Alcune note sui dielettrici

V. Flaminio

Dicembre 2001

0.1 Relazione tra vettore polarizzazione e campo elettrico macroscopico

Abbiamo finora fatto uso del vettore polarizzazione P e della relazione che, in un dielettrico omogeneo, lineare e isotropo, lo lega al campo elettrico macroscopico E:

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

Dove χ e la "suscettivitá". Se analizziamo i passi che ci hanno portato a scrivere tale relazione, vediamo che essi sono basati sull'osservazione sperimentale che, a paritá di carica sulle armature di un condensatore, il campo elettrico nel dielettrico (e quindi la differenza di potenziale tra le armature) é ϵ_r volte minore di quello che era prima dell'introduzione del dielettrico, cioé nel vuoto e che tale fattore di soppressione del campo é indipendente dal valore iniziale del campo stesso.

Ci chiediamo ora se a tale relazione di proporzionalitá tra vettore polarizzazione e campo elettrico macroscopico non si possa arrivare sulla base di considerazioni microscopiche, riguardanti l'interazione tra i costituenti elementari, atomi e molecole, ed il campo elettrico. Accanto a questo quesito, ed in qualche modo legata ad esso, c'é la questione del significato fisico di quel che chiamiamo "campo elettrico macroscopico" in un dielettrico. Cominciamo con l'esaminare quest'ultimo punto.

All'interno di un materiale i campi subiscono variazioni rapidissime da punto a punto e da istante ad istante. In prossimitá di cariche elementari (elettroni o nuclei) abbiamo campi elettrici estremamente intensi e diretti in direzioni casuali. A distanza dall'atomo grandi rispetto alle dimensioni atomiche, il campo da questo generato é piccolo o nullo (se l'atomo/molecola possiede un momento di dipolo il suo campo decresce come $1/r^3$). Il campo medio all'interno del materiale é comunque nullo, almeno in assenza di campi elettrici esterni e di altri meccanismi che possano polarizzare gli atomi/molecole. Se un campo esterno é presente, questo potrá polarizzare il materiale. Si avrá in tal modo un campo all'interno del materiale, somma del campo esterno applicato e del campo generato dai dipoli elementari dei singoli atomi. Il dielettrico é ora polarizzato. La polarizzazione $\vec{P}$ dipende peró dal campo elettrico, che essa stessa contribuisce a generare. Vediamo in tal modo che il problema della determinazione del campo e quello della determinazione della polarizzazione sono strettamente interconnessi.

Dobbiamo inoltre tener conto della differenza che c'é tra il campo che abbiamo chiamato macroscopico cioé il campo medio esistente all'interno del dielettrico ed il campo medio che agisce sulla singola molecola, determinando la sua polarizzazione. Infatti, nel valutare il campo macroscopico noi facciamo una media sui valori che il campo assume in punti diversi del materiale ed in istanti diversi. Nel valutare il campo effettivo agente su una singola molecola/atomo noi dobbiamo fare ancora una media spazio temporale, ma sottraendo il contributo del campo che l'atomo/molecola genera. Riservandoci di tornare tra un attimo su questo punto, esaminiamo il modo in cui é possibile dare una definizione operativa del campo macroscopico esistente all'interno di un dielettrico. A tale definizione si arriva con facilitá ricordando un risultato giá ottenuto in un esempio precedente: se all'interno del dielettrico pratichiamo una cavitá cilindrica molto lunga nella direzione del campo, con le basi di piccole dimensioni perpendicolari al campo, il campo nella cavitá e uguale a quello nel dielettrico. Se quindi procediamo ad una misura del campo nella cavitá abbiamo effettivamente una misura del campo nel dielettrico. Ció é conseguenza della conservazione della componente tangenziale di $\vec{E}$.

Torniamo ora alla relazione tra polarizzazione e campo. Se indichiamo con $\vec{E}_l$ il campo 'locale', cioé quello effettivamente agente sulla singola molecola (supposta non polare, cioé priva di un proprio momento di dipolo), ed ammettiamo, come verificheremo tra poco, che il momento di dipolo da essa acquistato per effetto della deformazione nel campo, sia proporzionale al campo $\vec{E}$ secondo una costante α_d:

$$\vec{p} \;=\; \alpha_d \vec{E}_l$$

Possiamo, noto il numero n di molecole/m^3 ottenere la polarizzazione:

$$\vec{P} \;=\; \alpha_d \, n \, \left\langle \vec{E}_l \right\rangle$$

Qui abbiamo con $\left\langle \vec{E}_l \right\rangle$indicato il valore medio di $\vec{E}_l$ sulle n molecole. Ad α_d si dá il nome di *polarizzabilita per deformazione*. Per trovare la relazione cercata tra $\vec{P}$ ed $\vec{E}$ dobbiamo:

