

31
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**LA RESPUESTA DIELECTRICA DE MEDIOS
COMPUESTOS: UN NUEVO ENFOQUE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO

México, D. F.

1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Polarización Renormalizada	3
1.2 Efectos en la Respuesta Dieléctrica de la Dispersión de Tamaños	5
1.3 Enfoque Diagramático	9
2 La Función Dieléctrica y el Campo Efectivo	12
2.1 Medio Efectivo	12
2.2 Medios Dieléctricos	13
2.3 Desarrollo Histórico del Concepto de Campo Local en Dieléctricos	16
2.4 La Teoría de Maxwell-Garnett y la Ecuación de Clausius-Mossotti	17
2.5 Relaciones de Dispersión	22
3 Respuesta Dieléctrica Efectiva y su Representación Diagramática	28
3.1 Descripción del Modelo	28
3.2 La Interacción Dipolar	31
3.3 Representación Diagramática	34

4 Aplicaciones y Resultados a Bajas Densidades	40
4.1 Aproximación Diagramática en la Teoría de Maxwell-Garnett	41
4.2 Aproximación a Bajas Densidades	44
4.3 Una Nueva Aproximación Diagramática	50
4.4 Representación Espectral	53
Conclusiones y Perspectivas	58
Apéndice A	61
Apéndice B	63
Referencias	65

INTRODUCCION

El estudio de las *propiedades ópticas de medios compuestos* ha llamado la atención de muchos científicos tanto teóricos como experimentales. Este interés se debe principalmente a que se ha encontrado aplicación en problemas asociados con absorbedores selectivos en dispositivos de energía solar^[1]; con el estudio de flujos en rocas y materiales porosos estrechamente relacionados con exploraciones petroleras^[2], y otros. Aunque este es un problema muy viejo y se han hecho avances significativos, no está completamente resuelto. La complejidad del problema, como es bien sabido, radica en la dependencia de las propiedades ópticas en la geometría y en la topología de la microestructura del sistema².

Después del primer trabajo realizado por J.C. Maxwell Garnett^[3], basado en una teoría de campo medio y en el que se calcula la respuesta dieléctrica efectiva, se han desarrollado nuevas teorías de campo efectivo, así como teorías de dispersión múltiple, de homogeneización, de renormalización^[4], técnicas diagramáticas^[5], expansiones en cumulantes^[6], representaciones espectrales^[7], simulaciones numéricas, etc. El objetivo principal de la mayoría de estas teorías es el incorporar diferentes efectos provocados en su mayoría por las fluctuaciones en la polarización del campo local. La teoría de Maxwell-Garnett (TMG) por ser una teoría de campo medio autoconsistente desprecia por completo las fluctuaciones del campo local. La mayoría de las correcciones que se han hecho incluyen fluctuaciones dipolares e interacciones multipolares de alto orden.

El problema teórico es el de calcular la respuesta dieléctrica efectiva o macroscópica del sistema en términos de las propiedades microscópicas, la distribución estadística de las partículas, así como de las respuestas al campo externo tanto de las partículas como de la matriz en la que se encuentran sumergidas. En general estudiaremos el caso de esferas metálicas pequeñas sumergidas en una matriz no dispersiva (aislante), continua y homogénea.

¹ En todo el trabajo las referencias se denotarán en paréntesis cuadrados y las notas al pie de cada hoja con un número simple, como en este caso.

² Por ejemplo, se observan fenómenos de dispersión espacial al incidir luz.

El primer capítulo titulado *Antecedentes* tiene el propósito de introducir al problema de una manera más específica, para esto se mencionan algunos trabajos que han sido la base y motivación de este. Por lo tanto se explica de una manera breve los conceptos más significativos, así como los resultados, mencionando las principales ventajas de cada trabajo. Además estos resultados servirán de referencia para compararlos con los que aquí se obtuvieron.

En el capítulo 2 se hace un reconocimiento de las propiedades de dieléctricos y algunos conceptos relacionados con estos, además se hace mención al desarrollo histórico de las ideas y teorías que se han formulado alrededor de este problema. En la mayoría de estas teorías se obtiene la relación entre la función dieléctrica y el campo local. Además en una sección del capítulo se obtiene el campo local de Lorentz y la ecuación de Clausius-Mossotti y su relación con la teoría de Maxwell-Garnett que son el punto de partida de este trabajo. Finalmente se estudia el modelo de dispersión de Drude.

En el capítulo 3 se describe el modelo que se utilizó para desarrollar el formalismo con el cual se calcula la respuesta dieléctrica efectiva del medio. Esta respuesta está en función de los parámetros microscópicos del sistema. Aproximamos la interacción dipolar en el límite cuasiestático por lo que los efectos de retardación serán despreciados. Usando los conceptos de polarizabilidad renormalizada⁽⁴⁾ llegamos a una relación de la misma forma funcional que la de Clausius-Mossotti (CM). La última sección introduce las definiciones necesarias para expresar los resultados de las secciones precedentes de este capítulo en un lenguaje diagramático.

En el capítulo 4 aplicamos los resultado del capítulo anterior en donde incorporamos algunos efectos de las fluctuaciones dipolares. Además se hace una aproximación a bajas densidades y utilizando el concepto de renormalización nos extendemos a mayores densidades (regimen de densidades intermedias). Para comparar¹¹ nuestros resultados calculamos la *Representación Espectral* de los resultados obtenidos en las secciones precedentes. Finalmente se discuten los resultados y se mencionan algunas perspectivas, que creemos son interesantes.

ANTECEDENTES

Hace aproximadamente 10 años se creó un grupo, en el Instituto de Física, interesado en el estudio teórico de las Propiedades Ópticas de Interfaces y Medios Desordenados. Uno de los problemas estudiado por el grupo es el de la *Respuesta Dieléctrica Efectiva de Medios Compuestos*. En un primer trabajo se desarrolló un formalismo muy general^[3] con el que se puede calcular la respuesta dieléctrica efectiva de sistemas con inhomogeneidades espaciales arbitrarias. Posteriormente el problema se ha centrado en el estudio de sistemas con inclusiones metálicas sumergidas en una matriz aislante (no dispersiva) homogénea.

1.1 Polarizabilidad Renormalizada^[4]

En un principio se formuló una nueva teoría¹ para calcular la respuesta dieléctrica efectiva dentro de una aproximación dipolar cuasiestática (longitudes de onda grandes). Se supuso un sistema de $N (\gg 1)$ esferas idénticas de polarizabilidad α , sumergidas en una matriz aislante de constante dieléctrica ϵ_A . Uno de los resultados importantes de este trabajo fue que se encontró una relación entre la respuesta dieléctrica efectiva o macroscópica $\epsilon_M(\omega)$ y los parámetros microscópicos del sistema, siendo la principal ventaja de éste, el que se tiene un procedimiento bien definido para el cálculo directo de $\epsilon_M(\omega)$ como función de la respuesta al campo externo, por lo que no es necesario identificar al campo eléctrico macroscópico durante el cálculo. Además se introduce una longitud característica del sistema relacionada con el número de onda del campo externo, con la cual se elimina la dependencia en la forma de la muestra.

¹ Esta teoría es la base de el trabajo que aquí se presenta y de los trabajos que se mencionan en este capítulo.

Haciendo una simple aproximación para la contribución de las fluctuaciones del campo local, se obtuvo una relación de la misma forma funcional que la de Clausius-Mossotti, pero con una polarizabilidad renormalizada α^* .

Esta polarizabilidad α^* obedece una ecuación algebraica de segundo orden con coeficientes que dependen de la polarizabilidad α , la fracción de llenado de las esferas f y las funciones de correlación de dos partículas. La polarizabilidad renormalizada α^* toma en cuenta las fluctuaciones dipolares ya que se supuso que la polarización de cada esfera es proporcional a la suma del campo externo. Estas fluctuaciones son provocadas por las posiciones aleatorias en que se encuentran los dipolos promedio.

La teoría se aplicó a un sistema de esferas de Drude sumergidas en un medio no dispersivo (gelatina) con constante dieléctrica $\epsilon_h = 2.37$. Los resultados muestran un ensanchamiento asimétrico del pico de absorción y un corrimiento al rojo del mismo. Estos cálculos concuerdan con algunos resultados experimentales².

En la figura 1.1 se muestra Ime_M como una función de ω/ω_p para esferas de Drude con un tiempo de relajación finito de $\tau = 46/\omega_p$ (ω_p es la frecuencia de plasma). La función de correlación con la que se hicieron los cálculos es la de esferas duras³ (Hole Correction). Las diferentes curvas corresponden a fracciones de llenado de $f = 0.3, 0.2$ y 0.1 como se indican. Como se puede ver los picos de absorción tienen un ensanchamiento asimétrico en donde predominan los modos de baja frecuencia, además se observa un corrimiento al rojo que depende de la fracción de llenado.

