

4.5.2: Cálculo de ϵ gen ϵ gen

Vamos a tener en cuenta por separado las cargas ligadas y libres. Si $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e)$:

$$\epsilon_{gen} = \epsilon + \frac{i}{\omega} \sigma$$

Contribución de las cargas ligadas: ϵ

Nos vemos obligados a recuperar el subíndice mac :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_{mac}$$

es por definición el momento dipolar por unidad de volumen

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j \in \Delta V} q_j \mathbf{r}_j$$

Ahora vamos a calcular la constante de proporcionalidad $\epsilon_0 \chi_e$, en lugar de limitarnos a decir que como $\mathbf{r}_j \propto \mathbf{E}_{mic}$ entonces $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}_{mic}$, es decir $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_{mac}$. La ecuación de la trayectoria de la carga ligada era

$$\mathbf{r}(t) = \frac{\frac{q}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}_{mic} \quad (4.5.2.1)$$

y se puede escribir como

$$\mathbf{r} = \frac{1}{q} \alpha \mathbf{E}_{mic}$$

donde α se llama polarizabilidad,

$$\alpha = \frac{\frac{q^2}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Ahora estamos preparados para escribir la polarización como suma sobre todos los átomos

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j \in \Delta V} \alpha_j \mathbf{E}_{mic,j}$$

De momento vamos a suponer que todos los átomos son iguales, lo que implica que tienen la misma polarizabilidad

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \alpha \sum_{j \in \Delta V} \mathbf{E}_{mic,j}$$

Aquí llegamos a la dificultad de este cálculo: ¿cuánto vale $\mathbf{E}_{mic,j}$? Para calcularlo introducimos N , el número de átomos en ΔV .

$$\mathbf{P} = \alpha \frac{N}{\Delta V} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_{mic,j}}_{\text{promedio}}$$

la cantidad señalada por una llave se parece mucho al campo macroscópico, pero en general no coincide con él. Eso es porque el campo macroscópico lo definíamos como integral a un volumen, y el promedio que hacemos aquí es sólo sobre los átomos contenidos en el volumen. El campo macroscópico se calcula también sobre los espacios entre átomos. Hay dos expresiones que relacionan \mathbf{E}_{mic} y \mathbf{E}_{mac} .

- La que vamos a utilizar efectivamente da¹

$$\mathbf{P} = \alpha N_V \mathbf{E}_{mac}$$

(es decir, no hacer caso de la distinción entre integrar al volumen y sumar sobre los átomos del volumen). Esta expresión será buena en gases a baja presión y en general en medios que no tienen ninguna estructura ordenada. Es válida cuando

$$N_V \frac{\alpha}{\epsilon_0} \ll 1$$

- Si se hicieran los cálculos, se encontraría esta expresión

$$\mathbf{P} = \alpha N_V \left(\mathbf{E}_{mac} - \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right)$$

que es de validez más general.

Salvo en los problemas usaremos la primera expresión, que es una aproximación de la segunda, pero que nos dará los mismos resultados cualitativos. Los aspectos fenomenológicos están recogidos en ambas ecuaciones.

Proseguimos el trabajo. Como

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_{mac} \\ \epsilon &= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \end{aligned}$$

se puede escribir, al ser $\epsilon_0 \chi_e = N_V \alpha$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_0 \left(1 + N_V \frac{\alpha}{\epsilon_0} \right) \\ &= \epsilon_0 \left(1 + N_V \frac{\frac{q^2}{m\epsilon_0}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \end{aligned}$$

esta expresión relaciona la constante dieléctrica con los parámetros microscópicos del medio, y admite una generalización si consideramos que los átomos son de diferente tipo (ω_{0j}, γ_j varían de átomo a átomo). Volviendo al sumatorio que es la definición de \mathbf{P} y reconstruyendo los cálculos se obtiene

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + \sum_j N_{Vj} \frac{\frac{q^2}{m\epsilon_0}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right)$$

En la bibliografía encontraremos otra escritura, que se apoya en definir la magnitud fuerza del oscilador ³

$$f_j = \frac{N_{Vj}}{N_V}$$

que representa la proporción de átomos de la especie j ($\sum f_j = 1$). La expresión final adopta la forma

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + N_V \frac{q^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right)$$

q y m son comunes a todos los átomos, y para nosotros serán en general la carga y masa del electrón.

Contribución de las cargas libres: σ

Para obtener el término con que contribuyen las cargas libres a la constante dieléctrica generalizada necesitamos calcular la conductividad.

$$\langle \mathbf{j}_{lib} \rangle = \sigma \mathbf{E}_{mac}$$

nuestro objetivo es escribir la conductividad en función de la dinámica microscópica de las cargas. Promediamos a un volumen pequeño frente a la longitud de onda pero lo suficientemente grande como para contener un alto número de cargas

³ En un tratamiento cuántico en el que se consideren varias frecuencias de transición, la fuerza del oscilador se interpreta como una magnitud que cuantifica lo predominante que es una transición (una frecuencia de resonancia).

$$\langle \mathbf{j}_{lib} \rangle = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j \in \Delta V} q_j \dot{\mathbf{r}}_j \quad (4.5.2.2)$$

Derivando la posición \mathbf{r}_j (ecuación 4.1),

$$\langle \mathbf{j}_{lib} \rangle = \sigma \mathbf{E}_{mac} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{j \in \Delta V} \frac{q^2}{m} \frac{i}{\omega + i\gamma} E_{mic,j}$$

q aparece sin índice alguno porque se trata siempre de la misma carga libre: los electrones. Al igual que para las cargas ligadas, introducimos un número de cargas libres en ΔV , N'_V

$$\langle \mathbf{j}_{lib} \rangle = \frac{q^2}{m} \frac{i}{\omega + i\gamma} \frac{N'_V}{\Delta V} \underbrace{\frac{1}{N'_V} \sum_{j=1}^{N'_V} \mathbf{E}_{mic,j}}_{\mathbf{E}_{mac}}$$

La cantidad señalada, por razones ya discutidas, no es el campo macroscópico estrictamente, pero nosotros lo utilizaremos para los problemas que nos interesan, pues constituye una aproximación razonable (las cargas libres están tan dispersas que el sumatorio es buena aproximación numérica de la integral que se debería hacer en su lugar. No hay otras fórmulas de aproximación para las cargas libres, a diferencia de lo que ocurre para las cargas ligadas, donde hemos presentado una que será utilizada en los problemas). Por ello

$$\langle \mathbf{j}_{libre} \rangle = i N'_V \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega + i\gamma} \mathbf{E}_{mac}$$

con lo que

$$\sigma = i N'_V \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega + i\gamma}$$

1. $N'_V = \frac{N}{\Delta V}$ es el número de átomos por unidad de volumen. Parecido a la densidad.