é dada pela substituição de (4.42) em (4.4), para o caso bi-dimensional

$$\frac{(\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty)(\epsilon(\omega) + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\omega)} = \frac{4\pi\mu^2}{kT} \frac{N}{A} \frac{1}{1 + \frac{I_1 s}{kT} (s + \xi_T(s))} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{\mu^*}{\mu} \frac{\bar{K}}{2kT} \frac{1}{1 + \frac{I_2 s}{kT} (s + \xi_2)} \right] \quad (4.43)$$

Quando $\omega \rightarrow 0$ a equação acima tende à de Kirkwood. Para altas frequências a função dielétrica obedece às regras de soma, onde a resposta dinâmica é da ordem de ω^{-2} e a correção de curto alcance vai à unidade assintoticamente.

4.2 - CASO TRI-DIMENSIONAL

Agora será tratado um sistema mais realístico, tri-dimensional, que nada mais é do que uma extensão do caso a duas dimensões e que não envolve nenhuma dificuldade conceitual adicional.

Usando o mesmo procedimento anterior, pode ser mostrado que a viscosidade induzida pelas forças de curto alcance e a deviação às colisões Brownianas são iguais àquelas do caso bi-dimensional.

Calcula-se a equação de movimento da partícula 2 submetida ao campo da partícula 1 para verificar se há uma expressão

que possa ser identificada com ξ_I .

A equação de movimento da partícula 2 é a mesma dada pela equação (4.8), com a diferença de que, agora, o vetor \vec{r}_2 é tri-dimensional.

Assim a expressão para $\xi_I(s)$ é igual à dada para duas dimensões, isto é,

$$\xi_I(s) = \frac{K}{I_1} \frac{I_2(s+\xi_2)}{K+I_2s(s+\xi_2)} \quad (4.14)$$

ou

$$\xi_I(s) = \frac{K}{I_1} \frac{\frac{I_2s}{2kT} + \tau_I}{\frac{K}{2kT} + \frac{I_2s^2}{2kT} + \tau_I s}$$

onde $\tau_I = I_2\xi_2/2kT$ é um tempo associado à "viscosidade efetiva" $\xi_I(w)$.

A existência de uma viscosidade efetiva devida à interação de curto alcance implica na existência também de uma constante de acoplamento efetiva \bar{K} . De maneira análoga ao caso bi-dimensional, impõe-se que, (chamando $\theta_1 - \theta_2$ de α)

$$\begin{aligned} \langle \cos\theta_2 \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\beta K \cos\alpha} \sin\theta_2 \cos\theta_2 d\theta_2 d\phi_2}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\beta K \cos\alpha} \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2} \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + \bar{K} \cos\alpha] \cos\theta_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [1 + \beta \bar{K} \cos\alpha] \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2} \end{aligned}$$

que leva à conhecida função de Langevin para \bar{K} , isto é,

$$\bar{K} = 3kT \left[\coth\left(\frac{K}{kT}\right) - \frac{kT}{K} \right] \quad (4.44)$$

Se $K \ll kT$, $\bar{K} \rightarrow K$ como era de se esperar.

Se $K \gg kT$, $\bar{K} \rightarrow 3kT$ implicando em $\langle \cos\theta_2 \rangle = \langle \cos\theta_1 \rangle$.

O cálculo da viscosidade devida às colisões, $\xi_C(s)$, é baseado na suposição de que o tempo de relaxação τ_C é muito pequeno ($\sim 10^{-14}$ s). Assim, pode-se considerar que uma partícula se movendo sobre uma esfera, comporta-se como se o fizesse sobre um plano tangente a essa esfera entre duas colisões. Desse modo recai-se no caso bi-dimensional e a expressão para $\xi_C(s)$ é a mesma dada pela equação (4.28), isto é,

$$\xi_C(s) = \frac{kT}{I} \frac{\tau_C L\{A_1(t)\}}{\tau_C - (1+s\tau_C)L\{A_1(t)\}} - s \quad (4.28)$$

com $L\{A_1(t)\}$ expressa por (C.10).

Finalmente, a viscosidade dielétrica $\xi_D(\omega)$, é dada pela fórmula deduzida por Nee e Zwanzig⁽¹⁶⁾, no caso tri-dimensional,

$$\xi_D(\omega) = \frac{2kT}{i\omega I_1} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\epsilon(\omega) - \epsilon_0)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2\epsilon(\omega))} \quad (4.45)$$

onde o momento de inércia I_1 que aparece no denominador vem do fato de se estar considerando a viscosidade com dimensão T^{-1} .

Reproduzindo o procedimento adotado no item anterior, $\langle \cos\theta_1 \rangle$ é calculado, agora, através de coordenadas esféricas. A equação da função distribuição da partícula 1, no espaço de coordenadas e momenta, é, então,

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = - \frac{P_{\theta_1}}{I_1} \frac{\partial P_1}{\partial \theta_1} - \frac{\partial P_1}{\partial p_{\theta_1}} \left[\frac{\cos\theta_1}{\sin^3\theta_1} \frac{p_{\phi_1}^2}{I_1} - \mu E(t) \sin\theta_1 \right] +$$

$$+ \int \xi(t-t') \left[\frac{\partial}{\partial p_{\theta_1}} (p_{\theta_1}(t')P_1) + \frac{\partial}{\partial p_{\phi_1}} (p_{\phi_1}(t')P_1) + \right. \\ \left. + I_1 kT \left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial p_{\theta_1}^2} + \frac{\partial^2 P_1}{\partial p_{\phi_1}^2} \right) \right] dt' \quad (4.46)$$

onde

$$P_{\theta} = I \frac{d\theta}{dt} \quad \text{e} \quad p_{\phi} = I \sin^2 \theta \frac{d\phi}{dt}$$

e a energia total H é

$$H = \frac{1}{2I} [p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta}] - \mu E(t) \cos \theta$$

sendo o elemento de volume $d\Omega = P_1(\theta_1, \phi_1, p_{\theta_1}, p_{\phi_1}) d\theta_1 d\phi_1 dp_{\theta_1} dp_{\phi_1}$.

Analogamente ao caso bi-dimensional, multiplicando-se a equação (4.46) por $\cos \theta_1$ e integrando-a em $d\theta_1 d\phi_1 dp_{\theta_1} dp_{\phi_1}$, encontra-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \cos \theta_1 \rangle = - \frac{1}{I_1} \langle p_{\theta_1} \sin \theta_1 \rangle$$

logo

$$sL\{\langle \cos \theta_1 \rangle\} = - \frac{1}{I_1} L\{\langle p_{\theta_1} \sin \theta_1 \rangle\} \quad (4.47)$$

e para $\langle p_{\theta_1} \sin \theta_1 \rangle$ tem-se que

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle p_{\theta_1} \sin \theta_1 \rangle = \frac{1}{I_1} \langle p_{\theta_1}^2 \cos \theta_1 \rangle + \frac{1}{I_1} \left\langle \frac{\cos \theta_1 p_{\phi_1}^2}{\sin^2 \theta_1} \right\rangle - \\ - \mu E(t) \langle \sin^2 \theta_1 \rangle_0 - \xi_T \langle p_{\theta_1} \sin \theta_1 \rangle \quad (4.48)$$

Desacoplando os termos dependentes das velocidades dos espaciais

vem

$$\langle p_{\theta_1}^2 \cos\theta_1 \rangle = \langle p_{\theta_1}^2 \rangle \langle \cos\theta_1 \rangle = I_1 kT \langle \cos\theta_1 \rangle \quad (4.49)$$

$$\left\langle \frac{\cos\theta_1 p_{\phi_1}^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right\rangle = \langle \cos\theta_1 \rangle \left\langle \frac{p_{\phi_1}^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right\rangle$$

onde

$$\left\langle \frac{p_{\phi_1}^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right\rangle = \frac{\int \frac{p_{\phi_1}^2}{\text{sen}^2\theta_1} e^{-(p_{\theta_1}^2 + p_{\phi_1}^2 / \text{sen}^2\theta_1) / 2kTI} d\theta_1 dp_{\theta_1} dp_{\phi_1}}{\int e^{-(p_{\theta_1}^2 + p_{\phi_1}^2 / \text{sen}^2\theta_1) / 2IkT} d\theta_1 dp_{\theta_1} dp_{\phi_1}} = I_1 kT$$

logo

$$\left\langle \frac{\cos\theta_1 p_{\phi_1}^2}{\text{sen}^2\theta_1} \right\rangle = I_1 kT \langle \cos\theta_1 \rangle \quad (4.50)$$

Assim, levando as equações (4.49) e (4.50) para (4.48) e tomando sua transformada de Laplace, tem-se

$$L\langle p_{\theta_1} \text{sen}\theta_1 \rangle = \frac{2kT L\{\langle \cos\theta_1 \rangle\} - 2\mu E(s)/3}{s + \xi_T(s)} \quad (4.51)$$

já que $\langle \text{sen}^2\theta_1 \rangle_0 = \frac{2}{3}$.

Substituindo a equação (4.51) na equação (4.47), encontra-se que

$$L\{\langle \cos\theta_1 \rangle\} = \frac{\mu E(s)}{3kT} \frac{1}{sI_1(s + \xi_T(s))/2kT + 1} \quad (4.52)$$

Para finalizar é preciso calcular $\langle \cos\theta_2 \rangle$. Volta-se, en

tão, à equação (4.46) e, tal como no ítem anterior, relaciona-se o gradiente do potencial com a força de interação dada pela equação (4.9), na qual K é substituído por \bar{K} .