Mientras que en la TMG hay un sólo modo óptico activo debido a la ausencia de las fluctuaciones dipolares, en la teoría de α^* (polarizabilidad renormalizada) estas fluctuaciones se toman en cuenta y se obtiene un continuo de modos ópticamente activos en una cierta región finita de frecuencias. Además cuando el tiempo de relajación es muy grande ($\tau \rightarrow \infty$) el pico de absorción en TMG pasa a ser una función δ mientras que en la teoría de α^* el pico de absorción mantiene un ancho finito.

² Ver la discusión de la Ref.4.

³ Ver la ec.(A.5) del apéndice A.

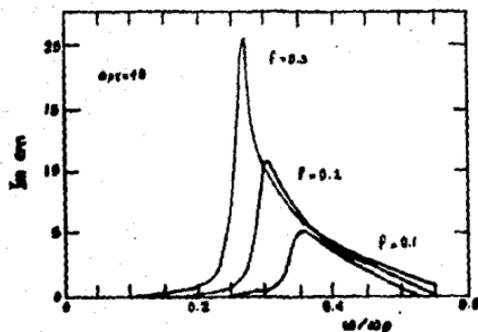


Figura 1.1 Parte imaginaria de ϵ_M como función de ω/ω_p para esferas de Drude sumergidas en gelatina ($\epsilon_h = 2.37$) y fracciones de llenado de $f = 0.3, 0.2$ y 0.1 con $\omega_p \tau = 46$.

1.2 Efectos en la Respuesta Dieléctrica de la Dispersión de Tamaños^{[9],[10]}

Posteriormente se hizo una extensión de la teoría α^* , formulada para un sistema de esferas idénticas, al caso de esferas con dos tamaños diferentes^[9]. Esto se hizo introduciendo dos polarizabilidades renormalizadas para cada tipo de esferas. Estas polarizabilidades obedecen dos ecuaciones cuadráticas acopladas cuyos coeficientes dependen de 3 diferentes funciones de distribución de dos partículas. Al escoger esferas duras (Hole Correction) para cada una de estas funciones se obtiene que el sistema tiene tres regiones de resonancia que se pueden ver como tres picos de absorción de $Im\epsilon_M(\omega)$. Estos picos se hacen más fáciles de observar cuando el cociente entre los radios de las esferas (γ_A) aumenta.

La figura 1.2 muestra los resultados de $Im\epsilon_M$ como función de ω/ω_p para una fracción de llenado $f = 0.3$ (aquí f es la fracción de llenado total), diferentes valores de γ_A y f_a (f_a es la fracción de llenado de las esferas de radio menor). Cuando $\gamma_A = 1$ los resultados son idénticos al trabajo de la sección anterior, pero conforme γ_A aumenta se ve como se van formando dos

picos adicionales. Al igual que en el trabajo anterior la estructura de la parte imaginaria de la respuesta dieléctrica efectiva está relacionada con la absorción de energía del sistema. Como se mencionó los tres picos de $Im\epsilon_M$ se acentúan más cuando γ_A se incrementa, por lo que hay tres grupos de modos que se pueden distinguir claramente.

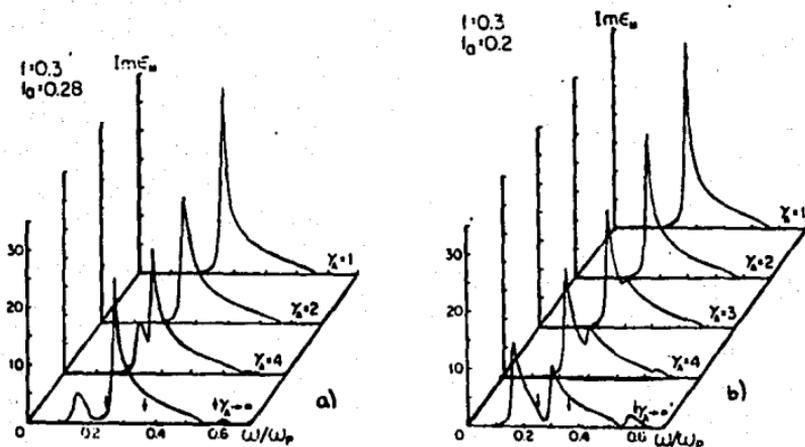


Figura 1.2 Parte imaginaria de la respuesta dieléctrica macroscópica de un compuesto como función de ω/ω_p . El compuesto es de esferas de Drude con $\omega_p\tau = 92$ sumergidas en gelatina con $\epsilon_A = 2.37$; a) la fracción de llenado total es $f = 0.3$ con $f_a = 0.2$ y b) la fracción de llenado total es $f = 0.3$ con $f_a = 0.28$.

Para identificar el origen físico de las resonancias se utilizó un proceso iterativo en TMG, es decir, un proceso en el que se han despreciado las fluctuaciones dipolares y por lo tanto se reduce el número de modos. Supongamos que las esferas de radio mayor están sumergidas en un medio homogéneo, compuesto por la matriz aislante y las esferas de radio menor, entonces la función dieléctrica de todo el medio es $\epsilon_M^{(1)}$, al incluir las esferas de radio mayor tendremos que la respuesta dieléctrica efectiva de todo el compuesto será $\epsilon_M^{(2)}$, que se obtiene al sumergir

las esferas grandes en el medio con $\epsilon_M^{(1)}$. La respuesta dieléctrica efectiva muestra la existencia de tres picos de absorción. En la figura 1.3a se muestran los resultados obtenidos mediante el proceso de iteración en TMG usando los mismos parámetros que en la figura 1.2. Los tres picos de absorción corresponden a los tres modos asociados a un sistema compuesto de esferas sumergidas en un medio dispersivo caracterizado por una función dieléctrica $\epsilon_M^{(1)}$.

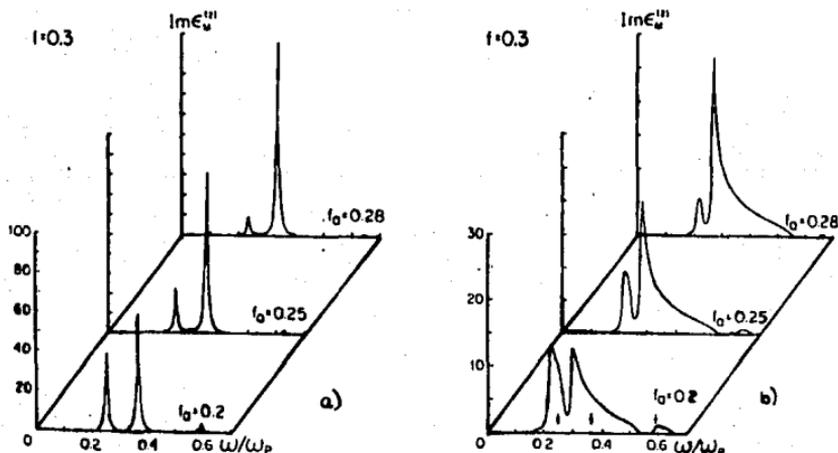


Figura 1.3 Parte imaginaria de la respuesta dieléctrica macroscópica de un compuesto como función de ω/ω_p . a) Se calcula para el proceso iterativo en TMG con una fracción de llenado total $f = 0.3$ y diferentes fracciones de llenado de las esferas de radio menor (f_a); b) se calcula para el proceso iterativo usando la teoría de α^* y los mismos parámetros.

Para incorporar los efectos de las fluctuaciones dipolares extendemos el proceso iterativo en la TMG usando la teoría de la polarizabilidad renormalizada^[4]. Como un primer paso se calcula la α^* para un compuesto que contenga a las esferas de radio menor sumergidas en un medio no dispersivo del cual calculamos $\epsilon_M^{(1)}$. Mediante el proceso iterativo descrito

anteriormente se calcula la respuesta efectiva $\epsilon_M^{(2)}$ de las esferas de radio mayor sumergidas en un medio con función dieléctrica $\epsilon_M^{(1)}$. En la figura 1.3b se muestra $Im\epsilon_M^{(2)}$ en donde se han usado los mismos parámetros que en la figura 1.2. Estos resultados también muestran los tres picos de absorción y cada uno de estos tiene un ensanchamiento asimétrico y un corrimiento al rojo respecto a los picos de absorción del proceso iterativo en la TMG (ver la figura 1.3a). En esta teoría, cuando $\gamma_A \rightarrow \infty$, los picos de absorción muestran un ensanchamiento asimétrico y un corrimiento al rojo más pronunciado. Estos cambios en la estructura de $Im\epsilon_M$ se deben a la generación de nuevos modos que son provocados por las fluctuaciones dipolares.

