

Sopra i fenomeni di polarizzazione nei gas

Vi sono delle sostanze che quando sono sottoposte all'azione di un campo elettrico uniforme non assumono lo stesso comportamento di altre sostanze conduttrici; esse sono dette isolanti, o *dielettriche*. Se le sostanze conduttrici, per via della particolare configurazione degli orbitali elettronici, agevolano la conduzione delle cariche secondo l'orientamento del campo elettrico, quelle dielettriche, per la diversa disposizione elettronica, si comportano all'opposto. Si consideri un gas: in assenza di campo elettrico il nucleo dell'atomo è circondato dalla nube di elettroni e il centro di massa del sistema è individuato nel nucleo stesso. Quando si applica il campo elettrico, ad esempio generato da una carica positiva, ecco che la nube di elettroni tenderà ad orientarsi in direzione opposta alle linee di forza, mentre il nucleo dotato di cariche positive seguirà la direzione del campo. I centri delle cariche atomiche sono ora distanti di una quantità x e l'atomo sarà caratterizzato, nella situazione di equilibrio, da una sovrabbondanza di cariche di segno opposto distanti x , in una condizione di *dipolo elettrico*. Si potrà quindi definire il *momento del dipolo elettrico* (da non confondere con il concetto di momento inteso dalla meccanica) con il vettore

$$\vec{p} = Z e \vec{x}$$

dove Z è il numero di elettroni e protoni presenti nell'atomo, mentre e rappresenta la carica dell'elettrone. Questo momento di dipolo microscopico è parallelo e concorde al campo. L'effetto è detto di *polarizzazione elettronica* e generalmente cessa una volta terminata l'azione del campo. Vediamo che nell'atomo l'equilibrio tra le forze delle cariche sotto l'azione del campo implica di per sé una situazione di dipolo elettrico. Consideriamo pertanto l'atomo come una sfera piena di carica distribuita uniformemente con densità $\sigma = q / \frac{4}{3} \pi R^3$ dove q è la carica della nube elettronica che possiamo considerare come la principale costituente della carica totale sotto l'effetto del campo elettrico, anche se l'atomo è neutro. Per la legge di Gauss si ha $\oint \vec{E} \cdot dS = q / \epsilon_0$ se consideriamo il campo all'esterno dell'atomo attraverso la superficie della sfera il campo sarà in modulo

$$E = \frac{q}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \quad \text{dove appunto } r > R \quad . \text{ La situazione vista dal nucleo va invece analizzata all'interno}$$

della sfera, dove si ha pur sempre una distribuzione uniforme della carica in quanto abbiamo ammesso $\sigma = \text{costante}$ allora per quanto riguarda la restante carica q' si avrà $q' = \sigma \frac{4}{3} \pi r_o^3$ dove $r_o < R$. In base alla definizione di densità dovrà essere

$$q' = \frac{q}{\frac{4}{3} \pi R^3} \frac{4}{3} \pi r_o^3 = q \frac{r_o^3}{R^3}$$

Applicando di nuovo il teorema di Gauss $E (4 \pi r_o^2) = q' \epsilon^{-1}_o$ ovvero $E = \frac{q r_o}{4 \pi \epsilon_o R^3}$

Se ora consideriamo il raggio r_o come la distanza x che separa i centri delle cariche nel caso della polarizzazione elettronica, il nucleo risentirà dell'azione del campo elettronico

$$\vec{E}^- = - \frac{Z e \vec{x}}{4 \pi \epsilon_o R^3}$$

e quindi della forza attrattiva $\vec{F} = Z e \vec{E}^-$ in risposta all'allontanamento della nube di elettroni dovuto all'effetto dell'applicazione del campo locale E_{loc} . Il campo elettrico locale non è propriamente quello applicato all'intero dielettrico, ma è da considerare come un contributo

nell'atomo preso singolarmente, che però nel caso del nostro gas è lecito approssimare macroscopicamente al campo elettrico totale con cui si investe il fluido. Dunque sotto l'azione di questo campo gli elettroni sono soggetti alla forza $\vec{F}_{loc} = -Ze\vec{E}$ oltre alla forza attrattiva del nucleo $\vec{F}_e = -\vec{F} = -Ze\vec{E}^-$. La condizione di equilibrio sarà dunque