A equação da função distribuição para a partícula 2 toma pois a seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_2}{\partial t} = & - \frac{P_{\theta_2}}{I_2} \frac{\partial P_2}{\partial \theta_2} - \frac{\partial P_2}{\partial p_{\theta_2}} \frac{\cos \theta_2}{\sin^3 \theta_2} \frac{P_{\phi_2}^2}{I_2} + \bar{K} \sin(\theta_2 - \theta_1) \frac{\partial P_2^0}{\partial p_{\theta_2}} + \\ & + \xi_2 \left[\frac{\partial}{\partial p_{\theta_2}} (p_{\theta_2} P_2) + \frac{\partial}{\partial p_{\phi_2}} (p_{\phi_2} P_2) + I_2 kT \left(\frac{\partial^2 P_2}{\partial p_{\theta_2}^2} + \frac{\partial^2 P_2}{\partial p_{\phi_2}^2} \right) \right] \quad (4.53) \end{aligned}$$

Usando novamente o processo anterior, multiplica-se esta equação por $\cos \theta_2$, integrando-a em $d\theta_2 d\phi_2 dp_{\theta_2} dp_{\phi_2}$ e calcula-se $\langle \cos \theta_2 \rangle$, chegando-se a

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \cos \theta_2 \rangle = - \frac{1}{I_2} \langle p_{\theta_2} \sin \theta_2 \rangle \quad (4.54)$$

E para determinar $p_{\theta_2} \sin \theta_2$, faz-se de maneira análoga, encontrando-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle p_{\theta_2} \sin \theta_2 \rangle = & \frac{1}{I_2} \langle p_{\theta_2}^2 \cos \theta_2 \rangle + \frac{1}{I_2} \left\langle \frac{\cos \theta_2}{\sin^2 \theta_2} p_{\phi_2}^2 \right\rangle - \frac{2\bar{K}}{3} \langle \cos \theta_1 \rangle \\ & - \xi_2 \langle p_{\theta_2} \sin \theta_2 \rangle \end{aligned}$$

Desacoplando os termos dependentes das velocidades dos espaciais, de maneira análoga à feita para a obtenção das equações (4.49) e (4.50), chega-se a

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle p_{\theta_2} \text{sen} \theta_2 \rangle = \frac{1}{I_2} I_2 kT \langle \cos \theta_2 \rangle + \frac{1}{I_2} I_2 kT \langle \cos \theta_2 \rangle - \frac{2}{3} \bar{K} \langle \cos \theta_1 \rangle - \xi_2 \langle p_{\theta_2} \text{sen} \theta_2 \rangle$$

Tomando a transformada de Laplace desta equação, vem que

$$L\{\langle p_{\theta_2} \text{sen} \theta_2 \rangle\} = \frac{1}{s + \xi_2} [2kT L\{\langle \cos \theta_2 \rangle\} - \frac{2}{3} \bar{K} L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\}] \quad (4.55)$$

Tomando, também, a transformada de Laplace da equação (4.54) e substituindo nela a equação (4.55), encontra-se, finalmente, a expressão para $L\{\langle \cos \theta_2 \rangle\}$, que é

$$L\{\langle \cos \theta_2 \rangle\} = \frac{\bar{K}}{3kT} \frac{L\{\langle \cos \theta_1 \rangle\}}{1 + I_2 s(s + \xi_2)/2kT} \quad (4.56)$$

Substituindo as equações (4.52) e (4.56) na equação (4.5) e levando o resultado para a expressão da função dielétrica encontra-se

$$\frac{(\epsilon(s) - \epsilon_\infty)(2\epsilon(s) + \epsilon_\infty)}{3\epsilon(s)} = \frac{4\pi\mu^2}{3kT} \frac{N}{V} \frac{1}{1 + sI_1(s + \xi_T)/2kT} \times \left[1 + \frac{\bar{K}}{3kT} \frac{\mu^*/\mu}{1 + sI_2(s + \xi_2)/2kT} \right] \quad (4.57)$$

onde o termo entre colchetes é a correção dinâmica de Kirkwood.

Esta forma da constante dielétrica obedece, como já foi dito no caso a duas dimensões, a todas as condições requeridas, isto é, para baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) recai na expressão estática de Kirkwood, e, para altas frequências obedece às regras de soma encontradas na referência (24), onde a resposta dinâmica é da ordem de ω^{-2} , independente das interações de curto alcance.

CAPÍTULO 5

COMPARAÇÃO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Encontram-se na literatura poucas medidas experimentais do comportamento dielétrico de líquidos polares, o que torna difícil a escolha de uma substância apropriada para comparar com os resultados teóricos obtidos pelo modelo proposto. Os parâmetros iniciais, necessários para se obter a resolução da equação para a função dielétrica, só foram medidos para algumas substâncias e, talvez, devido às restrições do aparato ou técnica experimental utilizada, nem sempre é possível se obter, a partir dos resultados publicados, as grandezas físicas calculadas no presente trabalho, tais como a relação entre o coeficiente de absorção e o número de onda, e o gráfico Cole-Cole (relação entre as partes real e imaginária da constante dielétrica).

Dentro dessas limitações foram selecionados dois líquidos polares, clorofórmio e fluormetano, cujas constantes físicas, tais como, constante dielétrica estática, momento de inércia e momento de dipolo, possuem valores bem diferentes.

São mostradas também algumas curvas obtidas através do modelo proposto, referentes à água a 307.5K apesar de não se possuir resultados experimentais que as comprovem.

O clorofórmio foi medido por Gerschel et al. ⁽¹⁷⁾ e Goulon et al. ⁽²⁵⁾, usando a técnica de espectroscopia infra-vermelho

remoto, com resultados divergentes em cerca de 15%.

O fluormetano foi, com a mesma técnica, observado experimentalmente por Gerschel et al. (31), a várias temperaturas.

O modelo proposto reproduz satisfatoriamente as medidas de Goulon para o clorofórmio e as de Gerschel, para o fluormetano.

Para condensar a expressão utilizada, isto é, a equação (4.57) introduzem-se as variáveis reduzidas X , T_I e T_C , de tal modo que

$$X = w \sqrt{\frac{I_1}{2kT}} \quad , \quad T_I = \tau_I \sqrt{\frac{2kT}{I_1}} \quad e \quad T_C = \tau_C \sqrt{\frac{2kT}{I_1}}$$

onde, relembrando, τ_I representa o tempo associado à "viscosidade efetiva" $\xi_I(w)$ e τ_C é o tempo decorrido entre duas colisões.

Além desses dois, outros parâmetros devem ser ajustados, tais como, o valor da constante de acoplamento K , a relação entre I_1 e I_2 e, ainda, o momento de inércia efetivo relacionado com I_1 .

A seguir são mostradas as curvas, obtidas através da solução da equação (4.57), para o clorofórmio, o fluormetano e a água.

As constantes características de cada substância, utilizadas nos cálculos, são apresentadas na Tabela 5.1.

As seis primeiras figuras, dedicadas ao clorofórmio, mostram a influência de cada parâmetro separadamente, sobre a função dielétrica $\epsilon(w)$, sobre o coeficiente de absorção $a(w)$ e sobre as "viscosidades" $\xi_I(w)$ e $\xi_C(w)$. Deve ser salientado que não houve, na apresentação dessas figuras, nenhuma preocupação em ajustar os parâmetros aos valores experimentais mas, simplesmente, verifi-

car o comportamento das curvas com a variação de τ_I, τ_C, K e I_{ef} .

	T (K)	ϵ_0	ϵ_∞	μ (D)	ρ (g.cm ⁻³)	$10^{40} I$ (g.cm ²)
CHCl ₃	300.	4.719	2.230	1.040	1.470	270.
CH ₃ F	133.	49.	1.790	1.851	0.955	33.
	153.	40.	1.775		0.930	
	173.	30.	1.750		0.910	
	233.	17.5	1.625		0.790	
H ₂ O	307.5	76.	1.770	1.840	1.000	1.51

TABELA 5.1 - Constantes características do Clorofórmio⁽²⁵⁾ (CHCl₃), Fluormetano⁽³¹⁾ (CH₃F) e Água⁽¹⁵⁾ (H₂O).

A influência do tempo de decaimento da interação é mostrada nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3. Vê-se, na Fig. 5.1, que, à medida que τ_I diminui, o fator de perda ϵ'' começa a subir, a baixas frequências, enquanto que, simultaneamente, ϵ' diminui, provocando uma ressonância no coeficiente de absorção, que pode ser vista na Fig. 5.2. A partir de uma certa frequência ($\nu \sim 10 \text{ cm}^{-1}$), o valor de τ_I não mais influi. Para altos valores de τ_I ($T_I > 10$), que corresponde a um rápido decaimento de $\xi_I(w)$, as curvas passam a ficar inalteradas. O crescimento de $a(w)$ quando τ_I decresce, deve-se ao fato de que a parte real do denominador do ter

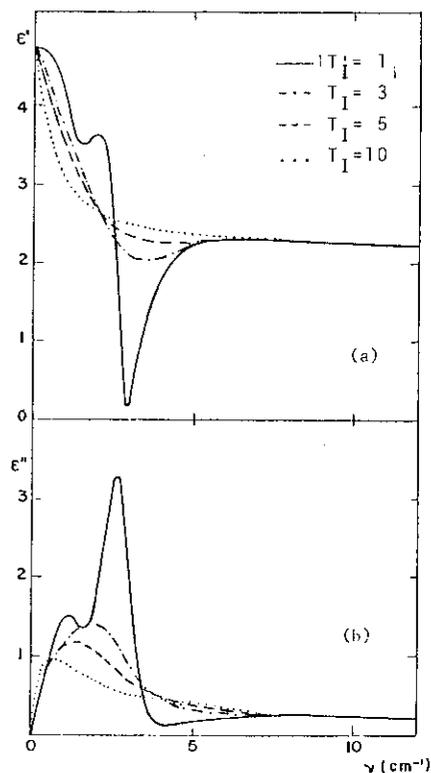


FIGURA 5.1 - CHCl₃ a 300K. Variação com τ_I de ϵ' (a) e ϵ'' (b). $T_I=1$ corresponde a $\tau_I = 5.7 \times 10^{-13}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $K/kT = 0.5$, $T_C = 0.5$ ($\tau_C = 2.8 \times 10^{-14}$ s).

mo de Kirkwood vai a zero para $X = \sqrt{I_1/I_2}$ havendo uma ressonância tanto maior quanto menor for τ_I .