Como mencioné, estos trabajos están basados en una aproximación cuasiestática la cual deja de ser válida cuando $\gamma_A \rightarrow \infty$, porque el radio de las esferas tiende a ser del mismo orden de magnitud de la longitud de onda que provoca efectos de retardamiento los cuales no han sido considerados. Además, uno espera que el campo dipolar producido por las esferas de radio menor genere momentos dipolares y cuadrupolares en las cercanías de las esferas de radio mayor. Por lo tanto la aproximación dipolar será válida para ciertas fracciones de llenado, ya que los efectos cuadrupolares serán más importantes conforme aumenta el cociente entre el radio de las esferas.

En un trabajo posterior se extendió la teoría a sistemas polidispersos⁽¹⁰⁾ donde se analiza el caso cuando los radios de las esferas obedecen una distribución continua y éstas están sumergidas en un medio homogéneo. Esta teoría predice el aumento de picos de absorción, así como su corrimiento al rojo, además de que la altura de los picos decrece. Una estructura adicional aparece a la derecha del pico principal. Como se mencionó, el número de picos aumenta pero como son poco pronunciados llegan a desvanecerse por lo que se observa nuevamente una región finita de modos.

En la figura 1.4a se muestra $Im\epsilon_M$ como función de ω/ω_p para un sistema que contiene esferas de Drude con $\omega_p\tau = 46$ (gráficas de la izquierda) y $f = 0.3$ sumergidas en gelatina con $\epsilon_A = 2.37$. La curva del fondo fue calculada usando TMG, la que le sigue se hizo tomando esferas con un mismo radio, la siguiente se calcula con esferas de dos radios diferentes (1:4) con una fracción de llenado parcial de $f = 0.15$ de cada una de las esferas y la última curva corresponde a una distribución de tres radios diferentes (1:4:16) y fracción de llenado parcial

anteriormente se calcula la respuesta efectiva $\epsilon_M^{(2)}$ de las esferas de radio mayor sumergidas en un medio con función dieléctrica $\epsilon_M^{(1)}$. En la figura 1.3b se muestra $Im\epsilon_M^{(2)}$ en donde se han usado los mismos parámetros que en la figura 1.2. Estos resultados también muestran los tres picos de absorción y cada uno de estos tiene un ensanchamiento asimétrico y un corrimiento al rojo respecto a los picos de absorción del proceso iterativo en la TMG (ver la figura 1.3a). En esta teoría, cuando $\gamma_A \rightarrow \infty$, los picos de absorción muestran un ensanchamiento asimétrico y un corrimiento al rojo más pronunciado. Estos cambios en la estructura de $Im\epsilon_M$ se deben a la generación de nuevos modos que son provocados por las fluctuaciones dipolares.

Como mencioné, estos trabajos están basados en una aproximación cuasiestática la cual deja de ser válida cuando $\gamma_A \rightarrow \infty$, porque el radio de las esferas tiende a ser del mismo orden de magnitud de la longitud de onda que provoca efectos de retardamiento los cuales no han sido considerados. Además, uno espera que el campo dipolar producido por las esferas de radio menor genere momentos dipolares y cuadrupolares en las cercanías de las esferas de radio mayor. Por lo tanto la aproximación dipolar será válida para ciertas fracciones de llenado, ya que los efectos cuadrupolares serán más importantes conforme aumenta el cociente entre el radio de las esferas.

En un trabajo posterior se extendió la teoría a sistemas polidispersos^[10] donde se analiza el caso cuando los radios de las esferas obedecen una distribución continua y éstas están sumergidas en un medio homogéneo. Esta teoría predice el aumento de picos de absorción, así como su corrimiento al rojo, además de que la altura de los picos decrece. Una estructura adicional aparece a la derecha del pico principal. Como se mencionó, el número de picos aumenta pero como son poco pronunciados llegan a desvanecerse por lo que se observa nuevamente una región finita de modos.

En la figura 1.4a se muestra $Im\epsilon_M$ como función de ω/ω_p para un sistema que contiene esferas de Drude con $\omega_p\tau = 46$ (gráficas de la izquierda) y $f = 0.3$ sumergidas en gelatina con $\epsilon_A = 2.37$. La curva del fondo fue calculada usando TMG, la que le sigue se hizo tomando esferas con un mismo radio, la siguiente se calcula con esferas de dos radios diferentes (1:4) con una fracción de llenado parcial de $f = 0.15$ de cada una de las esferas y la última curva corresponde a una distribución de tres radios diferentes (1:4:16) y fracción de llenado parcial

de $f = 0.1$ para cada tipo de esferas. En la figura 1.4b tenemos el mismo sistema pero con una distribución log-normal de los radios⁴. La altura de las curvas va a depender del valor de $\omega_p \tau$, en estas gráficas la curva más alta, la mediana y la más pequeña corresponden a $\omega_p \tau = 46, 82$ y 178 respectivamente y σ_{NL} es un parámetro que caracteriza el ancho de la distribución.

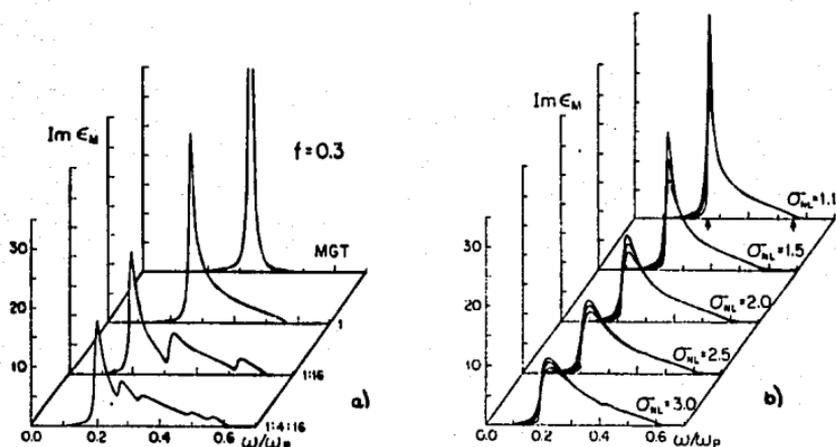


Figura 1.4 Se muestra $Im\epsilon_M$ como función de ω/ω_p para a) una distribución discreta de los radios de las esferas y b) una distribución logarítmica continua. El parámetro σ_{NL} corresponde al ancho de la distribución, cuando $\sigma_{NL} = 1$ los cálculos se reducen al caso monodisperso.

1.3 Enfoque Diagramático^(b)

En este trabajo se formuló un enfoque diagramático para calcular la respuesta dieléctrica efectiva ϵ_M de un sistema de esferas metálicas idénticas sumergidas, con posiciones aleatorias, en una matriz homogénea no dispersiva con función dieléctrica ϵ_h independiente de la

⁴ Ver la ec.(18) de la Ref.11.

frecuencia. Se expresó el cociente ϵ_h/ϵ_M como una suma infinita de términos que involucran funciones de distribución de muchas partículas. A cada uno de estos términos se le asocia un diagrama específico que se puede clasificar fácilmente según su polarizabilidad (líneas) y su fracción de llenado (vértices). De esta forma se encontraron fórmulas aproximadas de ϵ_M , al hacer los cálculos para diferentes sumas infinitas de una cierta clase de diagramas. De aquí se obtiene que TMG corresponde a una expansión a bajas polarizabilidades, mientras que el método de cúmulos de Felderhof, Ford y Cohen^[11] (FFC) corresponde a una expansión a bajas densidades.

Habíamos visto que la polarizabilidad renormalizada α^* se extiende TMG a mayores polarizabilidades e incorpora los efectos de las fluctuaciones dipolares. En la sección 1.1 se mencionó que α^* se resuelve mediante una ecuación algebraica de segundo orden. Con el enfoque diagramático se encuentra una serie infinita de diagramas equivalente a esta misma solución para densidades intermedias y se contruye una nueva solución correspondiente a esta serie infinita de diagramas válida para densidades mayores⁵.

Nuevamente se realizaron los cálculos usando esferas de Drude sumergidas en gelatina, de donde se observa un corrimiento al rojo y un ensanchamiento asimétrico del pico de absorción. En la figura 1.5 se muestran los resultados de $Im\epsilon_M$ para esferas de Drude con $\omega_p\tau = 46$ con fracciones de llenado de $f = 0.1$ y $f = 0.3$ sumergidas en gelatina con $\epsilon_h = 2.37$. La línea sólida corresponde a la nueva; la línea entrecortada corresponde a su equivalente en la teoría α^* . Para comparar estos resultados también se graficó para TMG con los mismos parámetros que corresponde a la línea entrecortada con puntos.

Ultimamente se ha extendido la teoría en otras direcciones en las que se han incluido partículas cuya simetría no es esférica, más específicamente, se ha estudiado el caso de elipsoides^[12]. Algunos de los resultados son los siguientes: en una aproximación de campo medio no se encuentra diferencia entre los resultados obtenidos con una aproximación dipolar y los obtenidos mediante un tratamiento exacto del campo producido por los elipsoides, pero si

⁵ Ver la ec.(31) de la Ref.5 para la solución analítica y la ec.(37) de la misma referencia para la numérica.

