Calcolo della polarizzazione/magnetizzazione per orientamento

Nota

Non si fanno commenti sul significato dei risultati ottenuti, ne' su quello delle ipotesi di partenza; lo scopo e' solo quello di mostrare come calcolare la polarizzazione

1. *L'energia di ogni dipolo*

L'assunzione centrale e' che l'energia di interazione di ogni dipolo dipenda solo dall'angolo fra dipolo e campo applicato, secondo la formula semplice

$$U = -\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E} = -pE\cos\theta$$
$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\mu B\cos\theta$$

Questa approssimazione trascura effetti di interazione dipolo-dipolo (interazioni a molti corpi) e assume che l'effetto della polarizzazione sul campo totale sia piccolo.

2. *La distribuzione di Boltzmann*

Quel e' la distribuzione statistica delle energie dei dipoli immersi nel campo esterno? Si assume che essa segua la formula di Boltzmann

$$\frac{dn}{dE} \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

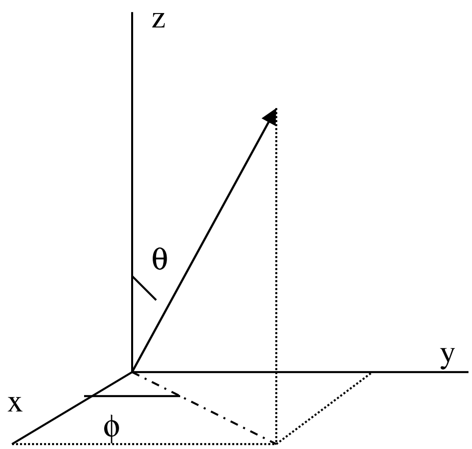
Si noti il simbolo di proporzionalita': esso ricorda che l'espressione riportata manca della normalizzazione; per poter essere interpretata come distribuzione di probabilita', essa deve essere normalizzata ad 1, il che richiede la comprensione di un certo numero di concetti relativi all'idea di somma sugli stati (v. nota sulla dist. di Boltzmann); qui introduciamo la normalizzazione esplicitamente nel seguito.

3. *Il valor medio delle componenti del momento di dipolo molecolare*

Si ha, per definizione:

$$\langle p_x \rangle = \frac{\iint_\Omega p_x \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}{\iint_\Omega \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}, \langle p_y \rangle = \frac{\iint_\Omega p_y \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}{\iint_\Omega \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}, \langle p_z \rangle = \frac{\iint_\Omega p_z \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}{\iint_\Omega \frac{dn}{d\Omega} d\Omega}$$

dove la quantita' $\frac{dn}{d\Omega}$ indica il numero di molecole il cui vettore momento di dipolo e' contenuto nell'angolo solido dW; evidentemente, la quantita' $\iint_{\Omega} \frac{dn}{d\Omega} d\Omega$ rappresenta il numero totale di molecole. Scriviamo le componenti cartesiane del mom. di dipolo in termini degli angoli θ,ϕ: si ha, con l'usuale definizione:



$$p_x = p\sin\theta\cos\varphi, p_y = p\sin\theta\sin\varphi, p_z = p\cos\theta$$

La distribuzione statistica delle orientazioni segue dalla distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{d^2n}{d\Omega} = \frac{d^2n}{\sin\theta d\theta d\varphi} = \frac{d^2n}{d(\cos\theta)d\varphi}$$

$$\left.\begin{array}{l} U = -pE\cos\theta \\ \frac{dn}{dU} \propto e^{-\frac{U}{kT}} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{d^2n}{d(\cos\theta)d\varphi} \propto \frac{dn}{dU}\frac{dU}{d(\cos\theta)} \propto e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}}$$

Possiamo ora calcolare il valor medio delle componenti:

$$\langle p_x \rangle = \frac{\iint_{\Omega} p_x \frac{d^2n}{d\Omega} d\Omega}{\iint_{\Omega} \frac{d^2n}{d\Omega} d\Omega} = \frac{\iint_{\Omega} p\sin\theta\cos\varphi e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}{\iint_{\Omega} e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}$$

$$\rightarrow \langle p_x \rangle \propto p \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos\varphi d\varphi}_{=0} \int_{-1}^{+1} \sin\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d(\cos\theta) \rightarrow \langle p_x \rangle = 0$$

Similmente, si trova:

$$\left\langle p_y \right\rangle = \frac{\iint\limits_{\Omega} p_y \frac{d^2 n}{d\Omega} d\Omega}{\iint\limits_{\Omega} \frac{d^2 n}{d\Omega} d\Omega} = \frac{\iint\limits_{\Omega} p \sin\theta \sin\varphi e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}{\iint\limits_{\Omega} e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}$$

$$\rightarrow \left\langle p_y \right\rangle \propto p \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin\varphi d\varphi}_{=0} \int_{-1}^{+1} \sin\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\left(\cos\theta\right) \rightarrow \left\langle p_y \right\rangle = 0$$