$$\vec{F}_e + \vec{F}_{loc} = -Ze(\vec{E}^- + \vec{E}) = 0$$

ovvero

$$Ze\vec{x} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E}$$

Si riconosce il contributo del momento di dipolo elettrico acquistato dall'atomo. Detta $\alpha_e = 4\pi R^3$ polarizzabilità elettronica, proporzionale al volume dell'atomo, il momento si scrive

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha_e \vec{E}$$

Se ora consideriamo una regione di gas di volume $d\tau = dx dy dz$ definiamo il vettore polarizzazione

$$\vec{P} = \frac{dN}{d\tau} \langle p \rangle$$

Dove $\frac{dN}{d\tau} = n$ è il numero di molecole per unità di volume e $\langle p \rangle$ il valor medio del momento di dipolo nella regione. In sostanza quindi la polarizzazione corrisponde ad un momento di dipolo per unità di volume e descrive l'effetto della polarizzazione nella suddetta regione. La polarizzazione corrisponde allora a

$$\vec{P} = n\epsilon_0 \alpha_e \vec{E}$$

ponendo $\chi = n\alpha_e$ come suscettività elettrica possiamo riprendere la teoria elettrostatica dei dielettrici secondo la quale $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$. Posto ad esempio un dielettrico tra le armature di un condensatore si osserva che il rapporto tra le $d.d.p$ dei conduttori prima e dopo l'intermissione è costante e sempre maggiore di uno ed è noto come costante dielettrica relativa

$$k = \frac{V_o}{V_k} > 1$$

Poiché la suscettività elettrica è nota come $\chi = k - 1$ nel vuoto dovrà essere $k = 1$ in quanto tra le armature non è presente il dielettrico, e dunque $\chi = 0$: la suscettività elettrica nel vuoto è nulla. Per un gas ideale vale l'equazione di stato $pV = nRT$. Se consideriamo una mole di gas in condizioni normali (pressione atmosferica e temperatura ambiente) siamo in grado di determinare il valore della suscettività elettrica essendo

$$n = \frac{N_A}{V} = p \frac{N_A}{RT} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ atomi}}{22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2.69 \cdot 10^{25} \text{ atomi / m}^3$$

D'altra parte il raggio di un atomo è solitamente dell'ordine di 10^{-10} m pertanto

$$\chi = n 4\pi R^3 = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

Dunque la costante dielettrica relativa sarà

$$k = \chi + 1 = 1.00034$$

Nota sperimentalmente la costante dielettrica relativa della sostanza è quindi possibile arrivare a determinare la polarizzabilità elettronica e dunque il momento di dipolo elettrico.

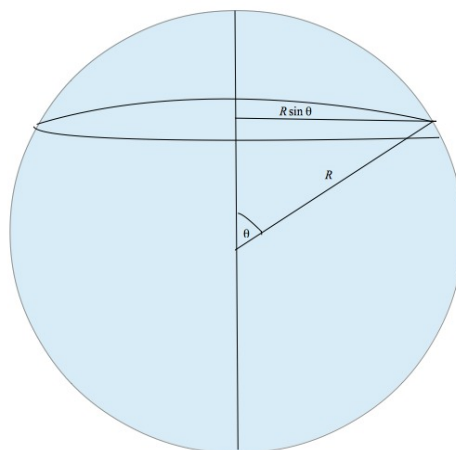
D'altra parte, alcune sostanze dispongono di molecole caratterizzate da una *polarizzazione intrinseca* (molecole polari come l'acqua o l'anidride carbonica). In condizioni normali la polarizzazione entro una determinata regione è comunque nulla, dal momento che i dipoli sono disposti disordinatamente a causa dell'agitazione termica. Investendo la sostanza con un campo elettrico uniforme avverrà in primo luogo una polarizzazione elettronica, precedentemente descritta, ma accadrà anche che i diversi dipoli tenderanno ad allinearsi coralmemente al campo elettrico secondo l'equazione