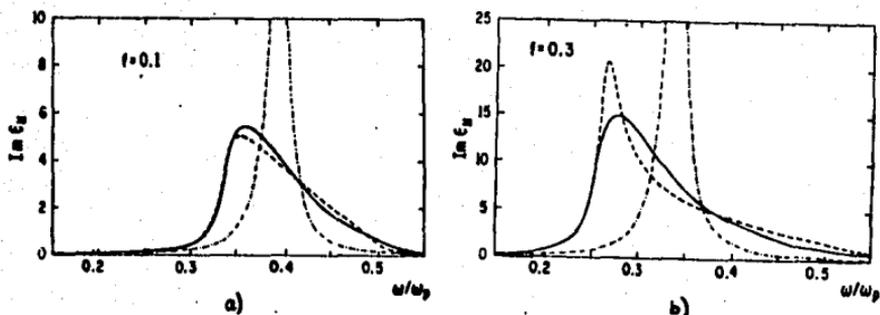


Figura 1.5 $Im \epsilon_M$ como función de ω/ω_p en donde se resolvió con α^* para fracciones de llenado grandes (línea sólida), fracciones de llenado bajas (línea entrecortada) y en la TMG (línea entrecortada con puntos). Para las dos gráficas se escogió $\omega_p \tau = 46$ y fracción de llenado a) $f = 0.1$ y b) $f = 0.3$.

incluimos las fluctuaciones del campo estos resultados difieren mucho. Cuando la excentricidad de los elipsoides es muy pequeña se obtienen los mismos resultados que cuando teníamos esferas idénticas, pero si la excentricidad es muy grande el modelo dipolar falla y es necesario hacer un tratamiento exacto, con el cual se recobran los límites predichos por las teorías de medio efectivo.

LA FUNCION DIELECTRICA Y EL CAMPO EFECTIVO

2.1 Medio Efectivo

El estudio de medios *compuestos* (composites) es de gran importancia ya que frecuentemente nos encontramos con ellos. Muchos de los nuevos materiales dependen del uso de estos compuestos; el concreto, por ejemplo, consiste de dos materiales diferentes: cemento y grava. A niveles atómicos existe una gran variedad de estructuras desordenadas como líquidos, sólidos cristalinos, sólidos amorfos y otros, que son por definición sistemas inhomogéneos. En los últimos años el interés en las propiedades de compuestos se ha incrementado, particularmente en los de *metal-dieléctrico* ya que estos son de gran importancia en el estudio de conversiones fototérmicas de energía solar^[1]. Por más simple que sea un material compuesto, y aún suponiendo que es uniforme (macroscópicamente hablando), siempre tendrá fluctuaciones en su densidad, composición y temperatura. Es decir, algunos parámetros en estos sistemas tendrán diferentes valores para diferentes regiones del espacio. Estas fluctuaciones producidas por *inhomogeneidades* pueden ser tratadas de tal manera que se supongan lo suficientemente grandes, en el sentido de que en cada punto del espacio se le asocie una respuesta local y por lo tanto una ecuación macroscópica. Por ejemplo, si nos interesan las propiedades ópticas del material podemos asociar a cada punto de este una constante dieléctrica macroscópica y sólo necesitaremos encontrar una forma razonable de promediar las variaciones estadísticas de estas propiedades del material para obtener la respuesta efectiva del medio visto como un todo, es decir, las propiedades ópticas de medios compuestos estarán gobernadas por promedios espaciales, los cuales se pueden interpretar con una teoría apropiada de *medio efectivo*, como la teoría de Maxwell-Garnett^[3]. El campo local de Lorentz y la relación de Clausius-Mossotti son el punto de partida de muchas de las teorías de medio efectivo, las cuales tienen amplia aplicación en el estudio de medios compuestos.

En este trabajo se calcula la función dieléctrica efectiva de un medio compuesto, como se mencionó anteriormente, esta propiedad depende mucho de su topología. Supondremos que dicho compuesto está constituido por inclusiones de un material completamente rodeadas por otro material diferente (por lo tanto las inclusiones no se traslapan), y además éstas se encuentran distribuidas aleatoriamente. Sólo consideraremos el caso en que el tamaño de las inclusiones y la separación entre ellas sea mucho menor que la longitud de onda del campo externo con que se excitará al sistema (aproximación de longitud de onda larga o límite no retardado). Para calcular la distribución del campo local tendremos que resolver el problema de N esferas metálicas idénticas de radio a distribuidas aleatoriamente dentro de un medio homogéneo bajo la acción del campo externo. De esta forma, el cálculo de la respuesta dieléctrica efectiva o macroscópica quedará determinada por la función dieléctrica de las inclusiones y del material que las rodea, así como de las funciones que describen la distribución estadística de las inclusiones.

2.2 Medios Dieléctricos

En un conductor los denominados electrones de valencia se mueven libremente en respuesta a un campo eléctrico a tal punto que no hay ningún campo efectivo en el interior del conductor. En los aislantes o dieléctricos, por el contrario, no hay electrones que se muevan libremente al aplicarles un campo eléctrico, no obstante estos materiales se pueden polarizar en distintas formas. La polarización producida por un campo puede deberse al alineamiento que sufren las moléculas del material por su naturaleza asimétrica en su distribución de carga (moléculas polares) o porque se produce una asimetría al aplicar el campo en moléculas simétricas. En general, nos va a interesar el valor promedio ¹ de la polarización del medio, pero al promediar en regiones con dimensiones características pequeñas (del orden de 10^{-4} cm), las fluctuaciones estadísticas son usualmente pequeñas pero importantes; al promediar debemos tomar en cuenta cualquier detalle de los campos locales, es decir, para obtener respuestas macroscópicas tenemos que promediar los fenómenos microscópicos.

¹ El promedio se toma en el sentido macroscópicamente pequeño, pero microscópicamente grande.

Al aplicar un campo externo al dieléctrico habrá perturbaciones en el movimiento de las cargas generándose un desorden y los momentos multipolares de cada molécula serán diferentes. En sustancias simples en ausencia del campo externo, los momentos multipolares son todos cero. En un dieléctrico el momento multipolar dominante en presencia de un campo externo es el dipolar, por lo que el estado eléctrico de un dieléctrico se especifica por su momento dipolar neto por unidad de volumen, llamado polarización del medio \vec{P} . Entonces si \vec{p}_0 es el momento dipolar efectivo de cada molécula y $N(\vec{r})$ es la densidad local de moléculas

$$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{p}_0(\vec{r})N(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Supongamos que al dieléctrico lo dividimos en cubos de lado d orientados en la dirección de \vec{P} , siendo d grande en comparación con el tamaño de las moléculas, pero pequeño respecto a todo el dieléctrico. En cada cubo reemplazamos los momentos dipolares por una distribución de carga ficticia distribuida en las paredes produciendo el mismo momento dipolar (ver figura 2.1). Podemos ver que si \vec{P} es espacialmente constante las cargas de las paredes de los cubos se cancelan excepto los de las fronteras del dieléctrico que tendrán una densidad de carga ρ , pero si \vec{P} no es totalmente uniforme las cargas de las paredes no se cancelarán exactamente y habrá densidad volumétrica de carga² $\rho' = -\nabla \cdot \vec{P}$, la ecuación de Maxwell correspondiente quedará como:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{E} &= 4\pi(\rho + \rho'), \\ \nabla \cdot (\vec{E} + 4\pi\vec{P}) &= 4\pi\rho, \end{aligned}$$

por razones históricas el desplazamiento eléctrico se define como:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}. \quad (2.2)$$

En la mayoría de los materiales (excepto ferroeléctricos) en presencia de un campo eléctrico la polarización es proporcional a la magnitud de dicho campo, siendo ϵ_{∞} la constante de proporcionalidad. Esta respuesta es lineal y depende de la estructura molecular, para materiales

² Ver, J.D. Jackson *Classical Electrodynamics*, pp. 145, 2nd ed. Wiley.

simples la respuesta es espacialmente isotrópica, en tal caso $\epsilon_{\alpha\beta}$ es diagonal y sus 3 elementos son iguales por lo que:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad \text{y} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (2.3)$$

donde χ es la susceptibilidad eléctrica del medio y ϵ la constante dieléctrica. De la ec.(2.2) podemos ver que estas dos cantidades están relacionadas de la forma siguiente:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi. \quad (2.4)$$

Finalmente podemos ver que $\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi(\rho/\epsilon)$ lo que podemos entender como una reducción del campo debida a la polarización de los átomos que produce un campo opuesto al externo. Si tenemos un dieléctrico isotrópico y linealmente homogéneo (dieléctrico ideal) ϵ es independiente de la posición dentro del dieléctrico.