O comportamento da "viscosidade de interação" $\xi_I(\omega)$, pode ser visto na Figura 5.3. Para campos estáticos, ela é real e constante, diminuindo seu valor à medida que decresce seu tempo τ_I .

Para campos dependentes do tempo, o comportamento das suas partes real e imaginária é bastante alterado para τ_I muito pequeno. Nota-se que a ressonância que aparece na curva de absorção não poderia ser provocada por esta "viscosidade", já que ela é praticamente constante naquela região de frequência.

A Figura 5.4 mostra o efeito do tempo entre colisões τ_C . À medida que τ_C aumenta, o que corresponde à diminuição de $\xi_C(\omega)$, (Fig. 5.5), aumenta também a altura do pico de absorção, sem, no entanto, alterar sua posição. Esse comportamento é razoável, já que, quanto maior a viscosidade de um meio, menos probabilidade as partículas têm de absorver energia de um campo aplicado sobre elas.

A influência da constante de acoplamento K sobre o coeficiente de absorção, pode ser explicada de maneira análoga. Vê-se claramente na Fig. 5.6, que, para um sistema absorver a mesma quantidade de energia, é preciso que a frequência do campo aplicado seja aumentada à medida que a interação se torna mais intensa.

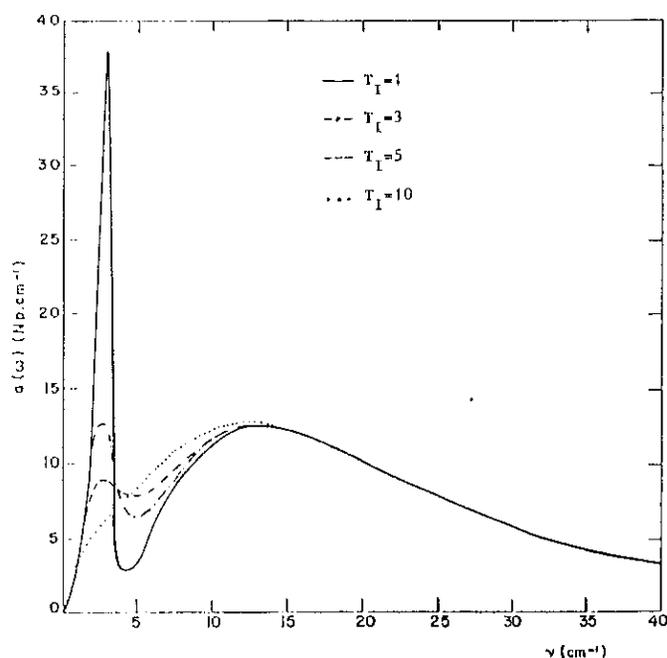
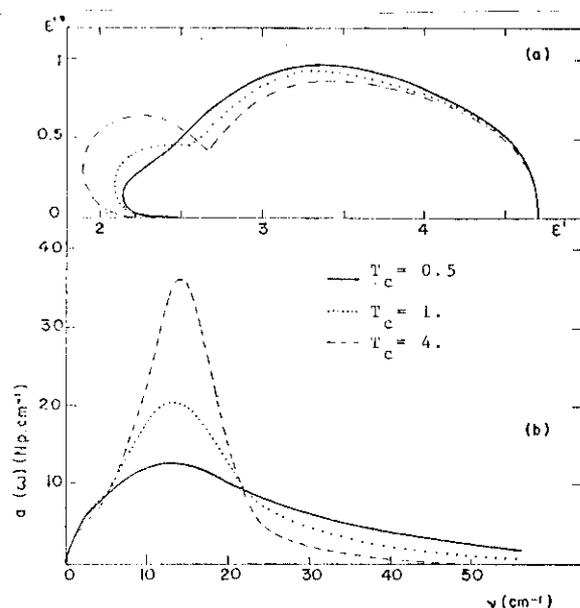
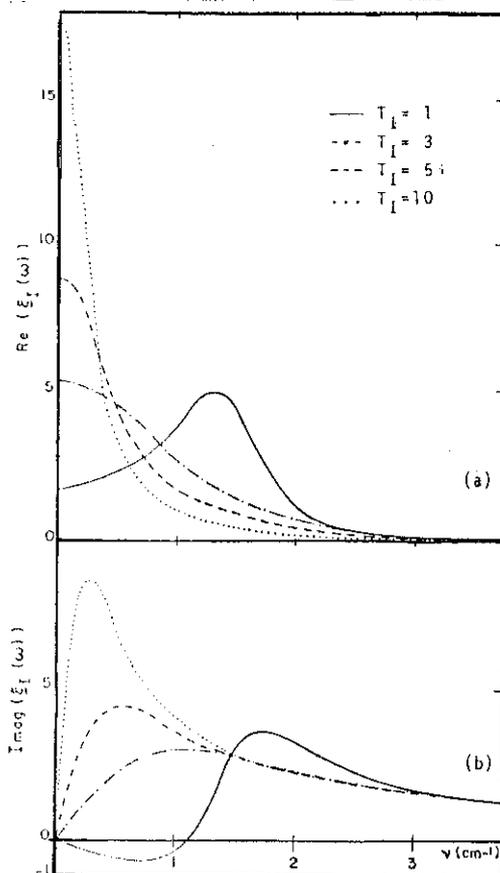


FIGURA 5.2 - Variação da curva de absorção com τ_I para o CHCl_3 , a 300K. Mesmos parâmetros da figura anterior.

FIGURA 5.3 - CHCl_3 a 300 K. Variação com τ_I da "viscosidade efetiva" $\xi_I(\omega)$. Parâmetros iguais aos da Fig. 5.1.

Na última figura referente ao clorofórmio (Fig. 5.7), é apresentado o efeito do momento de inércia efetivo. Quando decresce seu valor, o pico de absorção aumenta deslocando-se para a frente. Esse fato parece indicar que as ligações entre os íons da molécula não são suficientes para manter a molécula congelada, e, na presença de um campo oscilante, a parte polar deve ser mais afetada e sentir mais fortemente a ação do campo. Usando esse raciocínio, deve-se esperar que, em moléculas como o CHCl_3 , a base $(\text{CCl}_3)^-$ deve se manter mais estável que o íon H^+ . O momento de inércia efetivo da molécula é, dessa forma, menor que o momento de inércia da molécula girando em torno de seu próprio eixo, porque o campo produz, essencialmente, oscilações em somente uma parte delas.



Assim, os melhores resultados obtidos pelo modelo, para o clorofórmio a 300K, correspondem às curvas cheias da Figura 5.7, cujos valores do coeficiente de absorção e da posição do seu pico, tanto os

FIGURA 5.4 - Variação com τ_c do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b) para o CHCl_3 a 300 K. $\tau_c = 1$ corresponde a $\tau_c = 5.7 \times 10^{-13}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $K/kT = 0.5$ e $T_I = 10$.

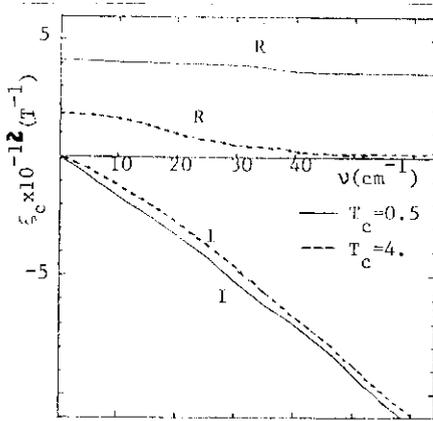


FIGURA 5.5. - Variação com τ_c da "viscosidade de colisão" $\xi_c(\omega)$, incluído o termo de inércia. Mesmos parâmetros da Fig.5.4.

experimentais como os calculados, constam da Tabela 5.2.

As Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, apresentam os melhores resultados obtidos para o fluormetano a várias temperaturas (Tabela 5.2). A parte pontilhada da curva experimental dos gráficos Cole-Cole dessas figuras não é medida diretamente, mas é uma interpolação obtida com uma distribuição Cole-Cole da forma

$$\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_D)^{1-\alpha}}$$

onde $\alpha \sim 0.17$ e τ_D é o tempo de relaxação de Debye.

A Figura 5.12 apresenta alguns resultados calculados para a água a 307.5K, para diferentes valores dos parâmetros ajustáveis.