Invece, per p_z:

$$\left\langle p_z \right\rangle = \frac{\iint\limits_{\Omega} p_z \frac{d^2 n}{d\Omega} d\Omega}{\iint\limits_{\Omega} \frac{d^2 n}{d\Omega} d\Omega} = \frac{\iint\limits_{\Omega} p \cos\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}{\iint\limits_{\Omega} e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\Omega}$$

$$\rightarrow \left\langle p_z \right\rangle = \frac{p \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \int_{-1}^{+1} \cos\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\left(\cos\theta\right)}{\underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \int_{-1}^{+1} e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\left(\cos\theta\right)} = p \frac{\int_{-1}^{+1} \cos\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\left(\cos\theta\right)}{\int_{-1}^{+1} e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}} d\left(\cos\theta\right)}$$

Sostituzioni:

$$\left.\begin{array}{l} x = \cos\theta \\ \beta = \dfrac{pE}{kT} \end{array}\right\} \rightarrow \left\langle p_z \right\rangle = p \frac{\int_{-1}^{+1} x e^{\beta x} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta x} dx}$$

Primo integrale:

$$\int_{-1}^{+1} e^{\beta x} dx = \frac{1}{\beta} e^{\beta x} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{1}{\beta}\left(e^{\beta} - e^{-\beta}\right)$$

Secondo integrale:

Metodo I: per parti

$$\int_{-1}^{+1} xe^{\beta x}dx = ?$$

$$\int \underbrace{x}_{u}\underbrace{e^{\beta x}dx}_{dv} = I$$

$$\left.\begin{aligned} du &= dx \\ v &= \frac{1}{\beta}e^{\beta x} \end{aligned}\right\} \rightarrow I = x\frac{1}{\beta}e^{\beta x} - \int \frac{1}{\beta}e^{\beta x}dx = x\frac{1}{\beta}e^{\beta x} - \frac{1}{\beta^2}e^{\beta x}$$

$$x\frac{1}{\beta}e^{\beta x} - \frac{1}{\beta^2}e^{\beta x}\Big|_{-1}^{+1} = \frac{e^{\beta}+e^{-\beta}}{\beta} - \frac{1}{\beta^2}\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)$$

Metodo II (piu' intelligente, suggerito dallo studente *D.Gasca*): derivazione sotto il segno di integrale

$$\frac{d}{d\beta}\int e^{\beta x}dx = \int \frac{d}{d\beta}e^{\beta x}dx = \int xe^{\beta x}dx$$

$$\rightarrow \int xe^{\beta x}dx = \frac{d}{d\beta}\int e^{\beta x}dx = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{\beta}e^{\beta x}\right) = -\frac{1}{\beta^2}e^{\beta x} + \frac{x}{\beta}e^{\beta x}$$

$$x\frac{1}{\beta}e^{\beta x} - \frac{1}{\beta^2}e^{\beta x}\Big|_{-1}^{+1} = \frac{e^{\beta}+e^{-\beta}}{\beta} - \frac{1}{\beta^2}\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)$$

Quindi:

$$\langle p_z \rangle = p\frac{\int_{-1}^{+1}\cos\theta e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}}d\left(\cos\theta\right)}{\int_{-1}^{+1}e^{\frac{pE\cos\theta}{kT}}d\left(\cos\theta\right)} = \frac{\frac{e^{\beta}+e^{-\beta}}{\beta} - \frac{1}{\beta^2}\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)}{\frac{1}{\beta}\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)}$$

$$\rightarrow \langle p_z \rangle = p\left(\frac{e^{\beta}+e^{-\beta}}{e^{\beta}-e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta}\right) = p\left(\coth\beta - \frac{1}{\beta}\right) \quad \text{funzione di Langevin}$$

4. L'andamento per β<<*1*

Sviluppo in serie di Taylor per la funzione di Langevin: occorre arrivare al III ordine…

$$\left(\frac{e^{\beta}+e^{-\beta}}{e^{\beta}-e^{-\beta}}-\frac{1}{\beta}\right)=\frac{1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\frac{\beta^3}{3!}...+1-\beta+\frac{\beta^2}{2!}-\frac{\beta^3}{3!}...}{1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\frac{\beta^3}{3!}...-1+\beta-\frac{\beta^2}{2!}+\frac{\beta^3}{3!}...}-\frac{1}{\beta}$$

$$\simeq\frac{2+2\frac{\beta^2}{2!}}{2\beta+2\frac{\beta^3}{3!}}-\frac{1}{\beta}=\frac{1+\frac{\beta^2}{2!}}{\beta+\frac{\beta^3}{3!}}-\frac{1}{\beta}=\left(1+\frac{\beta^2}{2!}\right)\frac{1}{\beta\left(1+\frac{\beta^2}{3!}\right)}-\frac{1}{\beta}$$

$$\simeq\frac{1}{\beta}\left(1+\frac{\beta^2}{2!}\right)\left(1-\frac{\beta^2}{3!}\right)-\frac{1}{\beta}=\frac{1}{\beta}\left(1+\frac{\beta^2}{2!}-\frac{\beta^2}{3!}+...\right)-\frac{1}{\beta}\simeq\frac{\beta}{2}-\frac{\beta}{6}=\frac{\beta}{3}$$

$$\rightarrow\langle p_z\rangle\simeq\frac{p^2E}{3kT}$$