1. determinare α_d
2. trovare la relazione tra il campo $\left\langle \vec{E}_l \right\rangle$ agente sulla singola molecola ed il campo macroscopico $\vec{E}$

Notiamo per inciso che, se le molecole posseggono un loro proprio momento di dipolo, al fenomeno della polarizzazione per deformazione, caratterizzato dalla costante α_d, verrá a sommarsi l'effetto statistico dell'orientamento delle molecole sotto l'effetto del campo, caratterizzato da un parametro α_o:

$$\langle \vec{p} \rangle \;=\; \alpha_o \left\langle \vec{E}_l \right\rangle$$

In tal caso la polarizzabilitá α sará la somma di α_d ed α_o.

Per una stima grossolana di α_d, consideriamo un atomo avente numero atomico Z e raggio R (che é dell'ordine di $0.5\mathring{A} = 0.5 \cdot 10^{-10} m$). Ammettiamo di considerare un semplice modellino dell'atomo in cui la carica negativa degli elettroni, pari a Ze, é distribuita uniformemente nell'intero volume atomico, di cui la carica nucleare positiva -Ze, supposta puntiforme, occupa il centro. Sotto l'effetto di un campo elettrico $\vec{E}_l$, la forza agente sugli elettroni (uguale ed opposta a quella agente sul nucleo) é:

$$\vec{f} \;=\; \vec{E}_l Z e \tag{1}$$

Il campo generato dalla distribuzione spaziale degli elettroni in un punto posto a distanza r dal centro, é:

$$\vec{E}_e \;=\; \frac{\rho \vec{r}}{3\epsilon_0}$$

con:

$$\rho \;=\; \frac{3Ze}{4\pi R^3}$$

Tale campo é rivolto verso il centro delle nuvola elettronica. La forza che esso esercita sul nucleo (di carica -Ze) é:

$$\vec{f}_e \;=\; \frac{-3Ze}{4\pi R^3} \frac{\vec{r}}{3\epsilon_0} \cdot Ze \;=\; -\frac{Z^2 e^2 \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{2}$$

Poiché in condizioni stazionarie le forze (1) e (2) debbono equilibrarsi, avremo:

$$\frac{Z^2e^2r}{4\pi\epsilon_0 R^3} = ZeE_l$$

cioé:

$$Zer = 4\pi\epsilon_0 R^3 E_l$$

Le due cariche uguali ed opposte $\pm Ze$, i cui centri di carica distano di un tratto r costituiscono un dipolo, il cui momento vale:

$$|\vec{p}| = Zer$$

per cui si ha:

$$p = 4\pi\epsilon_0 R^3\, E_l = \alpha_d E_l$$

Cioé:

$$\alpha_d = 4\pi\epsilon_0 R^3 \tag{3}$$

che, per un valore del raggio $R = 0.5\mathring{A}$, da:

$$\alpha_d = 0.14 \cdot 10^{-40}\,(Fm^2)$$

Se le molecole avessero un momento di dipolo proprio p_0 (che, ad esempio nel caso dell'acqua vale: $p_0 = 6\;10^{-30}\,(Cm)$) si puó dimostrare che, alla temperatura assoluta T, la polarizzabilita per orientamento α_o sarebbe:

$$\alpha_o = \frac{p_0^2}{3kT} \tag{4}$$

dove k é la costante di Boltzmann (pari a $1.380650\,10^{-23}\,JK^{-1}$). Nel caso dell'acqua si trova:

$$\alpha_o = 3 \cdot 10^{-39}\,(Fm^2)$$

Abbiamo con ció risposto ad una delle domande che ci eravamo posti: abbiamo cioé trovato il modo di calcolare il coefficiente di proporzionalitá tra polarizzazione e campo medio agente sulla singola molecola. Dobbiamo ora trovare la relazione tra quest'ultimo ed il campo macroscopico $\vec{E}$. Nel caso delle sostanze allo stato liquido il campo agente sulla singola molecola é approssimativamente quello esistente nella cavitá sferica che contiene la molecola, una volta tolta quest'ultima. Avevamo giá effettuato tale calcolo in uno dei precedenti esercizi. Il risultato trovato era:

$$\vec{E}_l = \vec{E}_c = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \tag{5}$$

Che é nota come equazione di Lorentz.