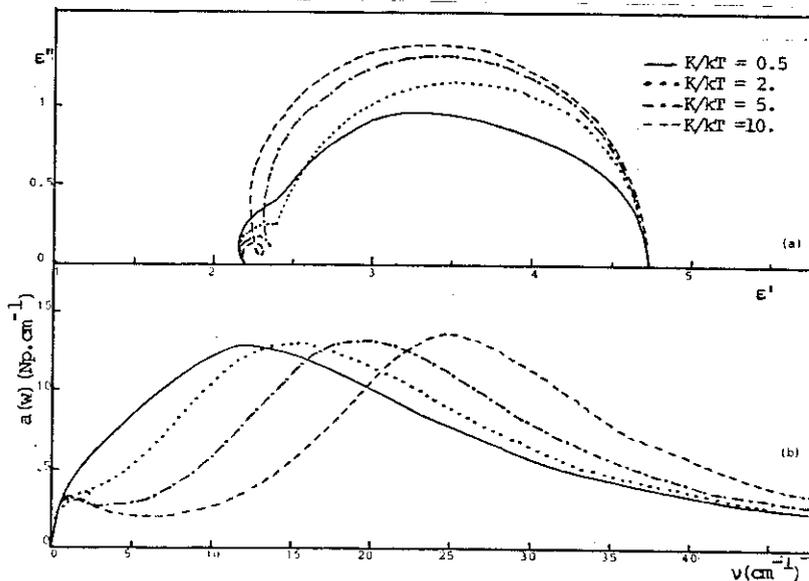


FIGURA 5.6 - Variação do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b) com a constante de acoplamento K, para o CHCl_3 a 300 K. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$, $T_I = 10$ e $T_c = 0.5$.

	T (K)	$a_{\text{exp}} (\omega)$ ($\text{Np} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ν_{exp} (cm^{-1})	$a_{\text{cal}} (\omega)$ ($\text{Np} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ν_{cal} (cm^{-1})	I_1/I_{ef}	τ_I (10^{-11}s)	τ_c (10^{-12}s)	K/kT
CHCl ₃	300	22.5	30.	21.7	33.1	5.0	0.255	0.089	1.5
CH ₃ F	233	480.	64.	464.	68.8	1.5	0.185	0.185	2.0
	173	540.	78.	539.3	79.9	2.0	0.186	0.149	1.0
	153	580.	84.	594.7	83.2	2.0	0.791	0.198	1.0
	133.	640.	92.	639.7	92.3	2.5	0.758	0.151	1.0

TABELA 5.2 - Coeficiente de absorção do clorofórmio⁽²⁵⁾ (CHCl₃) e do fluormeta no⁽³¹⁾ (CH₃F), experimental e calculado, e valores dos parâmetros utilizados.

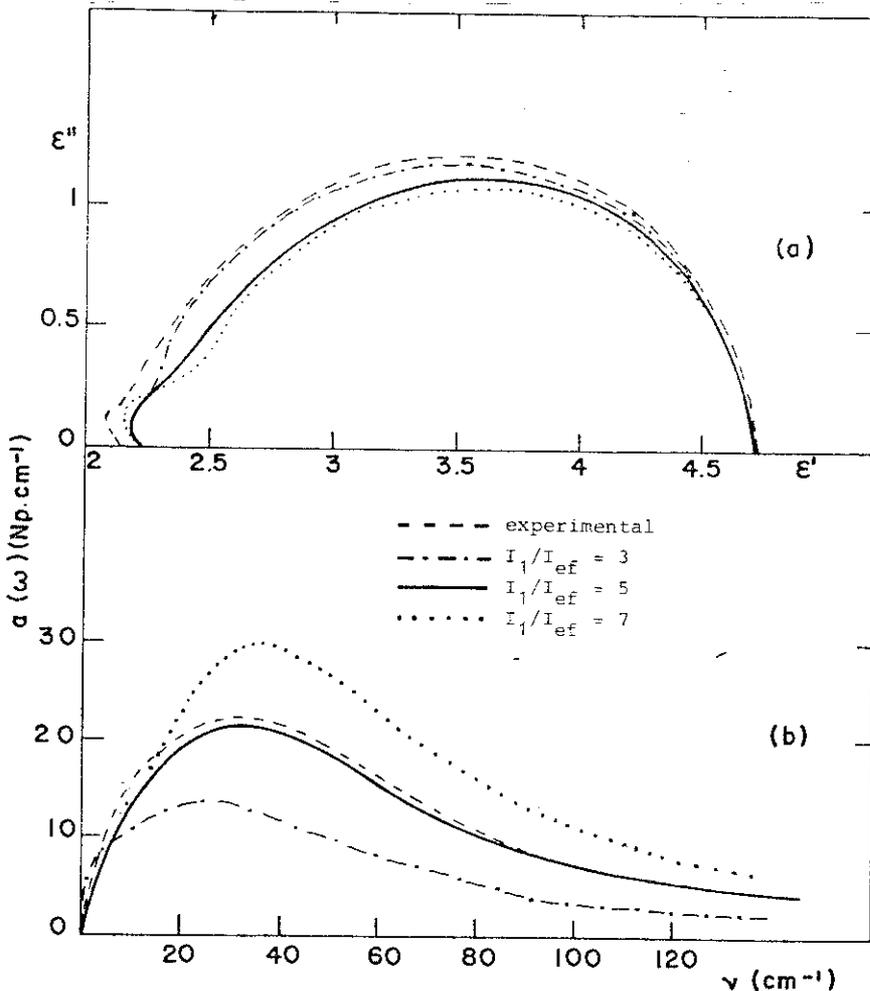


FIGURA 5.7 - CHCl₃, a 300 K. Influência do I_{ef} sobre o gráfico Cole-Cole (a) e a curva de absorção (b). Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $K/kT = 1.5$, $\tau_I = 2.5 \times 10^{-12} \text{s}$ e $\tau_c = 8.9 \times 10^{-14} \text{s}$.

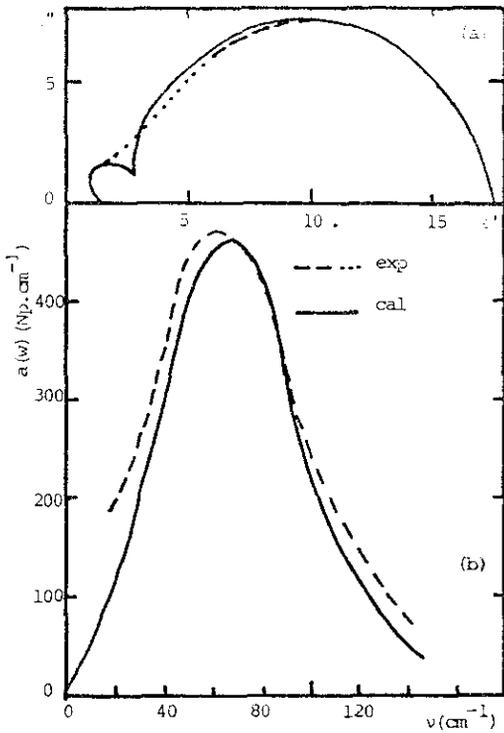


FIGURA 5.8 - CH_3F a 233K. Comparação com dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{\text{ef}} = 1.5$, $K/kT = 2$, $\tau_I = 1.8 \times 10^{-12} \text{ s}$ e $\tau_c = 1.8 \times 10^{-13} \text{ s}$.

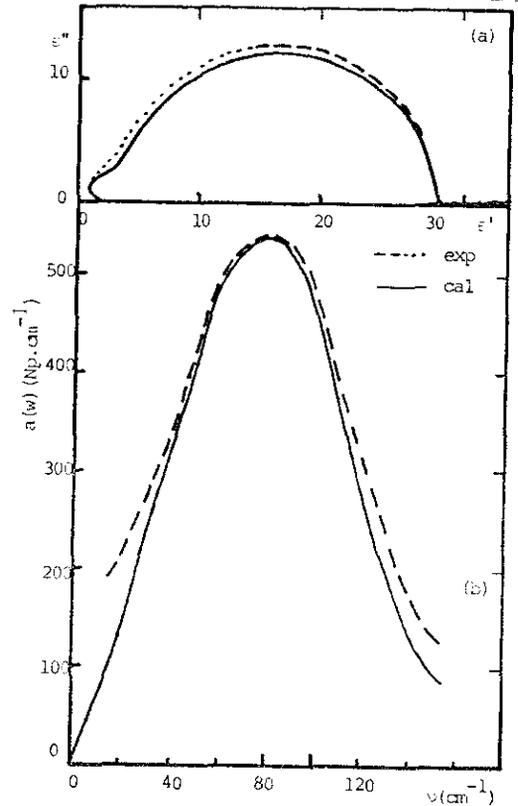


FIGURA 5.9 - CH_3F a 173K. Comparação com os dados experimentais do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). Melhores valores dos parâmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{\text{ef}} = 2$, $K/kT = 1$, $\tau_I = 1.8 \times 10^{-12} \text{ s}$ e $\tau_c = 1.5 \times 10^{-13} \text{ s}$.

Verifica-se que, para uma escolha adequada desses parâmetros, a parte real da constante dielétrica da água pode se tornar negativa numa determinada região de frequência. Sempre quando $\epsilon' = 0$ e ϵ'' é muito pequeno, há o aparecimento de modos coletivos no sistema. Aqui, isso ocorre quando o gráfico Cole-Cole corta o eixo $\epsilon' = 0$ no ponto mais próximo do eixo real.

Infelizmente não se conseguiu resultados experimentais sobre a água, que pudessem ser comparados com os obtidos pelo modelo.