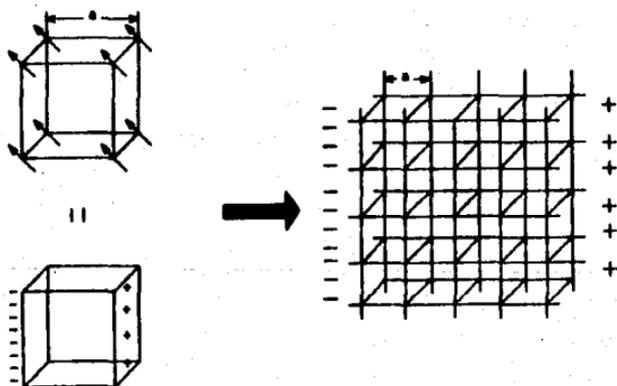


Figura 2.1 Cálculo el campo interno producido por moléculas cercanas en un lattice cúbico.

2.3 Desarrollo Histórico del Concepto de Campo Local en Dieléctricos

Aunque los fenómenos eléctricos se conocían desde tiempos muy remotos, no fue hasta el siglo XVIII cuando se empezaron a hacer los primeros estudios experimentales^[13]. Poca atención se había puesto a las propiedades de materiales no conductores (dieléctricos), hasta que en 1837 Faraday publicó algunas medidas experimentales en estos materiales, definiendo en su trabajo una nueva cantidad: la constante dieléctrica ϵ . Como consecuencia de estos estudios, la gente trató de explicar este nuevo fenómeno suponiendo algunos modelos que relacionaran la constante dieléctrica con la estructura microscópica de la materia. En 1847, Faraday supuso que el dieléctrico estaba compuesto de esferas conductoras rodeadas por completo por un material no conductor. Al mismo tiempo, Mossotti analizó la interacción entre estas entidades polarizables, siendo el primero en proponer que el dieléctrico estaba formado por cavidades, de esta última suposición obtuvo una expresión que relacionaba a la constante dieléctrica y la fracción de llenado de las cavidades. Al mismo tiempo Clausius encontró esta misma relación independientemente de Mossotti y años después, Lorenz obtuvo una relación equivalente para el cuadrado del índice de refracción.

La más conocida de estas teorías es la de Lorentz, quien encontró la región de validez de la expresión de Lorenz suponiendo que los electrones dentro del material estaban distribuidos de acuerdo al modelo de Thomson e introduciendo el concepto de campo interno; donde el campo interno es un campo asociado a cada una de las moléculas del dieléctrico. Suponiendo que el número de moléculas por unidad de volumen es proporcional a la densidad del material, la ecuación conocida como la de Lorenz-Lorentz puede verificarse experimentalmente. Para bajas frecuencias el cuadrado del índice de refracción se puede reemplazar por la constante dieléctrica definida por Faraday y considerando que el espacio ocupado por las esferas conductoras es proporcional a la densidad, llegamos a la expresión de Clausius-Mossotti (como se verá más adelante). J.C.M. Garnett en 1904 publicó un trabajo donde estudiaba materiales aislantes (vidrio), que contenían pequeñas esferas metálicas, con este modelo derivó nuevamente las relaciones de Clausius - Mossotti y Lorenz-Lorentz. Esta relación la obtuvo basándose en las ecuaciones de Maxwell para la propagación de ondas usando una teoría de campo medio^[14].

Posteriormente, Drude realizó algunos experimentos con ondas de baja frecuencia, con los que confirmó las relaciones de Clausius-Mossotti y Lorenz-Lorentz. Estos experimentos mostraron que algunas sustancias absorbían energía y que este fenómeno iba siempre acompañado de dispersión en la función dieléctrica (dependencia con la frecuencia). Para explicar estas nuevas observaciones hizo una generalización de la constante dieléctrica suponiendo que es una cantidad compleja en función de la frecuencia y consecuentemente para el índice de refracción. En ambos casos la parte imaginaria es una medida de la absorción de energía y por lo tanto es siempre una cantidad positiva.

Sin embargo, los resultados experimentales eran diferentes a los que predecía la relación de Lorenz-Lorentz para otros intervalos de frecuencias, por lo que se sugirió que esta discrepancia se podría atribuir a un momento dipolar permanente asociado a cada molécula, el cual producía un campo interno. En 1936, Onsager propuso que el campo interno era atribuido en parte al momento dipolar permanente y también al producido por el momento inducido por el mismo sobre sus alrededores. Esta última contribución al campo interno se llama campo de reacción y tiene la misma dirección del momento dipolar permanente, por lo que la torca neta sobre la molécula es cero. Considerando a los alrededores de la molécula como un continuo caracterizado por una constante dieléctrica macroscópica, es posible encontrar una nueva relación entre la constante dieléctrica y el momento dipolar de la molécula, esta expresión se llama relación de Onsager^[13].

En todos estos modelos se ha supuesto que las moléculas no se traslapan, es decir, cada molécula está completamente rodeada por un continuo (vacío); por lo que solo son válidos para pequeñas fracciones de llenado; sin embargo existen otras teorías como las de Bruggeman aplicables a sistemas en que las inclusiones se pueden traslapar^[14]. Los trabajos de este último han dado lugar a dos teorías de campo medio efectivo: la teoría simétrica y la teoría antisimétrica.

2.4 La teoría de Maxwell-Garnett y la ecuación de Clausius-Mossotti

J.C.M. Garnett obtuvo una solución para la respuesta dieléctrica efectiva de un medio compuesto que contenía esferas metálicas. Dicha teoría nos conduce a la ecuación de Clausius-Mossotti, como veremos posteriormente. En esta teoría las fluctuaciones del campo local son totalmente despreciadas (como en el campo local de Lorentz). La teoría de Maxwell-Garnett corresponde al límite dipolar cuasi-estático, donde los modos de resonancia sólo dependen de la fracción de llenado de las esferas y del tiempo de relajación de la función dieléctrica.

2.4.1 El campo local de Lorentz

En esta sección, utilizando modelos clásicos para las propiedades moleculares encontraremos la relación entre estas propiedades y el parámetro de susceptibilidad eléctrica χ definido de modo macroscópico. Aunque para un tratamiento más estricto necesitaríamos de la mecánica cuántica, es posible explicarla mediante un análisis clásico.

En la ec.(2.3) definimos la susceptibilidad χ , donde \vec{E} es el campo eléctrico macroscópico. Cuando las moléculas están muy separadas hay poca diferencia entre el campo macroscópico y el campo que actúa sobre cada molécula, pero en un sistema denso la polarización de moléculas vecinas da lugar a un campo eléctrico interno \vec{E}_i (fluctuación) que actúa sobre la molécula i además de \vec{E} (promedio), de modo que el campo total en cada molécula estará dado por $\vec{E}_T = \vec{E} + \vec{E}_i$. El campo interno lo podemos expresar como:

$$\vec{E}_i = \left(\frac{4\pi}{3} + s \right) \vec{P}, \quad (2.5)$$

donde $s\vec{P}$ es la contribución de las moléculas más próximas a la molécula i y $\frac{4\pi}{3}\vec{P}$ es la contribución promedio de las moléculas distantes. Imaginemos una superficie esférica, grande desde el punto de vista microscópico pero pequeña desde el punto de vista macroscópico, que rodee a la molécula. El campo en el centro de la esfera se produce por la polarización de las moléculas vecinas y la distribución de carga inducida sobre la superficie. Como la polarización \vec{P} es linealmente dependiente del campo resultante \vec{E} , el campo total \vec{E}_T también es paralelo

a \vec{P} . Lorentz demostró que para cualquier red cúbica $s = 0^3$ en cualquier punto de la red, su argumento se basa en la simetría del problema, así que si $s = 0$ para situaciones simétricas, es de esperarse que también sea cero para situaciones completamente desordenadas. Sin embargo existen otros modelos como el de Onsager donde $s \neq 0$ y además es función de la respuesta dieléctrica efectiva.

Por lo tanto, cuando tenemos un campo externo actuando sobre un conjunto de entidades polarizables o moléculas en el vacío el campo efectivo es $\vec{E} + \gamma\vec{P}$, donde \vec{P} es la polarización por unidad de volumen, \vec{E} el campo promedio en el espacio y γ la contribución aproximada de los efectos de polarización.

Supongamos un dieléctrico con constante dieléctrica ϵ_0 sumergido en un campo externo producido por un par de placas capacitoras (ver figura 2.2). El vector de desplazamiento eléctrico siempre está dado por

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + 4\pi\vec{P}. \quad (2.6)$$

Entonces si tenemos N dipolos,

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + 4\pi n\vec{p}, \quad (2.7)$$

donde n es la densidad y \vec{p} el dipolo inducido en cada molécula.⁴ Sin pérdida de generalidad podemos suponer que $\epsilon_0 = 1$.