$$\vec{M} = \vec{p} \times \vec{E}_{loc}$$

Questo fenomeno è denominato *polarizzazione per orientamento*. Se tutti i dipoli si orientassero ne risulterebbe una polarizzazione piuttosto intensa, ciò tuttavia è inverosimile dal momento che vi è in gioco anche l'agitazione termica che tende a contrastare il riordinamento polare. Dovremmo quindi aspettarci che il vettore polarizzazione debba essere direttamente proporzionale al campo applicato, ma inversamente proporzionale alla temperatura, ovvero all'agitazione termica. Per cominciare sappiamo che la polarizzazione può essere pensata come somma di tutti i contributi infinitesimi dei vari dipoli nell'unità di volume, e in questo caso sarà massima quando questi saranno disposti parallelamente alle linee del campo. Ammettiamo allora l'esistenza di una funzione del tipo

$$P_{\theta} = \int_0^{\pi} p \cos \theta \, dn_{\theta}$$

Dove dn_{θ} dovrebbe descrivere la probabilità di trovare in questa regione un allineamento di questo tipo delle molecole. Una probabilità di questo tipo può essere espressa tramite una *distribuzione di Boltzmann*, dovendo esistere una proporzionalità del tipo $dn_{\theta} \propto e^{-U/kT} dA$ dove A è l'area della regione di distribuzione. Possiamo immaginare quest'ultima come la calotta di una sfera di lunghezza $2\pi R \sin \theta$ e raggio R dove θ è l'angolo al centro formato con l'asse della sfera,



allora potremo dire che $dA = 2\pi R^2 \sin \theta \, d\theta$. Nella funzione di distribuzione di Boltzmann è presente l'energia potenziale U delle molecole, che in elettrostatica corrisponde a $U = q \Delta V$ dove ΔV è la variazione di potenziale nel campo elettrico. Se consideriamo un dipolo formato da una carica $-q$ posta in un punto Q_1 del campo e una carica $+q$ posta nel punto Q_2 , il vettore che

congiunge i due punti (dalla carica negativa a quella positiva):

$$\vec{b} = b_x \hat{i} + b_y \hat{j} + b_z \hat{k}$$

e la differenza di potenziale tra il punto $Q_2(x+b_x, y+b_y, z+b_z)$ e $Q_1(x, y, z)$, l'energia potenziale si scrive

$$U_e = q \Delta V = q V(x+b_x, y+b_y, z+b_z) - q V(x, y, z)$$

A rigore si suppone che la distanza \vec{b} sia così piccola da poter scrivere

$$V(x+b_x, y+b_y, z+b_z) = V(x, y, z) + \frac{\partial V}{\partial x} b_x + \frac{\partial V}{\partial y} b_y + \frac{\partial V}{\partial z} b_z$$

allora sarà

$$U_e = q \frac{\partial V}{\partial x} b_x + q \frac{\partial V}{\partial y} b_y + q \frac{\partial V}{\partial z} b_z = q \vec{b} \left(\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} \right)$$

Riconosciamo dunque il momento di dipolo $\vec{p} = q \vec{b}$ oltre alla funzione gradiente ∇V . Poiché per definizione è $dV = -\vec{E} \cdot d\vec{r}$ definiamo il campo come gradiente del potenziale e scriviamo

$$U_e = \vec{p} \cdot \nabla V = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -p E \cos \theta$$

Assumiamo l'esistenza di una costante C per la quale debba quindi essere

$$dn_\theta = C \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) 2\pi R^2 \sin \theta d\theta$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. Si integra dunque lungo l'angolo piatto

$$n = C 2\pi R^2 \int_0^\pi \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta$$

per ottenere il numero di dipoli per unità di volume. Si ricava pertanto il valore della costante

$$C = \frac{n}{2\pi R^2 \int_0^\pi \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

così da sostituirla nella funzione di distribuzione

$$dn_\theta = \frac{n \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) 2\pi R^2 \sin \theta d\theta}{2\pi R^2 \int_0^\pi \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