Finalmente, foi constatado, também, através da análise da equação de segundo grau para $\epsilon(\omega)$, que, quando a relação entre

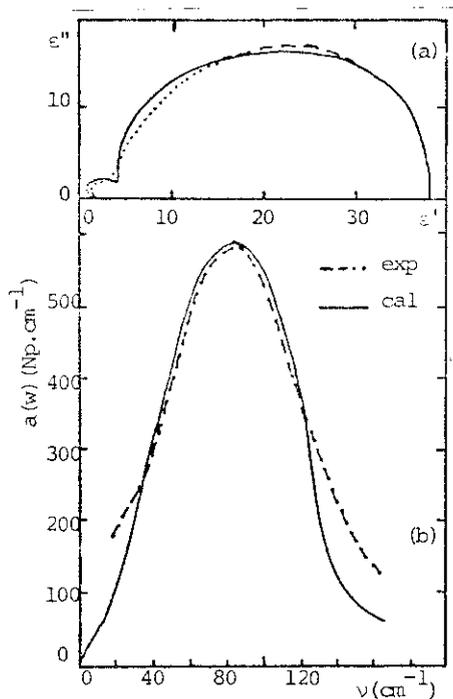


FIGURA 5.10 - CH_3F a 153K. Comparaçãõ com dados experimentais do grãfico Cole-Cole (a) e curva de absorçãõ (b). Melhores valores dos parãmetros: $I_2/I_1=10$, $I_1/I_{\text{ef}} = 2$, $K/kT = 1$, $\tau_I = 7.9 \times 10^{-12}$ s e $\tau_c = 1.9 \times 10^{-13}$ s.

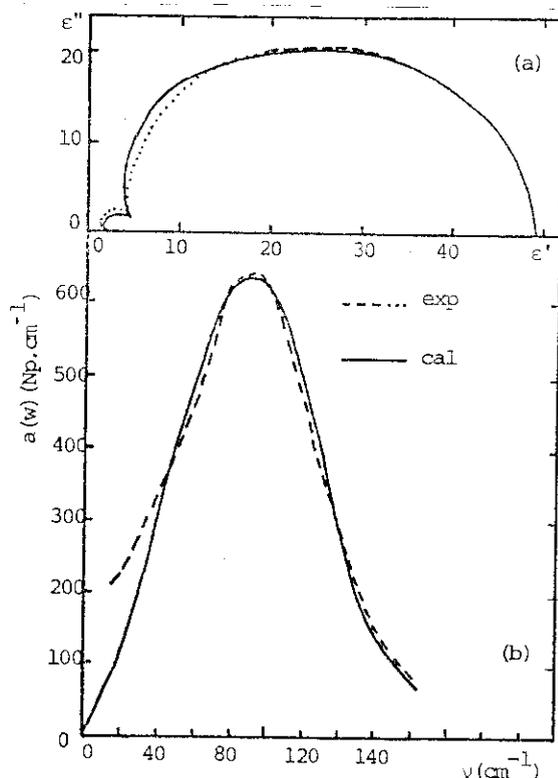


FIGURA 5.11 - CH_3F a 133 K. Comparaçãõ com dados experimentais do grãfico Cole-Cole (a) e da curva de absorçãõ (b). Melhores valores dos parãmetros: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{\text{ef}} = 2.5$, $K/kT = 1$, $\tau_I = 7.6 \times 10^{-12}$ e $\tau_c = 1.5 \times 10^{-13}$ s.

ϵ_0 e ϵ_∞ é grande, (caso do fluormetano e da água), a inversãõ do sinal do termo de Kirkwood, que pode ocorrer para altos valores de I_2/I_1 , faz com que a parte real da constante dielétrica tenha uma queda brusca logo que se afasta da frequênciã zero. Por isso a relaçãõ entre I_2 e I_1 é irrelevante para o clorofôrmio, enquanto que para o fluormetano e a água, o crescimento de I_2/I_1 acima de 100 afeta drasticamente os valores da parte real da constante dielétrica.

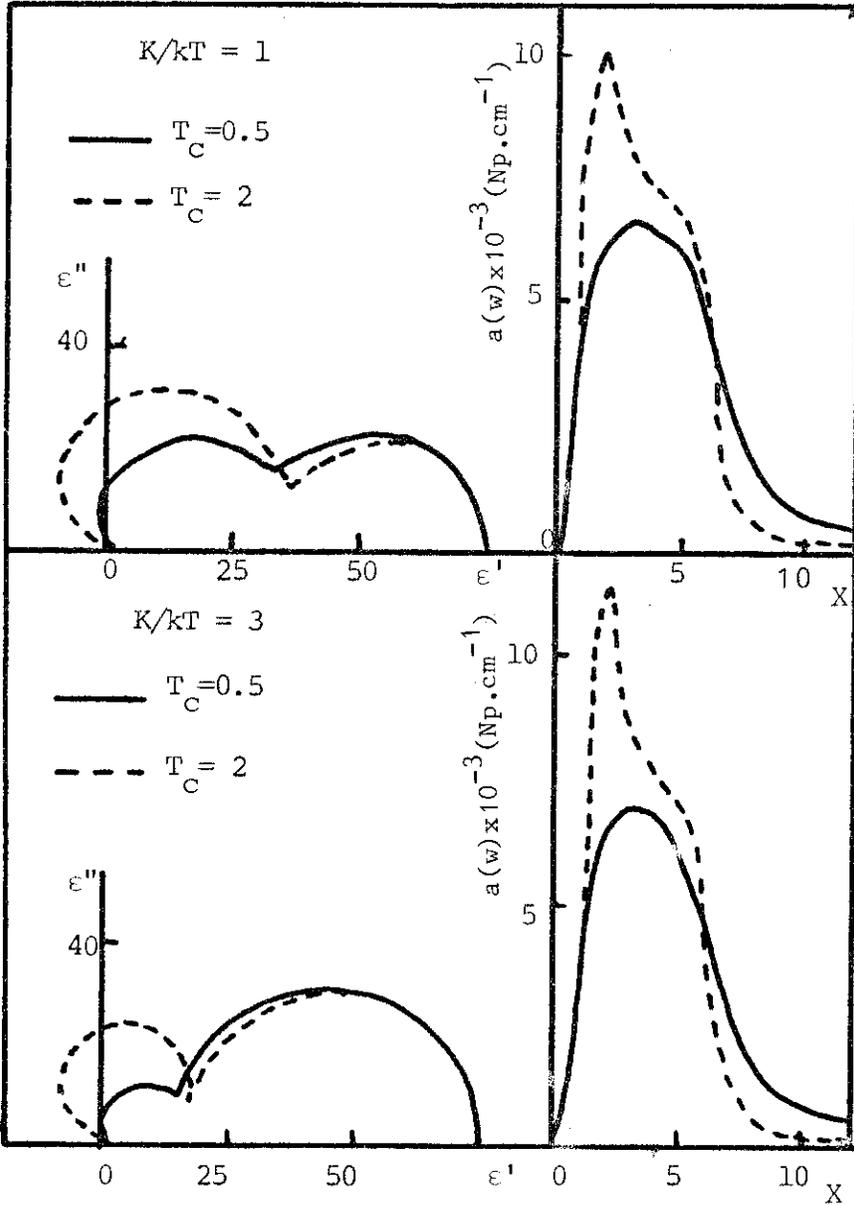


FIGURA 5.12 - H_2O a 307.5K. Variação com τ_c do gráfico Cole-Cole (a) e da curva de absorção (b). $T_c = 0.5$ corresponde a $\tau_c = 0.21 \times 10^{-13}$ s. Parâmetros fixados: $I_2/I_1 = 10$, $I_1/I_{ef} = 1$ e $\tau_I = 0.42 \times 10^{-12}$ s. Diagrama superior : $K/kT = 1$. Diagrama inferior: $K/kT = 3$. $X = 1$ corresponde a $\nu = 125.8 \text{ cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A teoria dinâmica da função dielétrica para líquidos polares clássicos foi estendida levando em conta a influência das interações de curto alcance, introduzidas, no caso estático, por Kirkwood e melhorando o tratamento das funções de relaxação. A viscosidade dinâmica total do sistema é, agora, não mais a soma de um termo constante com uma "viscosidade dielétrica" ⁽¹⁶⁾, mas sim a soma desta última com uma "viscosidade" devida às colisões térmicas das partículas do meio e uma induzida pelas forças de curto alcance. A teoria das colisões térmicas, utilizada neste trabalho, é baseada na tese de N.T. de Oliveira ⁽³²⁾ e não faz parte da literatura corrente no assunto.

Grande número de trabalhos ⁽³³⁾-⁽⁴⁴⁾ tem surgido nos últimos anos sobre os mais diferentes métodos de simulação de dinâmica molecular para substâncias polares, utilizando diferentes tipos de potencial. Porém, em geral, o termo de Kirkwood é considerado estáticamente, diferindo do modelo proposto, que trata a interação de curto alcance de uma maneira fenomenológica e dinâmica.

Verificou-se aqui, neste trabalho, que a correção de Kirkwood provoca dois efeitos dinâmicos: leva ao aparecimento de uma força viscosa e uma força orientacional, que decaem com a frequência. O comportamento dinâmico desse termo revelou-se fundamental para

um bom ajuste com os dados experimentais, sendo inclusive, mais crítico do que a "viscosidade de interação" por ele também gerada.

O modelo adotado é essencialmente um modelo fenomenológico e não se espera que, de posse dele, consiga-se uma descrição detalhada de um sistema físico completo. Além do mais, é difícil ter-se, a priori, critérios para a escolha dos diversos parâmetros físico-químicos introduzidos pelo modelo. Apesar disso, conseguiu-se uma concordância razoável com medidas experimentais, como foi mostrado no capítulo anterior.

O sucesso alcançado pela presente teoria sugeriu uma série de desdobramentos que já estão em curso. Assim, medidas de refletividade em líquidos polares, para os quais se espera observar modos coletivos, estão sendo programadas, bem como, cálculos de dinâmica molecular para esses líquidos, através dos quais se poderá testar as diferentes aproximações propostas neste trabalho e, eventualmente, melhorá-las.