Si ha quindi per il momento di dipolo medio di una molecola:

$$\langle\vec{p}\rangle = \alpha\vec{E}_l = \alpha\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}\right)$$

per cui:

$$\vec{P} \;=\; n\left\langle \vec{p} \right\rangle \;=\; n\alpha\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}\right)$$

ed anche:

$$\vec{P}\left(1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}\right) \;=\; n\alpha\vec{E}$$

da cui:

$$\vec{P} \;=\; \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}}\vec{E}$$

Confrontando questo con la:

$$\vec{P} \;=\; \epsilon_0\chi\vec{E} \;=\; \epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right)\vec{E}$$

si ottiene:

$$\frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}} \;=\; \epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right) \tag{6}$$

da cui:

$$\alpha \;=\; \frac{3\epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right)}{n\left(2 + \epsilon_r\right)} \tag{7}$$

La (6), o equivalentemente la (7), sono note come equazione di Clausius-Mossotti. Questa é a volte anche scritta nella forma:

$$\frac{\left(\epsilon_r - 1\right)}{n\left(\epsilon_r + 2\right)} \;=\; \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \tag{8}$$

il numero n di molecole-atomi/unitá di volume puó essere espresso in termini della densitá ρ, del numero di massa A e del numero di Avogadro N:

$$n \;=\; \frac{\rho N}{A}$$

Per cui la (8) diventa:

$$\frac{\left(\epsilon_r - 1\right)}{\rho\left(\epsilon_r + 2\right)} \;=\; \frac{n\alpha}{3\epsilon_0 A} \tag{9}$$

Il membro a destra di tale equazione é caratteristico della sostanza e non dipende dal fatto che essa sia in fase liquida o gassosa (se ammettiamo che la polarizzabilitá α non dipenda dalla fase della sostanza). Quindi, anche se ρ ed ϵ_r hanno valori molto diversi per la fase gassosa e per quella liquida, anche il membro di sinistra non deve dipendere dalla fase. I dati sperimentali confermano questa predizione. Ad esempio, per l'elio in fase gassosa il valore sperimentale del termine a sinistra dell'ultima equazione scritta vale $1.27 \cdot 10^{-4}$, per l'elio in fase liquida troviamo un valore di $1.20 \cdot 10^{-4}$. Per l'ossigeno in fase gassosa troviamo $1.22 \cdot 10^{-4}$, in fase liquida

$1.21 \cdot 10^{-4}$. Discrepanze dell'ordine del 10% si riscontrano invece per molecole piú complesse: per il CCl_4 in fase gassosa troviamo $2.04 \cdot 10^{-4}$, in fase liquida $1.84 \cdot 10^{-4}$. L'equazione cade completamente in difetto per le molecole dotate di un momento di dipolo proprio, come l'acqua.

Nel caso dei gas a bassa densitá si trova che il campo elettrico $\vec{E}_l$ coincide, con ottima approssimazione con il campo macroscopico $\vec{E}$.

Per molecole polari aventi momento di dipolo p_0 scriveremo:

$$\alpha \; = \; \alpha_d + \alpha_o \; = \; \alpha_d + \frac{p_0^2}{3kT} \tag{10}$$

Per un gas costituito da molecole polari avremo quindi:

$$\vec{P} \; = \; n\vec{p} \; = \; n\alpha\vec{E}_l \; \approx \; n\alpha\vec{E} \; = \; \epsilon_0\chi\vec{E}$$

con α dato dalla (10).

Da questa si ottiene poi:

$$\chi \; = \; \frac{n\alpha}{\epsilon_0} \; = \; \frac{n}{\epsilon_0}\left(\alpha_d + \frac{p_0^2}{3kT}\right)$$

0.2 Energia elettrostatica in presenza di dielettrici

In questa sezione ci occuperemo dell'energia potenziale elettrostatica in presenza di dielettrici. Cominciamo con l'esaminare il caso di un condensatore a facce piane e parallele.

