

Polarizzabilità di molecole polari e non polari

1. Sommario delle formule importanti relative alla polarizzazione

Il vettore polarizzazione è definito da $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$, dove N è il numero di dipoli elementari per unità di volume, e \mathbf{p} è il vettore dipolo elettrico corrispondente a ciascuno di questi dipoli microscopici. \mathbf{P} è di solito proporzionale al campo elettrico applicato:

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

dove la quantità χ è detta *suscettività dielettrica* e dipende dal materiale.

Il vettore polarizzazione ha le stesse unità della densità di carica e la suscettività dielettrica è un numero puro.

In generale il vettore polarizzazione è legato alla densità di carica ρ_{pol} prodotta dal fenomeno di polarizzazione dalla relazione

$$\rho_{pol} = -\nabla \cdot \mathbf{P}$$

quindi, distinguendo tra densità di cariche libere e cariche di polarizzazione, la legge di Gauss si può scrivere nella forma

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{free} + \rho_{pol}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{free} - \nabla \cdot \mathbf{P}}{\epsilon_0}$$

quindi

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\rho_{free}}{\epsilon_0}$$

o anche

$$\nabla \cdot (\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho_{free}$$

che si scrive in modo più compatto ancora

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{free}$$

introducendo il vettore $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, detto *induzione elettrica*.

Se la polarizzazione dipende linearmente dal campo elettrico, allora

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \chi \epsilon_0 \mathbf{E} = (1 + \chi) \epsilon_0 \mathbf{E} = \kappa \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}$$

dove sono state introdotte la *costante dielettrica* del mezzo $\epsilon = (1 + \chi) \epsilon_0$, e la *costante dielettrica relativa* $\kappa = \epsilon_r = 1 + \chi$ (la cost. dielettrica relativa è un numero puro, come la suscettività dielettrica).

Infine, le equazioni dell'elettrostatica in un mezzo materiale che risponde linearmente al campo elettrico applicato sono

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{free}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

Le formule scritte sopra costituiscono una descrizione macroscopica del comportamento del mezzo materiale. Nelle sezioni seguenti analizziamo brevemente, con dei semplici modelli, il comportamento microscopico che dà origine alla polarizzabilità, in due tipi di sostanze: quelle costituite da elementi non polarizzati in assenza di campo elettrico (atomi o molecole senza momento di dipolo intrinseco) e sostanze costituite da molecole che hanno momento di dipolo elettrico anche in assenza di campo elettrico esterno (come l'acqua).

2. Polarizzabilità di sostanze non polari (gas)

Consideriamo un modello unidimensionale in cui le cariche negative sono legate elasticamente alle cariche positive (in atomi o molecole), così che quando si applica un campo esterno, gli elettroni obbediscono alla seguente equazione del moto:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -q_e E$$

dove ω_0 è la frequenza naturale di oscillazione dell'oscillatore libero (la sua frequenza di risonanza) e γ è il coefficiente di attrito, che nel seguito indichiamo con $\gamma = m\Gamma$.

Questa equazione del moto è un'equazione differenziale di secondo ordine non omogenea a coefficienti costanti, e quindi per risolverla si deve trovare la soluzione generale della parte omogenea, sommarla ad una soluzione particolare dell'equazione non omogenea e quindi aggiustare le costanti di integrazione in modo da soddisfare alle condizioni iniziali.

Fisicamente la soluzione della parte omogenea rappresenta un transiente che di solito decade velocemente, e in un moto forzato come questo (il termine forzante è quello del campo elettrico) quello che conta è la soluzione particolare dell'equazione non omogenea.