Tomemos una sola de las moléculas la cual está sujeta al campo externo y al campo producido por las demás moléculas del dieléctrico. Supongamos que una cavidad esférica encierra la molécula. La contribución al campo en el interior \vec{E}_s de la cavidad debido a sus alrededores está dada por la densidad de carga de polarización distribuida en la superficie

³ Ver J.D. Jackson *Classical Electrodynamics*, pp. 153, 2nd ed., Wiley.

⁴ La molécula tiene una carga positiva y otra negativa, de forma tal que la carga total es igual a cero.

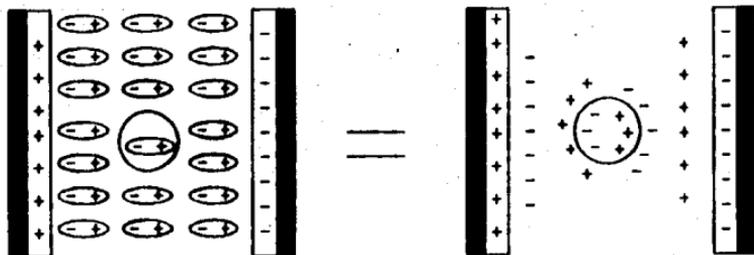


Figura 2.2 Campo producido en un dieléctrico que se encuentra entre un par de placas capacitoras.

de la esfera. Utilizando coordenadas esféricas y tomando la dirección polar a lo largo de la dirección de \vec{P} obtenemos:

$$d\vec{E}_s = \frac{-2\vec{P}\cos\theta}{r^3} \cdot \vec{r} d\Omega, \quad (2.8)$$

donde \vec{r} es el vector que va de la superficie al centro de la esfera, su valor absoluto $|\vec{r}| = r \cos\theta$ y $d\Omega$ la diferencial de superficie, por lo cual

$$\begin{aligned} \vec{E}_s &= -\frac{1}{(V-v)} \vec{P} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= -\frac{8\pi}{3} \frac{\vec{P}}{V-v}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Suponiendo que tenemos $N \gg 1$ esferas la contribución total del dieléctrico es:

$$\vec{E}_s = -\frac{8\pi}{3} n\vec{P} \quad (2.10)$$

entonces el campo efectivo, conocido como el campo local de Lorentz, es:

$$\vec{E}_{ef} = \vec{D} - \frac{8\pi}{3} n\vec{p} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} n\vec{p}. \quad (2.11)$$

2.4.2 La relación de Clausius-Mossotti

Supongamos que las moléculas tienen una polarizabilidad α^5 , es decir, $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{ef}$, y que además $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$. Sustituyendo en la ecuación (2.7) y despejando $n\vec{p}$ obtenemos:

$$n\vec{p} = n\alpha \vec{E}_{ef} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (2.12)$$

sustituyendo (2.10) en (2.11) y eliminando \vec{E} obtenemos:

$$n\alpha \left[\vec{E} + \frac{4\pi}{3} n\vec{p} \right] = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E},$$

$$n\alpha \left[1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right] = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}.$$

Finalmente llegamos a

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha, \quad (2.13)$$

la cual es la relación de Clausius-Mossotti, donde α es la polarizabilidad cuando la molécula está en el vacío⁶. Si suponemos que la molécula es una esfera de constante dieléctrica ϵ_1 y radio a , por las ecuaciones de Maxwell en el caso electrostático tenemos que:

$$\alpha = a^3 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}.$$

⁵ La polarizabilidad se define como el momento dipolar de la molécula entre el campo que actúa sobre la misma.

⁶ Cuando no se está en el vacío α es función de la frecuencia del campo externo.

Introduciendo esta última relación en la ec.(2.13)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}, \quad (2.14)$$

donde f_1 es la fracción de espacio que ocupa la esfera con constante dieléctrica ϵ_1 . Si sumergimos las esferas en un dieléctrico con constante dieléctrica ϵ_0 en lugar del vacío la ecuación (2.14) se transforma en:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0}, \quad (2.15)$$

donde hemos supuesto que el mismo campo efectivo actúa sobre todas las moléculas presentes. Esta relación es válida solo para polarización electrónica de líquidos ya que en estos el campo que polariza a la molécula es más semejante al campo dentro de la cavidad que al campo externo. En los sólidos hay una polarización permanente dentro de ellos; por eso en muchas ocasiones se hacen correcciones a la relación de Clausius-Mossotti o la ec.(2.15).

2.5 Relaciones de Dispersión

Como se sabe, la manera en que una onda electromagnética se propaga en un material lineal está completamente determinada por las constantes ópticas del material n y k , las cuales dependen únicamente de la función dieléctrica y de la conductividad, que a su vez dependen de la frecuencia de la onda incidente. Si no hay dispersión la onda incidente se propaga sin perturbarse; por el contrario si hay una variación del campo en el tiempo, se dice que hay dispersión. En realidad todos los medios son dispersivos, sólo en el vacío y en ciertos rangos de frecuencia la velocidad de propagación de la onda es constante. Para analizar las consecuencias de este fenómeno es necesario desarrollar un modelo de dispersión. Como hemos supuesto que las inclusiones son esferas metálicas, el modelo más apropiado para describir la dispersión provocada por éstas es el modelo de Drude.

2.5.1 Modelo de Drude

Toda la materia está compuesta de electrones negativos y núcleos positivos. Para los dieléctricos podemos considerar que la mayoría de los electrones están fuertemente ligados al núcleo y desplazándose con este, el resultado es un ión cargado. Estos iones se pueden tratar como osciladores armónicos amortiguados donde la fuerza amortiguadora es linealmente proporcional a la velocidad. La respuesta del medio a una onda incidente se obtiene sumando los movimientos de cada una de las partículas. La ecuación clásica de la fuerza unidimensional del oscilador amortiguado es

$$z'' + \gamma z' + \omega_0^2 z = \frac{eE_m}{m}, \quad (2.16)$$

donde e y m son la carga y la masa de la partícula, E_m el campo molecular, ω_0 la frecuencia natural del oscilador no amortiguado (que está en función del radio de los átomos) y $\gamma = 1/\tau$ donde τ es el tiempo medio entre colisiones. Como suposición adicional tomamos en cuenta que la amplitud de oscilación es pequeña comparada con la de la onda incidente. Si el campo varía armónicamente en el tiempo con frecuencia ω , la contribución al momento dipolar por electrón es:

$$\vec{p} = -ex = \frac{e^2}{m}(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1}\vec{E}, \quad (2.17)$$

si suponemos que hay N moléculas por unidad de volumen cada una de estas con Z electrones de una cierta frecuencia y una fracción efectiva f_j de electrones por molécula con frecuencia natural de oscilación ω_j y constante de retardamiento γ_j la constante dieléctrica $\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e$ estará dada por:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j (\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)^{-1}. \quad (2.18)$$

Por lo regular γ_j es pequeña comparada con la frecuencia de resonancia ω_j , por lo que $\epsilon(\omega)$ es real excepto para algunos ω . El factor $(\omega_j^2 - \omega^2)^{-1}$ es positivo para $\omega < \omega_j$ y negativo para $\omega > \omega_j$. La parte real de $\epsilon(\omega)$ se hace cero cuando $\omega = \omega_j$, en cuyo caso $\epsilon(\omega)$ tendrá sólo parte imaginaria.

La dispersión se asocia con el cambio de la parte real de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ con la frecuencia. La parte imaginaria de $\epsilon(\omega)$ es siempre positiva y representa la disipación de energía de la onda dentro del medio. Las regiones donde $Im\epsilon(\omega)$ es grande se llaman regiones de absorción resonantes. Supongamos que algunos electrones por molécula f_0 se encuentran libres, es decir, $\omega_0 = 0$ así que:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + i \frac{4\pi N e^2 f_0}{m\omega(\gamma_0 - i\omega)}, \quad (2.19)$$

donde ϵ_0 es la contribución de los demás dipolos; la frecuencia del plasma del medio se define como:

$$\omega_p^2 \equiv \frac{4\pi N Z e^2}{m},$$

por lo que finalmente llegamos a la siguiente relación:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}. \quad (2.20)$$

2.5.2. Relación espacio-temporal entre el desplazamiento y el campo eléctrico

Otra consecuencia de la dependencia en la frecuencia de $\epsilon(\omega)$ es una relación no-local en el tiempo entre el desplazamiento $\vec{D}(\vec{x}, t)$ y el campo eléctrico $\vec{E}(\vec{x}, t)$. Como sabemos,

$$\vec{D}(\vec{x}, \omega) = \epsilon(\omega)\vec{E}(\vec{x}, \omega). \quad (2.21)$$

La dependencia en el tiempo se puede obtener por una superposición de Fourier. Tomando la coordenada espacial como un parámetro, la transformada de Fourier entre el tiempo y la frecuencia estará dada por:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\vec{x}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega;$$

sustituyendo en la ec.(2.21) tendremos:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{x}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2.22)$$

tomando en cuenta la representación de $\vec{E}(\vec{x}, \omega)$ en el espacio de Fourier tendremos:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \epsilon(\omega) e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t'} \vec{E}(\vec{x}, t'); \quad (2.23)$$

como podemos cambiar el orden de integración la última ecuación la podemos expresar como:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \vec{E}(\vec{x}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \vec{E}(\vec{x}, t - \tau) d\tau, \quad (2.24)$$

donde $G(\tau)$ es la transformada de Fourier del kernel de susceptibilidad $4\pi\chi = \epsilon(\omega) - 1$

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon(\omega) - 1] e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (2.25)$$

Estas dos últimas ecuaciones muestran que hay una conexión no-local entre \vec{D} y \vec{E} , ya que \vec{D} a un tiempo t depende del campo eléctrico a otro tiempo. Si $\epsilon(\omega)$ es independiente de ω tenemos que $G(\tau) \sim \delta(\tau)$ por lo que la conexión es instantánea.

