Metoda Mazura-Bedeaux - - rozwinięcie we fluktuacjach gęstości.

Karol Makuch

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski

styczeń 2007

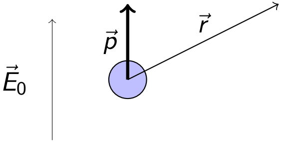
Dielektryk złożony z polaryzowalnych cząstek

$\vec{p}$ - moment dipolowy $\quad \alpha$-polaryzowalność

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$$

$\vec{E}(\vec{r})$ - pole elektryczne wytworzone przez dipol o momencie $\vec{p}$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\vec{p}\hat{\nabla}\hat{\nabla}\frac{1}{r} = (\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-1+3\hat{r}\hat{r}}{r^3} - \frac{1}{3\epsilon_0}\delta(\vec{r}))\vec{p}$$



$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$$

Jaka jest stała dielektryczna?

Funkcja Clausiusa-Mossotiego.

Dla kryształu kubicznego (Lorentz):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}$$

Rozwinięcie wirialne funkcji Clausiusa-Mossottiego:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}\Big(1 + \underbrace{\sum_{n=2}^{\infty} a_n \Big(\frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}\Big)^n}_{C}\Big)$$

Metoda Mazura-Bedeaux wyznaczenia stałej dielektrycznej polega na wyrażeniu funkcji Clausiusa-Mossottiego w sposób przybliżony.

Pole Lorentza

Dla kryształów

$$\vec{P} = \rho\alpha \underbrace{\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}\right)}_{\vec{E}_{Lo}}$$

W ogólności, jeśli zdefiniujemy pole Lorentza wzorem $\vec{E}_{Lo} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$ mamy:

$$\boxed{\vec{P} = \rho\alpha\left(1 + \hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}}$$

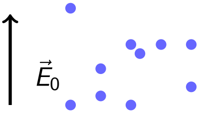
$$\vec{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0 \vec{E}$$

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}\left(1 + \hat{C}\right)}$$

Mikroskopowe wyrażenie na $\hat{C}$: $\vec{P} = \rho\alpha\left(1 + \hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}$

Pole działające na cząskę i:

$$\vec{p}_i = \alpha\left(\vec{E}_0 + \underbrace{\sum_{j\neq i}^{N} T_0(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\vec{p}_j}_{\text{pole pochodzące od pozostałych cząstek}}\right)$$



$$T_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-1 + 3\hat{r}\hat{r}}{r^3} \qquad \hat{L}(\vec{r}) = \begin{cases} T_0(\vec{r}) & r > a \\ 0 & r < a \end{cases}$$

Gęstości mikroskopowe:

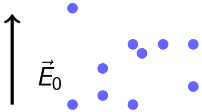
$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \qquad \vec{p}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r} - \vec{R}_i)\vec{p}_i$$

$$\vec{p}(\vec{r}) = n(\vec{r})\alpha\left(\vec{E}_0(\vec{r}) + \int d\,\vec{r}'\hat{L}(\vec{r} - \vec{r}')\vec{p}(\vec{r}')\right)$$

Mikroskopowe wyrażenie na $\hat{C}$: $\vec{P} = \rho\alpha\left(1+\hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}$

Pole działające na cząskę i:

$$\vec{p}_i = \alpha\left(\vec{E}_0 + \underbrace{\sum_{j=1}^{N} L(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\vec{p}_j}_{\text{pole pochodzące od pozostałych cząstek}}\right)$$



$$T_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-1+3\hat{r}\hat{r}}{r^3} \qquad \hat{L}(\vec{r}) = \begin{cases} T_0(\vec{r}) & r > a \\ 0 & r < a \end{cases}$$

Gęstości mikroskopowe:

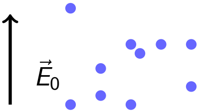
$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{R}_i) \qquad \vec{p}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{R}_i)\vec{p}_i$$

$$\vec{p}(\vec{r}) = n(\vec{r})\alpha\left(\vec{E}_0(\vec{r}) + \int d\,\vec{r}'\hat{L}(\vec{r}-\vec{r}')\vec{p}(\vec{r}')\right)$$

Mikroskopowe wyrażenie na $\hat{C}$: $\vec{P} = \rho\alpha\left(1 + \hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}$

Pole działające na cząskę i:

$$\vec{p}_i = \alpha\left(\vec{E}_0 + \underbrace{\sum_{j=1}^{N} L(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\vec{p}_j}_{\text{pole pochodzące od pozostałych cząstek}}\right)$$



$$T_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-1 + 3\hat{r}\hat{r}}{r^3} \qquad \hat{L}(\vec{r}) = \begin{cases} T_0(\vec{r}) & r > a \\ 0 & r < a \end{cases}$$

Gęstości mikroskopowe:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \qquad \vec{p}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)\vec{p}_i$$

$$\vec{p} = n\alpha\left(\vec{E}_0 + \hat{L}\vec{p}\right)$$

Mikroskopowe wyrażenie na $\hat{C}$: $\vec{P} = \rho\alpha\left(1 + \hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}$

- Polaryzacja w zależności od $\vec{E}_{Lo}$ i fluktuacji momentu dipolowego $\delta\vec{p}$.

$$\vec{p} = n\alpha\left(\vec{E}_0 + \hat{L}\vec{p}\right)$$

$$\langle\vec{p}\rangle = \vec{P} \quad \langle n\rangle = \rho \quad \vec{E}_{Lo} = \vec{E}_0 + \hat{L}\vec{P}$$

uśrednianie

$$\vec{P} = \rho\alpha\left(\vec{E}_{Lo} + \rho^{-1}\langle\delta n\hat{L}\delta\vec{p}\rangle\right)$$