Finalmente, acredita-se que, com a conclusão desta tese, tem-se, atualmente, a teoria mais completa da constante dielétrica dinâmica para um líquido constituído de moléculas polares, cujo aperfeiçoamento deverá ser feito em tres linhas:

- a) comparação com mais resultados experimentais;
- b) comparação com resultados de dinâmica molecular;
- c) e determinação mais precisa das constantes físico-químicas envolvidas na teoria.

APÊNDICE A

FUNÇÕES-RESPOSTA

A introdução de uma função-resposta é feita, em geral, considerando-se uma mudança instantânea de um campo com o valor \vec{E}_1 para um valor \vec{E}_2 , num momento t' . Assim

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 + (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) S(t-t') \quad (\text{A.1})$$

onde S é uma função degrau unitária

$$S(t) = 0 \quad t \leq 0 \quad (\text{A.2})$$

$$S(t) = 1 \quad t > 0$$

O campo $\vec{E}(t)$ pode ser considerado então uma superposição de um campo estático \vec{E}_2 e um campo dependente do tempo $\vec{E}'(t)$ dado por

$$\vec{E}'(t) = (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) [1 - S(t-t')] \quad (\text{A.3})$$

Assim a polarização devida ao campo $\vec{E}(t)$, (equação (A.1)), num tempo $t \geq t'$ é a soma da polarização em equilíbrio $\chi \vec{E}_2$ e a resposta da mudança do campo $\vec{E}_1 - \vec{E}_2$. Para um dielétrico linear esta resposta é proporcional a esta diferença $\vec{E}_1 - \vec{E}_2$, tal que a pola

rização total é dada por

$$\vec{P}(t) = \chi \vec{E}_2 + \chi (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) F_p(t-t') \quad t \geq t' \quad (A.4)$$

onde $F_p(t-t')$ é a função resposta-degrau ou função decaimento da polarização.

Escolhendo um $\vec{E}(t)$ que seja igual a \vec{E}_1 em $t = t'$, de tal forma que $\vec{P}(t)$ seja $\chi \vec{E}_1$ neste instante, tem-se

$$F_p(t-t') = 1 \quad \text{para} \quad t = t' \quad (A.5)$$

Como, para altos valores de t , \vec{P} se aproxima do valor em equilíbrio, ligado ao campo estático \vec{E}_2 , então

$$F_p(t-t') = 0 \quad \text{para} \quad t \rightarrow \infty \quad (A.6)$$

A polarização num tempo $t > t'$ ⁽²¹⁾, pode ser expressa, supondo um campo ligado em $t = 0$ com um valor $\vec{E}(t)$ no instante t , através da soma das contribuições para a polarização dos incrementos do campo em todos os tempos anteriores a t , isto é, $\frac{d\vec{E}(t')}{dt'} \delta t'$. Assim $\vec{P}(t)$ é dada por

$$\vec{P}(t) = \chi \int_0^t \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} F_p(t-t') dt' \quad (A.7)$$

Integrando-se por partes obtém-se

$$\vec{P}(t) = \chi \int_0^t \vec{E}(t') - \left\{ \frac{\partial F_p(t-t')}{\partial (t-t')} \right\} dt' = \chi \int_0^t \vec{E}(t') f_p(t-t') dt' \quad (A.8)$$

que é a expressão geral para a polarização no caso de um campo

dependente do tempo.

Nesta equação

$$f_P(t-t') = - \frac{\partial F_P(t-t')}{\partial(t-t')} = - \frac{\partial F_P(t-t')}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

é chamada função resposta-pulso da polarização.

De maneira análoga pode-se considerar o deslocamento elétrico dependente do tempo. De acordo com a equação (2.3)

$$\vec{D}(t) = \vec{E}(t) + 4\pi \vec{P}(t) \quad (\text{A.10})$$

o deslocamento elétrico $\vec{D}(t)$ é uma função linear de $\vec{E}(t)$ e $\vec{P}(t)$. Em dielétricos onde vale o princípio da superposição para $\vec{P}(t)$, também vale para $\vec{D}(t)$. Assim, para o campo elétrico dado pela equação (A.3), as equações para $\vec{D}(t)$, análogas às equações (A.4), (A.5), (A.6) e (A.8) são

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}_2 + \epsilon_0 (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) F_D(t-t') \quad t \geq t' \quad (\text{A.11})$$

com

$$F_D(0) = 1 \quad (\text{A.12})$$

$$F_D(\infty) = 0 \quad (\text{A.13})$$

e

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \int_0^t \vec{E}(t') f_D(t-t') dt' \quad (\text{A.14})$$

onde

$$f_D(t-t') = - \frac{\partial}{\partial t} F_D(t-t') \quad (\text{A.15})$$

A relação entre as funções resposta-degrau $F_P(t-t')$ e $F_D(t-t')$ pode ser obtida substituindo as equações (A.1), (A.4)

e (A.11) na equação (A.10) e usando a relação (2.4) ($\epsilon_0 = 4\pi\chi + 1$), levando a

$$F_D(t-t') = \frac{1}{\epsilon_0} [1-S(t-t')] + \frac{4\pi\chi}{\epsilon_0} F_P(t-t') \quad (\text{A.16})$$

Tomando a derivada desta equação e sabendo-se que a derivada da função degrau unitária é a função delta, acha-se a relação entre as funções resposta-pulso $f_D(t-t')$ e $f_P(t-t')$. Assim

$$f_D(t-t') = \frac{1}{\epsilon_0} \delta(t-t') + \frac{4\pi\chi}{\epsilon_0} f_P(t-t') \quad (\text{A.17})$$

A função degrau unitária $S(t-t')$ que aparece na equação (A.16) implica que há um decréscimo instantâneo da função $F_D(t-t')$ depois de $t = t'$, do valor de $F_D(0) = 1$ até um valor dado por

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_D(t-t') = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0} \quad (\text{A.18})$$

Ao contrário de $F_D(t-t')$, a função resposta-degrau $F_P(t-t')$ não pode apresentar o mesmo comportamento já que qualquer mudança da polarização está ligada ao movimento das partículas microscópicas, que, em princípio, não pode ser infinitamente rápido.

No entanto, quando se trata da polarização orientacional (ou dipolar), pode-se desprezar o tempo necessário para os movimentos intra-moleculares ligados à polarização induzida.

Assim a polarização induzida é dada num tempo t por

$$\vec{P}_{in}(t) = \vec{E}(t) \chi_{in} = \vec{E}(t) \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \quad (\text{A.19})$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica da polarização induzida, na região de altas frequências, onde não há contribuição dipolar. Daí a equação (A.10) passa a

$$\vec{D}(t) = \vec{E}(t) + 4\pi (\vec{P}_{in}(t) + \vec{P}_{or}(t)) \quad (A.20)$$

onde

$$\vec{D}(t) = \epsilon_\infty \vec{E}(t) + 4\pi \vec{P}_{or}(t)$$

É conveniente a introdução de funções resposta F_P^{or} e f_P^{or} que descrevem o comportamento da polarização orientacional para um campo dependente do tempo, de maneira análoga à utilizada para se estabelecer as equações (A.16) e (A.17). Assim

$$F_D(t-t') = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} [1-S(t-t')] + \frac{\epsilon_0^{-\epsilon_\infty}}{\epsilon_0} F_D^{or}(t-t') \quad (A.21)$$

$$f_D(t-t') = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \delta(t-t') + \frac{\epsilon_0^{-\epsilon_\infty}}{\epsilon_0} f_P^{or}(t-t') \quad (A.22)$$

Da equação (A.21) vê-se que, agora, a equação (A.18) deve ser substituída por

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_D(t-t') = \frac{\epsilon_0^{-\epsilon_\infty}}{\epsilon_0} \quad (A.23)$$

Comparando as equações (A.16) e (A.17) com as equações (A.21) e (A.22) obtêm-se

$$F_P(t-t') = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_0 - 1} [1-S(t-t')] + \frac{\epsilon_0^{-\epsilon_\infty}}{\epsilon_0 - 1} F_P^{or}(t-t') \quad (A.24)$$

$$f_P(t-t') = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_0 - 1} \delta(t-t') + \frac{\epsilon_0^{-\epsilon_\infty}}{\epsilon_0 - 1} f_P^{or}(t-t') \quad (A.25)$$

Da equação (A.24) vê-se que

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_D(t-t') = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - 1} \quad (\text{A.26})$$

APÊNDICE B

TRANSFORMADAS DE LAPLACE PARA VALORES MÉDIOS NA PRESENÇA DE CAMPOS EXTERNOS

Supondo uma equação de Fokker-Planck generalizada, já linearizada no campo externo $E(t)$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (A_{ij} x_j P) - \frac{\partial}{\partial x_i} (E_i P_0) + \frac{1}{2} D_{ij} \frac{\partial^2 P}{\partial x_i \partial x_j} \quad (B.1)$$

onde A_{ij} e D_{ij} são independentes de \vec{x} e P_0 é a função distribuição em equilíbrio. Supõe-se, sem perda de generalidade, que as variáveis \vec{x} são escolhidas tais que $\langle x_i \rangle_0 = 0$.

A transformada de Laplace da equação (B.1) é

$$sP(s) - P(0) = - \frac{\partial}{\partial x_i} (A_{ij} x_j P) - \frac{\partial}{\partial x_i} (E_i(s) P_0) + \frac{1}{2} D_{ij} \frac{\partial^2 P(s)}{\partial x_i \partial x_j} \quad (B.2)$$

O valor médio de qualquer variável dinâmica é dado por

$$\langle x_k \rangle_t = \int x_k P(t) \prod_{\ell} dx_{\ell} \quad (B.3)$$

que pode ser escrito no espaço das transformadas como

$$L(\langle x_k \rangle_t) = \langle \tilde{x}_k \rangle = \int x_k P(s) \prod_{\ell} dx_{\ell} \quad (B.4)$$

Assim

$$s\langle \tilde{x}_k \rangle = A_{kj} \langle \tilde{x}_j \rangle + E_k(s) \quad (B.5)$$

Resolvendo a equação (B.5) tem-se

$$\langle \tilde{x}_j \rangle = (s \underset{\sim}{I} - \underset{\sim}{A})_{jk}^{-1} E_k(s) \quad (B.6)$$

onde $\underset{\sim}{I}$ é a matriz identidade $(\underset{\sim}{I})_{ij} = \delta_{ij}$ e $(\underset{\sim}{A})_{ij} = A_{ij}$.