Abbiamo giá visto che l'energia immagazzinata nel condensatore puó esser ottenuta calcolando il lavoro che occorre fare per portare, in una sequenza infinita di passi infinitesimi, una carica Q da una all'altra delle armature. Il lavoro compiuto nel singolo passo é:

$$dL \; = \; V(q)dq \; = \; \frac{q}{C}dq$$

dove $q/C = V(q)$ é la differenza di potenziale esistente tra le armature del condensatore quando si é giá portata una carica q da una all'altra delle armature. Ne segue che il lavoro totale fatto per portare una carica Q é:

$$L \; = \; \int_0^Q \frac{q}{C}dq \; = \; \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C} \; = \; \frac{1}{2}CV^2$$

Poiché inoltre la capacita del condensatore a facce piane e parallele é:

$$C \; = \; \epsilon_0\frac{S}{d}$$

dove S é la superficie delle armature e d la distanza che le separa, e la carica Q é legata al campo elettrico esistente tra le armature:

$$E \; = \; \frac{\sigma}{\epsilon_0} \; = \; \frac{Q}{S\epsilon_0}$$

si ottiene:

$$U = L = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 (Sd)$$

e quindi la densitá di energia u é legata al campo elettrico da:

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$$

Chiediamoci ora cosa cambi se lo spazio tra le armature é riempito con un dielettrico avente costante dielettrica relativa ϵ_r. Ovviamente, se la carica tra le armature é Q, uguale a quella del caso precedente l'energia elettrica e immagazzinata sará ancora data dalla medesima espressione:

$$U' = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C'}$$

La differenza é nel fatto che ora la capacitá C' é ϵ_r volte maggiore che nel vuoto:

$$C' = \epsilon_r C$$

per cui:

$$U' = = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C'} = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{\epsilon_r C} = \frac{1}{\epsilon_r}U$$

Vediamo quindi che a paritá di carica, l'energia immagazzinata é ϵ volte minore in presenza del dielettrico. Se invece il confronto vien fatto a paritá di differenza di potenziale V, vediamo che l'energia diventa:

$$U' = \frac{1}{2}C'V^2 = = \frac{1}{2}\epsilon_r CV^2$$

Cioé ora l'energia é ϵ_r volte maggiore.

Possiamo vedere come la differenza tra le due situazioni possa esser collegata con la differenza nell'intensitá del campo elettrico.

Per vederlo, calcoliamo nuovamente il lavoro fatto in una sequenza infinita di spostamenti di cariche infinitesime, facendo peró uso del campo elettrico, anziché del potenziale.

$$dL = d \cdot E dq$$

dove la carica dq é legata alla variazione infinitesima dE del campo elettrico da:

$$dq = S\epsilon_0\epsilon_r dE$$

per cui:

$$dL = d \cdot S\epsilon_0\epsilon_r E dE$$

e quindi:

$$U = L = \int_0^{E'} d \cdot S\epsilon_0\epsilon_r E dE = d \cdot S\frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r E'^2$$

Se E é il valore del campo, la densitá di energia puó allora essere scritta come:

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r E^2 = \frac{1}{2}ED = \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{D}$$

dove $\vec{D}$ é il vettore induzione.

Nel caso in cui sia fissata la carica Q sulle armature, D, che dipende solo dalla carica libera Q, ha il medesimo valore nel dielettrico e nel vuoto. Invece il campo E nel dielettrico é ridotto di un fattore ϵ_r, per cui:

$$u_{dielettrico} = \frac{1}{\epsilon_r} u_{vuoto}$$

Se il confronto é fatto invece a potenziale fissato, e quindi a campo E fissato, avremo:

$$D_{dielettrico} = \epsilon_r D_{vuoto}$$

e quindi:

$$u_{dielettrico} = \epsilon_r u_{vuoto}$$

Riassumendo quanto appena visto, possiamo dire che per "riempire di campo elettrico" un dato volume, occorre spendere per unitá di volume il lavoro $(1/2)\epsilon_0 E^2$. In presenza di dielettrico il lavoro risulta, a paritá di campo elettrico $(1/2)\epsilon_0\epsilon_r E^2$. La differenza:

$$\frac{1}{2}\epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right)E^2$$

rappresenta *il lavoro necessario per polarizzare l'unitá di volume del dielettrico.* Infatti per separare di dx la carica q dalla carica -q occorre spendere un lavoro:

$$dL = Eqdx = Edp$$

dove dp é il momento di dipolo elettrico creato con la separazione dx:

In un volume unitario, in cui siano presenti N dipoli, con P=Np, avremo:

$$dL = EdP = E\epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right)dE$$

Integrando, si ottiene:

$$u_{polarizzazione} = \epsilon_0\left(\epsilon_r - 1\right)\frac{E^2}{2}$$

Questo é dunque il contributo aggiuntivo alla densitá di energia legato alla polarizzazione del dielettrico.

Esaminiamo ora il problema dell'energia elettrostatica in presenza di dielettrici nel caso generale, di una qualsivoglia configurazione di cariche e dielettrici.