Se supponiamo che il campo elettrico oscilli con frequenza angolare ω , allora¹

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t + i\varphi) = E_0 e^{i\varphi} \exp(i\omega t)$$

e quindi – per la linearità dell'equazione – anche x oscilla nello stesso modo, vale a dire

$$x(t) = x_0 e^{i\varphi_x} \exp(i\omega t)$$

e sostituendo nell'equazione si trova

$$-m\omega^2 x_0 e^{i\varphi_x} \exp(i\omega t) + i\omega m\Gamma x_0 e^{i\varphi_x} \exp(i\omega t) + m\omega_0^2 x_0 e^{i\varphi_x} \exp(i\omega t) = -q_e E_0 e^{i\varphi} \exp(i\omega t)$$

e quindi

¹ Qui utilizziamo l'estensione complessa del campo elettrico e della coordinata x . Ciò è possibile perché l'equazione differenziale che vogliamo risolvere è lineare, e questo significa che viene risolta separatamente da parte reale e parte complessa del campo elettrico "esteso". Solo la parte reale ha significato fisico per noi, ma utilizzando l'estensione complessa i calcoli sono assai più semplici.

$$x_0 e^{i\varphi_x} = \frac{-q_e E_0 e^{i\varphi}}{m\omega_0^2 - m\omega^2 + i\omega m\Gamma}$$

e quindi l'ampiezza delle oscillazioni è

$$x_0 = \frac{q_e E_0}{|m\omega_0^2 - m\omega^2 + i\omega m\Gamma|}$$

Noi qui ci occupiamo di campi statici ($\omega = 0$), perciò l'espressione per l'ampiezza si riduce a

$$x_0 = \frac{q_e E_0}{m\omega_0^2}$$

ed il corrispondente momento di dipolo indotto è²

$$p = q_e x_0 = \frac{q_e^2 E_0}{m\omega_0^2}$$

si noti che in questo semplice modello il momento di dipolo è effettivamente una funzione lineare del campo applicato, come nell'equazione $\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}$.

Nel caso microscopico si definisce una quantità che è strettamente imparentata con la suscettività dielettrica χ , la polarizzabilità (atomica o molecolare) α :

$$p = \alpha \epsilon_0 E$$

e per confronto con la formula precedente si vede che

$$\alpha = \frac{q_e^2}{m\epsilon_0 \omega_0^2}$$

Infine il modulo del vettore polarizzazione è dato da

$$P = Np = N\alpha \epsilon_0 E = \frac{Nq_e^2}{m\omega_0^2} E$$

da cui si ottiene

² Si noti che avremmo potuto ottenere questo risultato anche semplicemente supponendo che il caso sia statico e quindi che le derivate prima e seconda si annullino. L'interesse della formulazione completa è che permette in seguito di estendere queste considerazioni anche al caso non statico (onde elettromagnetiche)

$$\chi = \kappa - 1 = N\alpha = \frac{Nq_e^2}{m\epsilon_0\omega_0^2}$$

e da cui si vede che la costante dielettrica relativa (e la suscettività dielettrica) dipendono dalla densità di dipoli N e dalla frequenza naturale di risonanza del materiale.

Possiamo provare a fare qualche semplice stima per capire se questi dati sono compatibili con i dati sperimentali. Anzitutto notiamo che la stima può valere solo per i gas (mezzi rarefatti), perché nel caso di mezzi materiali densi ci aspettiamo di avere un termine di correzione importante, associato ad effetti di feedback (il campo di polarizzazione in un punto del materiale deve tenere conto del campo prodotto da parti adiacenti del materiale). Il caso di materiali densi sarà trattato più avanti.

Prendiamo ora l'idrogeno atomico gassoso in condizioni di pressione e temperatura ordinarie. La densità del gas in queste condizioni corrisponde ad una mole di gas in 22.4 litri, quindi $N \approx 2.7 \cdot 10^{25}$ atomi/m³,

Possiamo stimare la polarizzabilità atomica prendendo come frequenza di risonanza quella che corrisponde all'energia di un Rydberg (v. nota sull'atomo di Bohr):

$$h\nu_0 = \hbar\omega_0 = R_\infty = \frac{q_e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 13.605 \text{ eV}$$

da cui

$$\omega_0 = \frac{q_e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}$$

e quindi

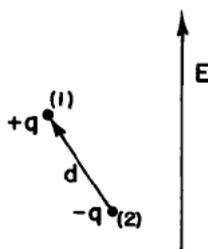
$$\alpha = \frac{q_e^2}{m\epsilon_0\omega_0^2} = \frac{q_e^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}{q_e^4 m} \right)^2 = 16\pi \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mq_e^2} \right)^3 = 16\pi r_B^3$$

(r_B è il raggio di Bohr).