Deve ser notado que os termos de difusão não estão presentes na equação (B.6). Estes termos só se tornam relevantes quando são consideradas as correlações $s\langle x_k x_\ell \rangle_t$.

Definindo

$$C_{k\ell} = \langle (x_k - \langle x_k \rangle_t) (x_\ell - \langle x_\ell \rangle_t) \rangle$$

encontra-se

$$sC_{k\ell}(s) = C_{k\ell}^0 + D_{k\ell} + A_{kj} C_{j\ell}(s) + C_{kj}(s) A_{j\ell} \quad (B.7)$$

onde

$C_{k\ell}^0 = \langle x_k x_\ell \rangle_0$ é o valor em equilíbrio da correlação.
 $C_{k\ell}(s)$ é obviamente independente da perturbação externa.

APÊNDICE C

ROTORES PLANOS

Com o método obtido por N.T. de Oliveira e R. Lobo^(*) pode ser estudado um sistema de partículas (chamadas de rotores planos) sujeitas a colisões térmicas, através de sua resposta a perturbações externas que depende essencialmente da função correlação $\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle$ onde $\vec{\mu}(t)$ representa um vetor planar de intensidade constante que define o ângulo do rotor.

Supõe-se um sistema de partículas não interagentes, sujeitas a colisões com partículas de um banho térmico, considerando-se que a probabilidade de ocorrer uma colisão num intervalo de tempo entre t e $t+\Delta t$ é dado por $\Delta t/\tau$, onde τ é o tempo de relaxação. Supõe-se ainda, que, depois da colisão, as partículas são totalmente termalizadas, já que, em sistemas densos, a termalização das velocidades é muito maior do que os tempos envolvidos na difusão espacial.

Considera-se uma região no espaço de fase na vizinhança de um ponto (\vec{q}, \vec{p}) , de volume $V = \Delta p \Delta q$. Supõe-se que uma partícula deixa a vizinhança de um ponto (\vec{q}_0, \vec{p}_0) no tempo $t = 0$ e alcança o volume V no tempo t . Se, na sua trajetória não há colisão, ela chega em (\vec{q}, \vec{p}) no tempo t . Se acontece pelo menos uma colisão, no tempo $t > t' > 0$, então (\vec{q}, \vec{p}) e $t-t'$ definem o ponto onde a partícula sofreu a última colisão.

(*) Comunicação privada.

Chamando $G(\vec{q}, \vec{p}, t)$ a função distribuição, define-se $G(\vec{q}, \vec{p}, t) \Delta p \Delta q$ como a probabilidade que uma partícula, no tempo t , seja encontrada na região em torno do ponto (\vec{q}, \vec{p}) de volume $\Delta p \Delta q$.

A função $G(\vec{q}, \vec{p}, t)$ obedece à equação

$$G(\vec{q}, \vec{p}, t) = e^{-t/\tau} G(\vec{q}', \vec{p}', 0) + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} \rho(Q, t') G_0(P, Q) \quad (C.1)$$

onde $Q = q + \Delta q$ e $P = p + \Delta p$.

A quantidade $e^{-t/\tau}$ é a probabilidade que nenhuma colisão ocorra no tempo t , enquanto $G(\vec{q}', \vec{p}', 0)$ é a função distribuição inicial suposta em equilíbrio térmico, isto é,

$$G(\vec{q}', \vec{p}', 0) = G_0(\vec{q}', \vec{p}') \rho(\vec{q}', 0) \quad (C.2)$$

G_0 é a função distribuição em equilíbrio normalizada e ρ é a densidade de partículas. Para partículas clássicas G_0 é a distribuição de Boltzmann $G_0 = e^{-\beta H}$.

Assim o primeiro termo da equação (C.1) é a probabilidade de que as partículas se movam sem colisão e alcancem o ponto (\vec{q}, \vec{p}) no tempo t , sendo (\vec{q}', \vec{p}') determinado pelo ponto final e o intervalo de tempo. O termo $\frac{dt'}{\tau} \exp\left(\frac{t-t'}{\tau}\right)$ é a probabilidade de que a partícula, depois de uma colisão em t' , chegue em (\vec{q}, \vec{p}) no tempo t sem qualquer outra colisão.

A equação (C.1) aplicada ao movimento Browniano de uma partícula se movendo num círculo de raio \underline{a} , pode ser reescrita, levando em conta que $\dot{\theta}$ é constante de movimento, como

$$G(\theta, \dot{\theta}, t) = e^{-t/\tau} G(\theta - \dot{\theta}t, \dot{\theta}, 0) + \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} \rho(\theta - \dot{\theta}(t-t'), t') G_0(\dot{\theta}) dt' \quad (C.3)$$

Supondo que ρ é normalizada, isto é, $\int \rho(q,t) dq = 1$, então

$$\rho(\theta, t) = \int G(\theta, \dot{\theta}, t) d\dot{\theta} \quad (C.4)$$

Integrando (C.3) em relação a $\dot{\theta}$ e usando (C.4) obtém-se

$$\begin{aligned} \rho(\theta, t) = & e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^{\infty} G(\theta - \dot{\theta}t, \dot{\theta}, 0) d\dot{\theta} + \\ & + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\dot{\theta} \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} \rho(\theta - \dot{\theta}(t-t'), t') G_0(\dot{\theta}) \quad (C.5) \end{aligned}$$

Supondo a distribuição inicial em equilíbrio térmico, vem que

$$G(\theta, \dot{\theta}, 0) = \rho(\theta, 0) G_0(\dot{\theta}) = \rho(\theta, 0) \sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{I\dot{\theta}^2}{2kT}\right\} \quad (C.6)$$

Como o movimento é periódico, pode-se expandir $\rho(\theta, t)$ em série de Fourier, tal que

$$\rho(\theta, t) = \sum_n f_n(t) e^{in\theta} \quad (C.7)$$

Usando (C.6) e (C.7) em (C.5) obtém-se

$$\begin{aligned} f_n(t) = & e^{-t/\tau} f_n(0) \sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-in\dot{\theta}t - \frac{I\dot{\theta}^2}{2kT}\right\} d\dot{\theta} + \\ & + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} f_n(t') \sqrt{\frac{I}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-in\dot{\theta}(t-t') - \frac{I\dot{\theta}^2}{2kT}\right\} d\dot{\theta} \end{aligned}$$

Completando os quadrados e sabendo que $\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ chega-se a

$$f_n(t) = e^{-t/\tau} f_n(0) \exp\left\{-\frac{n^2 t^2 kT}{2I}\right\} + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \exp\left\{-\frac{t-t'}{\tau}\right\} f_n(t') \exp\left\{-\frac{n^2 (t-t')^2 kT}{2I}\right\} \quad (C.8)$$

Fazendo

$$A_n(t) = e^{-t/\tau} e^{-n^2 kTt^2/2I}$$

e usando o teorema de convolução, tem-se

$$L\{f_n(t)\} = \frac{f_n(0) L\{A_n(t)\}}{1 - L\{A_n(t)\}/\tau} \quad (C.9)$$

onde

$$L\{A_n(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-(s+1/\tau)t} e^{-n^2 kTt^2/2I} dt$$

Completando os quadrados vem que

$$L\{A_n(t)\} = \sqrt{\frac{\pi I}{2n^2 kT}} \exp\left\{\frac{I(s+1/\tau)^2}{2n^2 kT}\right\} \operatorname{erfc}\left\{(s+1/\tau) \sqrt{\frac{I}{2n^2 kT}}\right\} \quad (C.10)$$

para $n \neq 0$

e
$$L\{A_0(t)\} = \frac{1}{s+1/\tau}$$

para $n = 0$.

Para se calcular a função de auto-correlação $\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle$ é preciso determinar $\dot{f}_n(t)$. Usando a definição

$$L\{\dot{f}_n(t)\} = sL\{f_n(t)\} - f_n(0)$$

vem que

$$\frac{L\{\dot{f}_n(t)\}}{f_n(0)} = \frac{(s+1/\tau)L\{A_n(t)\} - 1}{1 - L\{A_n(t)\}/\tau} \quad (C.11)$$

Examinando os limites das equações acima, vê-se que para $\tau \rightarrow 0$ pode-se expandir $\operatorname{erfc} z$ assintoticamente

$$\sqrt{\pi} z e^{z^2} \operatorname{erfc} z \sim 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1.3 \dots (2m-1)}{(2z^2)^m} \quad \text{para } z \rightarrow \infty$$

e $|\arg z| < \frac{3\pi}{4}$

tal que

$$\frac{1}{\tau} L\{A_n(t)\} \sim \frac{1}{s\tau+1} \left[1 - \frac{\tau^2 n^2 kT}{I(1+s\tau)^2} + \dots \right]$$

Assim para $\tau \rightarrow 0$

$$\frac{L\{f_n(t)\}}{f_n(0)} = \frac{1}{s + \tau n^2 kT/I} \quad (C.12)$$

que é o comportamento difusivo usual, sendo que o termo $\tau kT/I$ pode ser identificado com o coeficiente de difusão D .