- Fluktuacje momentu dipolowego w zależności od $\vec{E}_{Lo}$

$$\delta\vec{p} = \vec{p} - \vec{P}$$

$$\delta\vec{p} = \left(1 - \alpha\rho\hat{L} - \Delta\alpha\delta n\hat{L}\right)^{-1}\alpha\delta n\vec{E}_{Lo}$$

$$\Delta g = g - \langle g\rangle$$

Mikroskopowe wyrażenie na $\hat{C}$: $\vec{P} = \rho\alpha\left(1 + \hat{C}\right)\vec{E}_{Lo}$

$$\hat{C} = \rho^{-1}\langle \delta n \hat{L}\left(1 - \overbrace{\alpha\rho\hat{L}}^{a} - \overbrace{\Delta\alpha\delta n\hat{L}}^{b}\right)^{-1}\alpha\delta n\rangle$$

Istotne w metodzie: przesumowanie niefluktuujących wyrazów

Tożsamość algebraiczna:
$\left(1 - (a+b)\right)^{-1} = (1-a)^{-1}\left(1 - b(1-a)^{-1}\right)^{-1}$

Ścisłe wyrażenie na operator $\hat{C}$:

$$\hat{C} = \rho^{-1}\langle \delta n \hat{U}\left(1 - \Delta\alpha\delta n\hat{U}\right)^{-1}\alpha\delta n\rangle$$

$$\hat{U} = \hat{L}(1 - \alpha\rho\hat{L})^{-1}$$

Metoda Mazura-Bedeaux

Ścisłe wyrażenia na operator $\hat{C}$:

$$\hat{C} = \rho^{-1} \langle \delta n \hat{U} \left(1 - \Delta \alpha \delta n \hat{U}\right)^{-1} \alpha \delta n \rangle$$

Metoda Mazura-Bedeaux polega na uwzględnieniu
jedynie pierwszego wyrazu w $\hat{C}$

$$\hat{C} \approx \alpha \rho^{-1} \langle \delta n \hat{U} \delta n \rangle$$

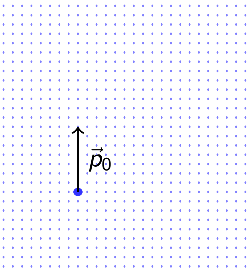
Operator $\hat{U} = \hat{L}(1 - \alpha\rho\hat{L})^{-1}$

Mikroskopowa polaryzacja:
$\vec{p} = n\alpha\left(\vec{E}_0 + \hat{L}\vec{p}\right)$

$\xrightarrow[\text{uśrednienie (kryształ)}]{}$

$$\vec{P} = \rho\alpha\left(\vec{E}_0 + \hat{L}\vec{P}\right)$$

$$\vec{P} = \rho\alpha\left(1 - \hat{L}\rho\alpha\right)^{-1}\vec{E}_0$$



$$\vec{E}_0 = \hat{L}\vec{p}_0$$

$$\vec{P}(\vec{r}) = \alpha\rho\hat{U}(\vec{r})\vec{p}_0$$

$\hat{U}$-propagator pola w dielektryku o stałej dielektrycznej danej wzorem Clausiusa-Mossottiego.

$$\hat{U}(r > 0) = \frac{(\epsilon_L + 2)^2}{9\epsilon_L}\hat{L}$$

Rozwinięcie wirialne funkcji Clausiusa-Mossottiego:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}\Big(1 + \underbrace{\sum_{\color{red}{n=2}}^{\infty} a_n \Big(\frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}\Big)^n}_{C}\Big)$$

- Hel:

	$\frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}$	średnia droga swobodna [A]
warunki standardowe	$2,5 \cdot 10^{-5}$	30
$T = 300K$ $p = 10^4$atm.	$5 \cdot 10^{-3}$	5

- Krypton

	$\frac{\rho\alpha}{3\epsilon_0}$	średnia droga swobodna [A]
warunki standardowe	$3 \cdot 10^{-5}$	30
$T = 300K$ $p = 350$atm.	$0,1$	$2,2$

Zawiesiny

Bezwymiarowy parametr w zawiesinach - koncentracja $\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 n$

$$\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 n \approx 0,6$$

Dla $\phi > 0,15$ - istotne są trójciałowe oddziaływania.

Podsumowanie

- Wprowadzenie rozwinięcia we fluktuacjach gęstości funkcji Clausiusa-Mossottiego
  (propagacja pola przez efektywny ośrodek).
- Przybliżenie polega na uwzględnieniu w funkcji C-M najniższego wyrazu zawierającego fluktuacje gęstości
  (wielociałowe oddziaływania).
- Do wyznaczenie stałej dielektrycznej potrzebna jest dwucząstkowa funkcja korelacji.

Podsumowanie

- Wprowadzenie rozwinięcia we fluktuacjach gęstości funkcji Clausiusa-Mossottiego
(propagacja pola przez efektywny ośrodek).
- Przybliżenie polega na uwzględnieniu w funkcji C-M najniższego wyrazu zawierającego fluktuacje gęstości
(wielociałowe oddziaływania).
- Do wyznaczenie stałej dielektrycznej potrzebna jest dwucząstkowa funkcja korelacji.
- D.Bedeaux P.Mazur Physica **67** 23 (1973)
B.U.Felderhof Physica **76** 486 (1974)