Consideremos que $\epsilon(\omega)$ está dada por la ec. (2.19) entonces el kernel de susceptibilidad estará dado por:

$$G(\tau) = \frac{\omega_p^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} d\omega, \quad (2.26)$$

como se puede ver el integrando tiene dos polos en la mitad inferior del plano de ω , utilizando los métodos de variable compleja evaluamos la integral por medio de una integral de contorno.

Para $\tau < 0$ la integral de contorno cerrado en la mitad superior del plano no contribuye, pero para $\tau > 0$ la integral de contorno cerrado en la mitad inferior del plano encerraría a los dos polos, por lo que la integral estará dada por $-2i\pi$ el residuo de los polos, es decir,

$$G(\tau) = \omega_p^2 e^{-\gamma\tau/2} \frac{\text{sen } \nu_0 \tau}{\nu_0} \theta(\tau), \quad (2.27)$$

donde $\theta(\tau)$ es 1 para $\tau > 0$ y cero para $\tau < 0$ donde $\nu_0 = \omega_0^2 - \gamma^2/4$. Esto quiere decir que a un tiempo dado t sólo se toman en cuenta valores del campo eléctrico anteriores, entonces la ec.(2.24) se puede escribir como:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \vec{E}(\vec{x}, t) + \int_0^\infty G(\tau) e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.28)$$

y la función dieléctrica la podemos expresar como:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^\infty G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (2.29)$$

Si la última ecuación la tomamos como la representación de la función dieléctrica en el plano complejo de ω , esta será una función analítica de ω en la mitad superior del plano ya que $G(\tau)$ es finita para toda τ y

$$\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega^*),$$

donde (*) significa complejo conjugado. Y para que la función tenga sentido físico es necesario pedir que $G(\tau) \rightarrow 0$ cuando $\tau \rightarrow \infty$. Esto último lo podemos interpretar de la manera siguiente: para que la respuesta no se anticipe a la causa que lo produce, sino que ocurra después de ella (causalidad), es necesario pedir que $G(\tau) \rightarrow 0$ cuando $\tau \rightarrow \infty$.

El hecho de que $\epsilon(\omega)$ sea analítica en la mitad superior del plano complejo nos permite usar el teorema de Cauchy que nos relaciona las partes real e imaginaria. El teorema de Cauchy nos dice que para cualquier punto z dentro de una trayectoria cerrada C

$$\epsilon(z) = 1 + \frac{1}{2i\pi} \oint_C \frac{\epsilon(\omega') - 1}{\omega' - z} d\omega'; \quad (2.30)$$

sea C un semicírculo tal que cuando hacemos tender la parte real a infinito $\epsilon - 1$ tiende a cero lo suficientemente rápido que la trayectoria restante no contribuye a la integral y si $z = \omega + i\epsilon$ tendremos:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega'. \quad (2.31)$$

El denominador podemos escribirlo formalmente como:

$$\frac{1}{\omega' - \omega - i\epsilon} = P \left(\frac{1}{\omega' - \omega} \right) + i\pi\delta(\omega' - \omega), \quad (2.32)$$

donde P significa parte principal y la función delta nos da la contribución del polo en $\omega' = \omega$ por lo que:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (2.33)$$

De esta última ecuación podemos obtener las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, las cuales son llamadas relaciones de Kramers-Krönig.

RESPUESTA DIELECTRICA EFECTIVA Y SU REPRESENTACION DIAGRAMATICA

3.1 Descripción del modelo

En este capítulo se desarrolla un formalismo para calcular la respuesta dieléctrica macroscópica de un material compuesto, para esto es necesario tomar en cuenta el efecto de las fluctuaciones espaciales como las de la densidad, etc. Al aplicar un campo externo dichas fluctuaciones producirán un efecto local que a diferencia con la teoría de Maxwell-Garnett (TMG), dichas fluctuaciones se toman en cuenta, por lo que la respuesta dieléctrica efectiva quedará en función de las características específicas del sistema y la naturaleza de las fluctuaciones espaciales.

En general consideramos que la respuesta al campo es lineal, con lo que definimos al operador dieléctrico macroscópico $\tilde{\epsilon}_M$ como:

$$\vec{D}_M = \tilde{\epsilon}_M \cdot \vec{E}_M,$$

donde \vec{D}_M y \vec{E}_M son los promedios macroscópicos del desplazamiento y el campo eléctrico respectivamente. Tomando en cuenta la invariancia traslacional, en la representación espacio-temporal el operador dieléctrico macroscópico $\tilde{\epsilon}_M$ cumple con la siguiente relación:

$$\vec{D}_M(\vec{r}, t) = \int \int \tilde{\epsilon}_M(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \cdot \vec{E}_M(\vec{r}', t') d^3 r' dt'. \quad (3.1)$$

El problema quedará resuelto al encontrar una relación entre las cantidades microscópicas (locales) y los promedios macroscópicos, tomando en cuenta las fluctuaciones espaciales. En general, las propiedades ópticas del sistema pueden expresarse en términos del operador dieléctrico macroscópico a través de las ecuaciones de Maxwell.

El procedimiento más recurrido en la literatura para calcular el operador dieléctrico macroscópico es el que se describe a continuación: en base a algún modelo del sistema se obtiene la respuesta dieléctrica microscópica $\tilde{\epsilon}$ que relaciona al desplazamiento total \vec{D} y al campo eléctrico total \vec{E} linealmente, es decir,

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon} \cdot \vec{E}, \quad (3.2)$$

pero como el sistema es inhomogéneo \vec{D} y \vec{E} tendrán fluctuaciones y una medida de estas será la respuesta dieléctrica microscópica $\tilde{\epsilon}$. A diferencia del operador macroscópico que relaciona los promedios del desplazamiento y el campo eléctrico, el operador microscópico nos da las fluctuaciones locales, por lo que es necesario encontrar una forma de promediarlas para que sean tomadas en cuenta por el operador dieléctrico macroscópico.

Supongamos que en un material homogéneo y no magnético se distribuyen aleatoriamente inclusiones de otro material, de manera que éstas queden totalmente rodeadas del material homogéneo. Sólo tomaremos en cuenta el caso en que el tamaño de las inclusiones y la separación entre ellas es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente, es decir, tomaremos el límite de longitudes de onda grandes, de manera que la interacción electromagnética entre las inclusiones pueda ser tratada en una aproximación cuasiestática, por lo que trabajaremos con las ecuaciones de Maxwell de la electrostática. Como se puede ver de estas ecuaciones los campos eléctricos estáticos son campos longitudinales. El modelo que usaremos es un modelo simple que consiste de esferas metálicas idénticas distribuidas aleatoriamente y completamente sumergidas dentro de un material homogéneo.

Consideremos un conjunto de $N \gg 1$ esferas idénticas de radio a y con una polarizabilidad efectiva

$$\alpha = a^3 \frac{\epsilon_s - \epsilon_h}{\epsilon_s + 2\epsilon_h} \quad (3.3)$$

la cual corresponde a la polarizabilidad de una esfera aislada con función dieléctrica ϵ_s , dentro de un medio con función dieléctrica constante ϵ_h . Para función dieléctrica de la esfera metálica

aquí tomaremos la dada por la ec.(2.20) según el modelo de Drude. Los centros de las esferas estarán localizados en las posiciones $\{\vec{R}_i\}_{i=1,2,\dots,N}$ y el sistema estará en presencia de un campo eléctrico externo \vec{E}^{ex} que oscila con una frecuencia ω y varía espacialmente con un vector de onda \vec{q} , tal que $\omega/c \gg a$, donde c es la velocidad de la luz.