Ricordiamo che nel vuoto avevamo trovato per l'energia del campo elettrico, nel caso di n cariche puntiformi:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} q_i V_i$$

Nel caso continuo questa diventa:

$$U = \frac{1}{2}\int_V \rho V d\tau \qquad (11)$$

Questa puó esser scritta in una forma diversa, tenendo conto del fatto che nel vuoto é:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

da cui:

$$\rho = \epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$$

l'espressione (11) diventa allora:

$$U = \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_V \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right) V d\tau \tag{12}$$

Teniamo ora conto del fatto che é:

$$\vec{\nabla} \cdot \left(V\vec{E}\right) = V\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right) + \left(\vec{\nabla} V\right) \cdot \vec{E} = V\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right) - E^2$$

Per cui:

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}\right) V = \vec{\nabla} \cdot \left(V\vec{E}\right) + E^2$$

Sostituendo questa nella (12), troviamo:

$$U = \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_V \vec{\nabla} \cdot \left(V\vec{E}\right) d\tau + \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_V E^2 d\tau \tag{13}$$

il primo termine a secondo membro di questa equazione, integrale di volume di una divergenza, puó, facendo uso del teorema della divergenza, esser trasformato in un integrale di superficie:

$$U = \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_S V\vec{E} \cdot \vec{n} da + \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_V E^2 d\tau$$

Facendo ora tendere la superficie all'infinito, il primo termine a secondo membro si annulla e rimane:

$$U = \frac{1}{2}\epsilon_0 \int_V E^2 d\tau \tag{14}$$

Cioé la densitá di volume di energia nel vuoto é, come giá sappiamo:

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$$

Ció che cambia in un dielettrico é che al posto di:

$$\rho = \epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$$

abbiamo:

$$\rho = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$$

Ripetendo allora i passi che hanno portato alla (14) troveremo ora:

$$U = \frac{1}{2} \int_V \vec{D} \cdot \vec{E} d\tau \tag{15}$$

cioé la densitá d'energia é ora espressa da:

$$u = \frac{1}{2}\vec{D}\cdot\vec{E}$$

Se il dielettrico é omogeneo ed isotropo e la polarizzabilita costante (dielettrico lineare), questa diventa:

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r E^2 = \frac{1}{2}\epsilon E^2$$

Questi risultati, come vediamo, sono identici a quelli trovati nel caso del condensatore a facce piane e parallele.

Esaminiamo ora la variazione che l'energia elettrostatica di un sistema subisce se, mantenendo invariate le cariche fisse, introduciamo un dielettrico. Questa é:

$$U - U_0 = \frac{1}{2}\int_V \left(\vec{D}\cdot\vec{E} - \vec{D}_0\cdot\vec{E}_0\right) d\tau$$

da cui:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\int_V \left(\vec{E}\cdot\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right) + \left(\vec{E}-\vec{E}_0\right)\cdot\vec{D}_0\right) d\tau \tag{16}$$

Notiamo ora che:

$$\int_V \vec{E}\cdot\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right) d\tau = -\int_V \vec{\nabla}V\cdot\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right) d\tau =$$

$$= -\int_V \vec{\nabla}\cdot\left(V\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right)\right) d\tau + \int_V V\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right) d\tau$$

dove il primo termine a secondo membro puó esser trasformato, facendo uso del teorema della divergenza, in un integrale di superficie, che si annulla facendo tendere all'infinito la superficie, mentre il secondo termine si annulla poiché:

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = \rho = \vec{\nabla}\cdot\vec{D}_0$$

Analogamente si dimostra che:

$$\frac{1}{2}\int_V \vec{E}_0\cdot\left(\vec{D}-\vec{D}_0\right) d\tau = 0$$

Sottraendo quest'ultimo termine dal secondo membro della (16) otteniamo:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\int_V \left(\vec{E}\cdot\vec{D}_0 - \vec{E}_0\cdot\vec{D}\right) d\tau \tag{17}$$

Se il dielettrico é omogeneo, isotropo e lineare:

$$D = \epsilon_0\epsilon_r E$$

si ottiene:

$$U = U_0 - \frac{1}{2}\int_V \epsilon_0\chi\left(\vec{E}\cdot\vec{E}_0\right) d\tau = U_0 - \frac{1}{2}\int_V \left(\vec{P}\cdot\vec{E}_0\right) d\tau \tag{18}$$

Da questa equazione si vede che l'energia in presenza del dielettrico, se le cariche sono fissate, é inferiore a quella nel vuoto. Per verificarlo basta ricordare che l'angolo tra il vettore polarizzazione ed il vettore $\vec{E}$ é sempre minore di $\pi/2$, per cui l'integrando é sempre una quantitá positiva.