Avendo determinato l'espressione per dn_θ si riporta il risultato nella funzione iniziale per la polarizzazione

$$P_{\theta} = \int_0^{\pi} p \cos \theta \frac{n \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) 2\pi R^2 \sin \theta d\theta}{2\pi R^2 \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

Tramite le dovute semplificazioni arriviamo a

$$P_{\theta} = \frac{n p \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

Sia $x = \frac{pE}{k_B T}$ e $y = \cos \theta$ in modo tale che $\frac{dy}{d\theta} = -\sin \theta$ e cioè $d\theta = \frac{dy}{-\sin \theta}$ così facendo si arriva a

$$P_{\theta} = \frac{n p \int_0^{\pi} \exp(xy) y \sin \theta \frac{dy}{-\sin \theta}}{\int_0^{\pi} \exp(xy) \sin \theta \frac{dy}{-\sin \theta}}$$

a questo punto è doveroso cambiare i limiti di integrazione in rispetto della nuova variabile, oltre a semplificare il dovuto. In particolare siccome $\theta_2 = \arccos y = \pi$ e $\theta_1 = \arccos y = 0$ integreremo nell'intervallo $-1 \leq y \leq 1$

$$P_{\theta} = \frac{n p \int_{-1}^1 \exp(xy) y dy}{\int_{-1}^1 \exp(xy) dy}$$

L'integrale al denominatore è immediato, essendo x una costante, quella funzione tale che la sua derivata corrisponda a $\exp(xy)$ dovrà per forza essere $\frac{1}{x} \exp(xy)$ in quanto si applica la regola di derivazione di funzioni composte $\frac{d}{dy} \exp(kg(y)) = \exp(kg(y)) k \frac{d}{dy} g(y)$. Per quanto riguarda l'integrale al numeratore si praticano le seguenti sostituzioni $y = u$, $dv = \exp(xy) dy$ cosicché $du = dy$ e $v = \frac{1}{x} \exp(xy)$ e si applica l'integrazione per parti

$$I = \frac{y}{x} \exp(xy) - \int \frac{1}{x} \exp(xy) dy = \frac{y}{x} \exp(xy) - \frac{1}{x^2} \exp(xy)$$

Pertanto giungiamo a

$$P_{\theta} = \frac{np \left[\frac{(1)}{x} e^{x(1)} - \frac{1}{x^2} e^{(1)x} \right] - \left[\frac{(-1)}{x} e^{(-1)x} - \frac{1}{x^2} e^{(-1)x} \right]}{\frac{1}{x} [e^x - e^{-x}]}$$

Semplificando arriveremo alla derivazione della *funzione di Langevin*.

$$P_{\theta} = np \left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right)$$

Riconoscendo la funzione iperbolica $\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ la funzione di Langevin si scrive

$L = \coth x - \frac{1}{x}$. Avendo posto $x = \frac{pE}{k_B T}$ occorre sviluppare in serie di Laurent fino al primo termine in quanto la funzione per temperature elevate assume valori trascurabili. Sviluppiamo la funzione iperbolica

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{\sum_{n=1}^{\infty} 2^{2n} B_{2n}}{(2n)!} x^{2n-1}$$

dove B_n sono i numeri di Bernoulli $\left\{ B_1 = -\frac{1}{2}, B_2 = \frac{1}{6}, B_4 = -\frac{1}{30} \dots \right\}$. Arrestando lo sviluppo al primo termine avremo

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

Ovvero

$$\coth \frac{pE}{k_B T} = \frac{k_B T}{pE} + \frac{pE}{3 k_B T}$$

Dunque possiamo riscrivere la funzione di Langevin approssimata

$$L = \frac{pE}{3 k_B T}$$

D'altro canto l'approssimazione è giustificata dal fatto che la probabilità di un ordinamento unanime dei dipoli con il campo elettrico è contrastato proprio dall'agitazione termica. Risulta logico approssimare a zero la probabilità di un allineamento in situazioni in cui si abbia maggiore temperatura, a parità di campo elettrico. Del pari, la nostra supposizione iniziale, e cioè che la probabilità di una polarizzazione locale dovesse essere proporzionale al valore del campo e inversamente proporzionale alla temperatura era corretta.