Poiché il raggio di Bohr vale circa 0.0528 nm, si trova $\alpha \approx 7.4 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, e quindi $\chi \approx 2 \cdot 10^{-4}$, e $\kappa \approx 1.0002$, che sono vicini ai valori calcolati con metodi molto più sofisticati ($\alpha \approx 6.7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\kappa \approx 1.00018$)

3. Polarizzabilità di sostanze composte da molecole polari

Un dipolo elettrico con cariche separate da una distanza d ha un'energia potenziale in presenza di campo elettrico che dipende dal suo orientamento rispetto al campo, per calcolarla basta sommare l'energia potenziale di ciascuna delle due cariche che costituiscono il dipolo (le cariche sono messe come nella figura seguente):



$$U = q\phi(1) - q\phi(2) \approx q\mathbf{d} \cdot \nabla\phi = -q\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos\theta$$

dove θ è l'angolo tra la direzione del dipolo e quella del campo elettrico.

A causa dell'agitazione termica i dipoli tendono ad essere disallineati rispetto al campo elettrico, e sappiamo che la probabilità di osservare l'energia potenziale U è proporzionale al fattore di Boltzmann $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$, quindi la densità di molecole nella regione di angolo solido intorno a (θ, φ) è

$$dn(\theta, \varphi) = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega = n_0 \exp\left(\frac{pE \cos\theta}{kT}\right) d\Omega$$

dove n_0 è il fattore di normalizzazione. In condizioni ordinarie l'esponente in questa espressione è piccolo, quindi

$$dn(\theta, \varphi) \approx n_0 \left(1 + \frac{pE \cos\theta}{kT}\right) d\Omega$$

e il numero di molecole per unità di volume, orientato in qualunque direzione, è dato da

$$N = \int_{\Omega} dn(\theta, \varphi) \approx \int_{\Omega} n_0 \left(1 + \frac{pE \cos \theta}{kT} \right) d\Omega = 2\pi n_0 \int_{-1}^1 \left(1 + \frac{pE \cos \theta}{kT} \right) d(\cos \theta) = 4\pi n_0$$

dunque $n_0 = N/4\pi$.

A questo punto possiamo valutare il valore medio della proiezione del momento di dipolo in direzione del campo elettrico:

$$\begin{aligned} P &= \int_{\Omega} (p \cos \theta) dn(\theta, \varphi) \approx \int_{\Omega} (p \cos \theta) \frac{N}{4\pi} \left(1 + \frac{pE \cos \theta}{kT} \right) d\Omega \\ &= \frac{Np}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos \theta \left(1 + \frac{pE \cos \theta}{kT} \right) \\ &= \frac{Np}{2} \int_{-1}^1 x dx \left(1 + x \frac{pE}{kT} \right) = \frac{Np^2}{3kT} E \end{aligned}$$

da quest'ultima formula si vede il vettore polarizzazione è una funzione lineare del campo elettrico applicato, e inoltre che

$$\chi = \epsilon_r - 1 = \frac{Np^2}{3\epsilon_0 kT}$$

e quindi per questo tipo di sostanze, la suscettività elettrica è proporzionale alla densità e alla temperatura inversa.

Domanda: la linearità che abbiamo trovato dipende, abbastanza banalmente, dallo sviluppo lineare della densità di molecole in funzione dell'angolo solido. Come si modifica il risultato se consideriamo anche un termine quadratico? Qual è l'espressione risultante della suscettività elettrica?

4. Mezzi dielettrici densi: la formula di Clausius-Mossotti

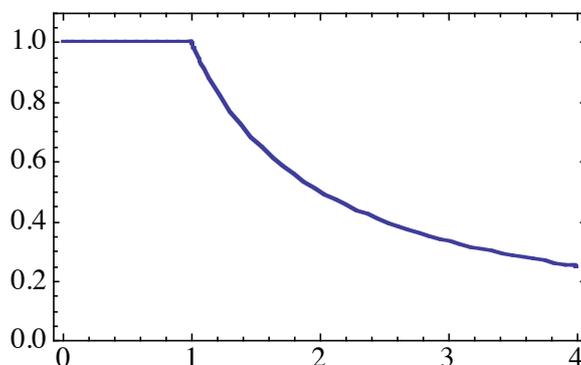
Nel caso di mezzi materiali densi, il campo locale viene modificato dal campo prodotto dal dielettrico stesso. Per calcolare l'effetto di retroazione del dielettrico su sé stesso abbiamo bisogno di fare un calcolo preliminare, dobbiamo trovare il campo interno ad una sfera di materiale dielettrico. Procediamo per passi:

1. Potenziale elettrico interno ad una sfera uniformemente carica

consideriamo dunque una sfera uniformemente carica, con densità di carica ρ e di raggio R : si può facilmente calcolare il potenziale interno alla sfera, ricordando che il potenziale di un guscio sferico di raggio r , uniformemente carico con densità di carica ρ e carica totale $dq(r) = 4\pi\rho r^2 dr$ è dato da

$$d\phi_r(r') = \begin{cases} \frac{\rho r dr}{\epsilon_0} & \text{se } r' \leq r \\ \frac{\rho r^2 dr}{\epsilon_0 r'} & \text{se } r' > r \end{cases}$$

L'andamento della funzione $\left(\frac{\epsilon_0}{\rho r}\right) \frac{d\phi_r}{dr}$ vs. r'/r relativa ad un certo guscio sferico di raggio r è mostrato nella figura seguente:

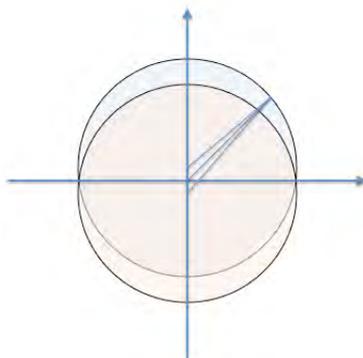


Il potenziale totale interno alla sfera uniformemente carica è dato dalla somma su tutti i gusci sferici che costituiscono la sfera:

$$\phi(r') = \int_0^{r'} \frac{\rho r'^2 dr'}{\epsilon_0 r'} + \int_{r'}^R \frac{\rho r dr'}{\epsilon_0} = \frac{\rho r'^2}{3\epsilon_0} + \left(\frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} - \frac{\rho r'^2}{2\epsilon_0} \right) = \frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} - \frac{\rho r'^2}{6\epsilon_0}$$

2. Potenziale interno ad una sfera di materiale dielettrico polarizzato

Supponiamo che il materiale dielettrico sia polarizzato uniformemente (il vettore polarizzazione \mathbf{P} ha la stessa direzione in tutta la sfera di dielettrico): allora la densità superficiale di carica è data semplicemente da $\sigma_{pol} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$, dove \mathbf{n} è il versore normale alla superficie della sfera, e dunque se si prende \mathbf{P} in direzione del versore \mathbf{z} , $\sigma_{pol} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = P \cos \theta$, dove θ è l'angolo tra la direzione \mathbf{z} e il versore \mathbf{n} . Una densità di carica di questo tipo può venire approssimata per mezzo di due sfere uniformemente cariche con carica di segno opposto, leggermente sfalsate una rispetto all'altra, e questo si vede nel modo seguente:



Le due sfere hanno il centro in posizione $z = \pm d/2$, quindi sono descritte dalle equazioni

$$x^2 + y^2 + \left(z \pm \frac{d}{2} \right)^2 = R^2$$

quindi per $d \ll z$, si trova (con lunghezza del r raggio vettore dall'origine ad una delle due sfere)

$$\begin{aligned}
x^2 + y^2 + z^2 \pm zd &\approx R^2 \\
(R^2 - r^2)_\pm &\approx \pm zd \\
2R(R - r)_\pm &\approx \pm zd \\
(R - r)_\pm &\approx \pm \frac{zd}{2R} = \pm \frac{d}{2} \cos \theta \\
[(R - r)_+ - (R - r)_-] &= d \cos \theta
\end{aligned}$$

La quantità in parentesi quadra nell'ultimo passaggio rappresenta proprio lo "spessore" compreso tra le due sfere sfalsate, quindi la densità di carica superficiale è

$$\sigma = \rho d \cos \theta$$

e confrontandola con l'espressione per σ_{pol} , si trova $P = \rho d$.