Para $\tau \rightarrow \infty$

$$\frac{L\{f_n(t)\}}{f_n(0)} \sim L\{A_n(t)\}$$

que representa um movimento sem colisão.

Vê-se também que, para $s \rightarrow \infty$

$$\frac{L\{\dot{f}_n(t)\}}{f_n(0)} \sim -\frac{n^2 kT}{Is^2} \quad (C.13)$$

Este é um resultado que obedece às relações de dispersão pois decai tão rápido quanto ω^{-2} para muito altas frequências.

Assim a função correlação

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \langle \dot{\rho}(\theta, t) \cos\theta \rangle$$

pode ser escrita, com o auxílio da equação (C.7), como

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \int_0^{2\pi} \sum_n \dot{f}_n(t) e^{in\theta} \cos\theta d\theta$$

que, tendo valor diferente de zero somente para $n = \pm 1$, torna-se

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \frac{\dot{f}_1(t) + \dot{f}_{-1}(t)}{2} = \dot{f}_1(t)$$

já que $\dot{f}_n = \dot{f}_{-n}$.

Usando, então, a equação (C.11), tem-se, para um rotor plano

$$L\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \frac{(s+1/\tau) L\{A_1(t)\} - 1}{1-L\{A_1(t)\}/\tau} f_1(0) \quad (C.14)$$

Por diferenciação direta vê-se que

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = 0$$

o que corresponde ao fato de que as correlações independem da origem do tempo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics" (1962) - 2ª ed., John Wiley & Sons Inc.
- (2) - P. Debye, "Polar Molecules" (1929) - Dover Publ.Inc., N.York.
- (3) - L. Onsager, "Electric Moments of Molecules in Liquids" - J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 486.
- (4) - J.G. Kirkwood, "The Dielectric Polarization of Polar Liquids" - J. Chem. Phys. 7 (1939) 911.
- (5) - E.P. Gross, "Inertial Effects and Dielectric Relaxation" - J. Chem. Phys. 23 (1955) 1415.
- (6) - R.A. Sack, "Relaxation Processes and Inertial Effects I : Free Rotation about a Fixed Axis" - Proc. Phys. Soc. B70 (1957) 402 e "II: Free Rotation in Space" - Proc.Phys.Soc. B70 (1957) 414.
- (7) - S.H. Glarum, "Dielectric Relaxation of Polar Liquids" - J. Chem. Phys. 33 (1960) 1371.
- (8) - R.H. Cole, "Correlation Function Theory of Dielectric Relaxation" - J. Chem. Phys. 43 (1963) 637 e "Dipole Correlation Functions" - Mol. Phys. 26 (1973) 969.
- (9) - R. Kubo, "The Fluctuation-Dissipation Theorem" - Rep.Progr. Phys. 29 (1966) 255 e "Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes I" - J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570.
- (10) - E. Fatuzzo e P.R. Mason, "A Calculation of the Complex Dielectric Constant of a Polar Liquid by the Librating Molecule Method" - Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 729 e "A Theory of Dielectric Relaxation in Polar Liquids" - Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 741.
- (11) - D.D. Klug, D.E. Kranbuehl e W.E. Vaughan, "Molecular Corre-

- lations Functions and Dielectric Relaxation" - J.Chem.Phys. 50 (1969) 3904.
- (12) - J.L. Rivail, "Sur la Généralisation du Modèle Diélectrique de Onsager dans le Cas de Champs Sinusoidaux" - J. Chim. Phys. 66 (1969) 981.
- (13) - R. Lobo, S. Rodriguez e J.E. Robinson, "Collective Excitations of Dipolar Systems" - Phys. Rev. 161 (1967) 513.
- (14) - R. Lobo, "Collective Excitations in a System of Permanent Electric Dipoles" - Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 145.
- (15) - R. Lobo, J. Robinson e S. Rodriguez, "High Frequency Dielectric Response of Dipolar Liquids", J. Chem. Phys. 59 (1973) 5992.
- (16) - Tsu-Wei Nee e R. Zwanzig, "Theory of Dielectric Relaxation in Polar Liquids" - J. Chem. Phys. 52 (1970) 6353.
- (17) - A. Gerschel, I. Darmon e C. Brot, "Dipolar Behaviour of Molecular Fluids up to the Critical Point II: Far Infrared Absorption and Rotational Velocity" - Mol. Phys. 23 (1972) 317.
- (18) - Lea J. El-Jaick e R. Lobo, "The Dielectric Function of Two and Three Dimensional Rotators with Permanent Electric Dipoles - submetido a Il Nuovo Cimento.
- (19) - H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics" (1958) - 2ª ed. Clarendon Press, London.
- (20) - C.J. Böttcher e P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization" - 2ª vol. (1978) - Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- (21) - J. MacConnell, "Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory" (1980) - Academic Press.
- (22) - G.E. Uhlenbeck e L.S. Ornstein, "On the Theory of the Brownian Motion" - Phys. Rev. 36 (1930) 823.

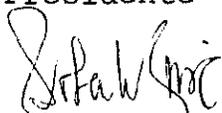
- (23) - Ming Chen Wang e G.E. Uhlenbeck, "On the Theory of the Brownian Motion II" - Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 323.
- (24) - M.Y. Rocard, "Analyse des Orientations Moléculaires de Molecules à Moment Permanent dans un Champ Alternatif. Application à la Dispersion de la Constante Diélectrique et à l'Effet Kerr" - J. Phys. Radium 4 (1933) 247.
- (25) - J. Goulon, J.L. Rivail, J.W. Fleming, J. Chamberlain e G.W. Chantry, "Dielectric Relaxation and Far Infrared Dispersion in Pure Liquid Chloroform" - Chem. Phys.Lett. 18(1973) 211.
- (26) - R.H. Cole, "Dielectric Absorption in Polar Media and the Local Field" - J. Chem. Phys. 6 (1938) 385.
- (27) - Nora Hill, "A Possible Second Dielectric Dispersion Region in Polar Liquids", Proc. Phys. Soc. 82 (1963) 723.
- (28) - J.H. Calderwood e W.T. Coffey, "On the Theory of the Debye and the Far Infrared Absorption of Polar Fluids", Proc. R. Soc. Lond. A356 (1977) 269.
- (29) - S.A. Adelman, "Fokker-Planck Equations for Simple Non-Markovian Systems" - J. Chem. Phys. 64 (1976) 124.
- (30) - R.F. Fox, "Analysis of Nonstationary, Gaussian and Non-Gaussian, Generalized Langevin Equations using Methods of Multiplicative Stochastic Processes" - J.Stat.Phys. 16(1977)259.
- (31) - A. Gerschel, I. Dimicoli, J. Jaffre e A. Riou, "Liquid Absorption-Dispersion of Highly Polar Symmetric Top Molecules" - Mol. Phys. 32 (1976) 679.
- (32) - Tese de Doutorado de N. T. de Oliveira - IFQSC - 1982.
- (33) - M. Neumann e O. Steinhauser, "On the Calculation of the Frequency-Dependent Dielectric Constant in Computer Simulations" - Chem. Phys. Lett. 102 (1983) 508.
- (34) - M. Neumann e O. Steinhauser, "Computer Simulation and the Dielectric Constant of Polarizable Polar Systems" - Chem. Phys.

Lett. 106 (1984) 563.

- (35) - J.G. Powles, R.F. Fowler e W.A.B. Evans, "The Dielectric Constant of a Polar Liquid by the Simulation of Microscopic Drops" - Chem. Phys. Lett. 107 (1984) 280.
- (36) - P.J. Stiles e J.B. Hubbard, "Polarization Diffusion and Dielectric Friction in Polar Liquids" - Chem. Phys. Lett. 84 (1984) 431.
- (37) - S.W. de Leeuw e N. Quirke, "Dielectric Behavior and Multi-body Orientational Correlation of Dipolar Molecular Liquids" - J. Chem. Phys. 81 (1984) 880.
- (38) - M. Neumann, O. Steinhauser e G.S. Powley, "Consistent Calculation of the Static and Frequency-Dependent Dielectric Constant in Computer Simulation" - Mol. Phys. 52 (1984) 97.
- (39) - D.J. Adams, "Computer Simulation of Polar Liquids: Static and Dynamics Properties" - Proc. R. Soc. Lond. A394 (1984) 137.
- (40) - M. Neumann, "The Dielectric Constant of Water. Computer Simulations with the MCY Potential" - J. Chem. Phys. 82 (1985) 5663.
- (41) - H.J. Bohm e R. Ahlrichs, "Molecular Dynamics Simulation of Liquid CH_2Cl_2 and CHCl_3 with New Pair Potentials" - Mol. Phys. 54 (1985) 1261.
- (42) - J.M. Caillol, D. Levesque, J.J. Weis, P.G. Kusalik e G. N. Patey, "Computer Simulation and Theoretical Results for a Polar-Polarizable Fluid" - Mol. Phys. 55 (1985) 65.
- (43) - K.G. Casey e D. Statman, "A Dynamical Model for Liquid Water" - Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 483.
- (44) - M. Neumann, "Computer Simulation and the Dielectric Constant at Finite Wave Length" - Mol. Phys. 57 (1986) 97.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

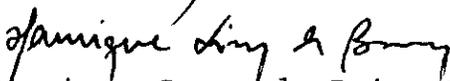

Roberto Leal Lobo e Silva Filho
Presidente


Roberto Luzzi



José D'Albuquerque e Castro


Anibal Omar Caride


Henrique Gomes de Paiva Lins de Barros
Co-Orientador


Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes

Myriam Malvina Segre de Giambiagi
Suplente

Rio de Janeiro, 18 de abril de 1986