Il momento di dipolo di n molecole sarà dunque dato dal risultato della funzione di polarizzazione per orientamento.

$$P_{\theta} = np L = n \frac{p^2}{3 k_B T} E$$

Pertanto si esprime il momento di dipolo medio

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{p^2}{3 k_B T} \vec{E}$$

parallelo e concorde al campo elettrico. Si noti che questa, e cioè il totale allineamento secondo le linee di forza del campo, è solo una proprietà media probabilistica in quanto vi è in gioco l'agitazione termica e non tutte le molecole sono allineate. Se così non fosse, ci troveremmo in

presenza di una forte polarizzazione, la quale è assai poco probabile, come abbiamo dimostrato tramite la funzione di Langevin.

A questo punto definiamo la *polarizzabilità per orientamento*

$$\alpha_D = \frac{p^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$$

e dunque, allo stesso modo della polarizzazione elettronica, il vettore polarizzazione sarà

$$\vec{P} = \epsilon_0 n \alpha_D \vec{E}$$

scrivendo anche la suscettività elettrica come $\chi = n \alpha_D = \frac{n p^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$ otteniamo di nuovo

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

Abbiamo già accennato al fatto che una volta applicato il campo al gas si manifesteranno sia fenomeni di polarizzazione per orientamento sia i già discussi fenomeni di polarizzazione elettronica solo nel caso in cui nel gas sono presenti molecole caratterizzate da un momento di dipolo intrinseco. In questi casi la polarizzabilità complessiva sarà data dalla somma della polarizzabilità elettronica e della polarizzabilità per orientamento

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_D = \alpha_e + \frac{p^2}{3 \epsilon_0 k_B T}$$

Dunque la suscettività elettrica complessiva sarà

$$\chi = n \alpha = n (\alpha_e + \alpha_D)$$

ossia

$$k - 1 = n \left(\alpha_e + \frac{p^2}{3 \epsilon_0 k_B T} \right)$$

Si noti che la polarizzabilità elettronica, definita precedentemente come $\alpha_e = 4 \pi R^3$, è indipendente dalla temperatura e pertanto generalmente risulta di minore importanza. Noto il tasso di variazione della suscettività elettrica con la polarizzabilità per orientamento e cioè il coefficiente angolare in un diagramma $\chi, 1/T$ si possono ricavare informazioni sulla polarizzazione del gas investito dal campo elettrico ad una data temperatura. La conoscenza della polarizzazione permette quindi di calcolare il valore del potenziale elettrico in ogni punto esterno alla regione polarizzata. Considerando infatti il potenziale come funzione delle coordinate e proporzionale alla densità di distribuzione dei dipoli nell'unità di volume

$$\rho_p = \frac{dq_p}{d\tau} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial P}{\partial z} = -\nabla P$$

da cui $dq_p = -\nabla P d\tau$, il potenziale lo si calcolerà secondo

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \int \frac{\nabla P \cdot d\tau}{r}$$

dove r è la distanza dalla regione polarizzata. Trascurando il termine di polarizzabilità elettronica, si può sostituire il vettore polarizzazione e si ottiene

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\nabla \frac{np^2}{3k_B T} E_{loc} \cdot d\tau}{r}$$

Il potenziale elettrico dipenderà perciò dal prodotto scalare tra il gradiente del campo applicato alla regione di gas ed il volume infinitesimo di integrazione.

Le considerazioni nelle precedenti discussioni sono state fatte in rispetto della condizione di integrabilità della funzione di distribuzione di Boltzmann e cioè che nonostante possano urtarsi reciprocamente, le molecole rimangono indipendenti le une dalle altre senza concatenazioni o polimerizzazioni, condizione che risulta implicitamente soddisfatta qualora si stia considerando un gas.

Matteo Parriciatu