Dunque si può trovare il potenziale elettrico interno alla sfera di materiale dielettrico polarizzato sommando il potenziale interno alle due sfere uniformemente cariche:

$$\begin{aligned}
\phi(\mathbf{r}) = \phi_+(\mathbf{r}) + \phi_-(\mathbf{r}) &= \left[\frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} - \frac{\rho r_+^2}{6\epsilon_0} \right] + \left[\frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} - \frac{\rho r_-^2}{6\epsilon_0} \right] \\
&= -\frac{\rho \{x^2 + y^2 + (z + d/2)^2\}}{6\epsilon_0} + \frac{\rho \{x^2 + y^2 + (z - d/2)^2\}}{6\epsilon_0} \\
&\approx -\frac{\rho z d}{3\epsilon_0}
\end{aligned}$$

Il campo elettrico risultante agisce in direzione z e vale

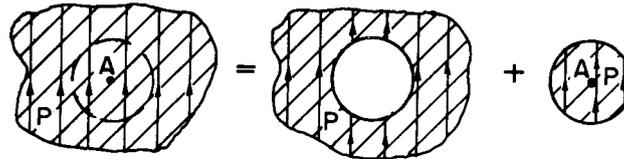
$$\mathbf{E}_{pol} = -\nabla \left(-\frac{\rho z d}{3\epsilon_0} \right) = \frac{\rho d}{3\epsilon_0} \hat{\mathbf{z}}$$

D'altra parte il vettore polarizzazione è $\mathbf{P} = Nq\mathbf{d} = \rho\mathbf{d}$, e quindi il campo elettrico prodotto dalla polarizzazione della sfera è

$$\mathbf{E}_{pol} = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$$

3. Calcolo dell'effetto di autointerazione del dielettrico

Si consideri ora un dielettrico uniformemente polarizzato: il campo in un certo punto del dielettrico è dato dalla somma del campo esterno più il campo interno associato alla polarizzazione, e poiché il campo interno della sfera polarizzata è uniforme, allora si può fare la scomposizione mostrata in figura



e quindi - se \mathbf{E}_0 è il campo esterno - il campo che agisce in un certo punto del dielettrico è

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_p = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$$

Ora possiamo introdurre in questa equazione la polarizzabilità microscopica

$$\mathbf{p} = \alpha\epsilon_0\mathbf{E}$$

e quindi

$$\mathbf{P} = N\alpha\epsilon_0\mathbf{E}$$

perciò

$$\mathbf{P} = N\alpha\epsilon_0\mathbf{E} = N\alpha\epsilon_0\left(\mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}\right) = N\alpha\epsilon_0\mathbf{E}_0 + \frac{N\alpha}{3}\mathbf{P}$$

$$\mathbf{P} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}}\epsilon_0\mathbf{E}_0 = \frac{3N\alpha}{3 - N\alpha}\epsilon_0\mathbf{E}_0$$

da cui si trova

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} = \frac{3N\alpha}{3 - N\alpha}$$

Si può anche risolvere per il prodotto $N\alpha$

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3}$$

Quest'ultima formula è detta *equazione di Clausius-Mossotti*.

Si noti che finora abbiamo introdotto nel calcolo solo la polarizzabilità microscopica.

Se includiamo anche l'effetto del momento di dipolo intrinseco

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = \frac{Np^2}{3\varepsilon_0 kT}$$

allora al posto di $N\alpha$ dobbiamo mettere $N\alpha + \frac{Np^2}{3\varepsilon_0 kT}$ e quindi otteniamo la nuova

formula

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3} \left(\alpha + \frac{p^2}{3\varepsilon_0 kT} \right)$$

che è la formula di Debye, in cui si osserva esplicitamente la dipendenza dalla temperatura.

Queste formule (ed altre che non ricaviamo in questa breve nota) che descrivono la costante dielettrica in mezzi densi sono importanti ad esempio nello studio della polarizzabilità dell'acqua, delle proteine e di altre molecole biologiche: questi studi sono rilevanti per capire le proprietà di queste sostanze, in particolare le caratteristiche enzimatiche delle proteine.



Ottaviano Mossotti ha lavorato a Pisa ed è sepolto nel cimitero monumentale della città: la foto mostra il ritratto di Mossotti sul monumento commemorativo. (foto di E. Milotti)