Supongamos que el *ensemble* es homogéneo, isotrópico e invariante bajo inversiones, así que $\tilde{\epsilon}_M$ es función de $|\vec{r} - \vec{r}'|$ y dado que el problema es lineal podemos suponer que el campo externo está descrito por una componente simple de Fourier^[19]. Además, cuando el número de esferas N y el volumen V son muy grandes, en el límite termodinámico, la densidad definida como $n = N/V$ es una constante.

Para materiales no magnéticos e isotrópicos no es posible producir corrientes transversales con campos longitudinales o corrientes longitudinales con campos transversales, es decir, los campos longitudinal y transversal no se acoplan. La transformada de Fourier en el espacio-tiempo de $\tilde{\epsilon}_M(q, \omega)$ de la ec. (3.1) se puede escribir como la suma de las proyecciones longitudinal l y transversal^[19] t ,

$$\tilde{\epsilon}_M(q, \omega) = \epsilon_M^l(q, \omega) \hat{q} \hat{q} + \epsilon_M^t(q, \omega) (\hat{1} - \hat{q} \hat{q}), \quad (3.4)$$

donde \vec{q} es el vector de onda y $\hat{q} = \vec{q}/q$. Ya que el sistema es isotrópico y el campo externo es longitudinal, la respuesta dieléctrica en cualquier otra dirección diferente a ésta es equivalente. Nuestro propósito es el cálculo de $\epsilon_M(\omega)$ a partir de la ec.(3.4), para lo cual relacionamos un campo externo longitudinal $\vec{E}^l \equiv \hat{q} \cdot \vec{E}$ y tomamos en cuenta que en el límite de longitudes de onda grandes ($q \rightarrow 0$) la respuesta dieléctrica macroscópica local es equivalente en cualquier dirección, es decir:

$$\epsilon_M(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_M^l(q, \omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_M^t(q, \omega). \quad (3.5)$$

De las ecuaciones de la electrostática tenemos que:

$$\nabla \cdot \vec{D}_M = \nabla \cdot (\epsilon_M \vec{E}_M) = \nabla \cdot \vec{E}^{ex} \quad \text{y} \quad \nabla \times \vec{E}_M = \nabla \times \vec{E}^{ex} = 0$$

y de la ec.(2.2) sabemos que:

$$\vec{D}_M = \epsilon_h(\vec{E}_M + 4\pi n < \vec{P} >); \quad (3.6)$$

como vimos la polarización promedio tiene la misma dirección que el campo externo y se puede demostrar que:

$$\epsilon_M^l(q, \omega) < \vec{E}(q, \omega) >^l = \epsilon_h < \vec{E}(q, \omega) >^l + 4\pi n < \vec{P}(q, \omega) >^l, \quad (3.7)$$

donde $n < \vec{P}(q, \omega) >$ es la transformada de Fourier de la polarización promedio inducida por unidad de volumen (o promedio del campo de polarización), es decir,

$$n < \vec{P}(\vec{r}, \omega) > = < \sum_j \vec{p}_j(\omega) \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) >. \quad (3.8)$$

Tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$ (longitud de onda grande):

$$\frac{\epsilon_h(\omega)}{\epsilon_M(\omega)} = 1 - 4\pi \epsilon_h(\omega) \left[\lim_{q \rightarrow 0} \chi^{ex,l}(q, \omega) \right], \quad (3.9)$$

donde $\epsilon_M(\omega)$ es la respuesta dieléctrica efectiva (o macroscópica) del sistema y $\chi^{ex}(\vec{q}, \omega)$ es la susceptibilidad externa definida por $n < \vec{P}(\vec{q}, \omega) > = \chi^{ex}(\vec{q}, \omega) \vec{E}^{ex}(\vec{q}, \omega)$. La relación entre la respuesta dieléctrica macroscópica y los parámetros microscópicos se obtienen calculando la susceptibilidad externa. De esta forma se ha encontrado un procedimiento para calcular la respuesta dieléctrica macroscópica o efectiva en términos de la respuesta al campo externo, por lo que no es necesario obtener el campo eléctrico macroscópico $< \vec{E} >$, y además al introducir el parámetro q se elimina la dependencia de algunas integrales con la forma de la muestra.

3.2 La interacción dipolar

En la Teoría de Campo Medio (o Campo Efectivo) el momento dipolar efectivo inducido por el campo eléctrico local, en cada una de las esferas, está dado por:

$$\vec{p}_i(\omega) = \alpha(\omega) \left[\vec{E}_i^0 + \sum_{j=0}^N \hat{\mathbf{t}}_{ij} \cdot \vec{p}_j(\omega) \right], \quad (3.10)$$

donde \vec{E}_i^0 es el campo eléctrico inducido en \vec{R}_i en ausencia de las esferas y $\hat{\mathbf{t}}_{ij}$ es el tensor de interacción dipolar (que nos da la interacción entre los dipolos inducidos) en el límite cuasiestático¹ dado por:

$$\hat{\mathbf{t}}_{ij} \equiv (1 - \delta_{ij}) \nabla_i \nabla_j (1/R_{ij}), \quad (3.11)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y $R_{ij} \equiv |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$. Como la interacción dipolo-dipolo que se ha definido es la misma que si estuviéramos en el vacío, el campo \vec{E}_i^0 incluye al campo externo y el campo generado por todos los procesos de polarización dentro del dieléctrico en ausencia de las esferas.

Como no tenemos acoplamiento^[20] de los campos longitudinales y transversales, por las propiedades de simetría del sistema, el cálculo de la susceptibilidad externa se puede hacer más fácil si excitamos al sistema con un campo eléctrico externo longitudinal descrito por una componente simple de Fourier:

$$\vec{E}^{ext}(\vec{r}) = \hat{q} E^{ext} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \epsilon_h \vec{E}_i^0.$$

Dado que $\langle \vec{P}_i(\vec{q}) \rangle$ es independiente de i debido a la invariancia traslacional del sistema y que además

$$\hat{\mathbf{T}}_{ij}(\vec{q}) = \hat{\mathbf{t}}_{ij} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad \text{y} \quad \vec{P}_i(\vec{q}) = \vec{p}_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_i},$$

¹ Como estamos hablando de un régimen cuasiestático hemos omitido la dependencia en ω del tensor dipolar.

la ecuación (3.10) quedará como:

$$\vec{P}_i(\vec{q}) = \alpha \left[\hat{q} \frac{\vec{E}^{ex}}{\epsilon_h} + \sum_j \hat{T}_{ij}(\vec{q}) \cdot \vec{P}_j(\vec{q}) \right]. \quad (3.12)$$

Sumamos y restamos del lado derecho de esta ecuación N veces el tensor dipolar promedio por la polarización promedio $N \langle \hat{T}_{ij} \rangle \cdot \langle \vec{P}_j \rangle \cong N \langle \hat{T} \rangle \langle \vec{P} \rangle$ donde la polarización promedio está dada por $N \langle \vec{P} \rangle = \sum_j \vec{P}_j$, así que:

$$\vec{P}_i = \alpha (\vec{E}_L + \sum_j \Delta \hat{T}_{ij} \cdot \vec{P}_j), \quad (3.13)$$

donde N es el número total de esferas, $\Delta \hat{T}_{ij} = \hat{T}_{ij} - \langle \hat{T} \rangle$ y \vec{E}_L es el campo de Lorentz (como demostraremos más adelante) dado por $\vec{E}_L = \hat{q} \frac{\vec{E}^{ex}}{\epsilon_h} + N \langle \hat{T} \rangle \langle \vec{P} \rangle$. La solución a la ecuación (3.12) es

$$\vec{P}_i = \alpha \sum_j (\hat{V}^{-1})_{ij} \cdot \vec{E}_L, \quad (3.14)$$

donde $(\hat{V}^{-1})_{ij}$ es el ij -ésimo elemento del operador inverso de \hat{V} cuyos elementos están dados por la matriz:

$$\hat{V}_{ij} = \hat{1} \delta_{ij} - \alpha \Delta \hat{T}_{ij}. \quad (3.15)$$

Dado que la polarización resultante $\langle \vec{P} \rangle$ tiene la misma dirección que el campo externo debido a que nuestro sistema es isotrópico e invariante ante inversiones, \vec{E}_L es un campo longitudinal e igual a:

$$\vec{E}_L' \equiv \vec{E}_L = \hat{q} \left(\frac{\vec{E}^{ex}}{\epsilon_h} - \frac{8\pi}{3} n \langle \vec{P} \rangle \right),$$

donde el promedio de la proyección longitudinal del tensor dipolar² es $\langle \hat{q} \cdot \hat{T} \cdot \hat{q} \rangle = -\frac{8\pi}{3} V$ con V el volumen. Entonces al tomar la proyección longitudinal y el promedio estadístico de la ec.(3.14), ésta será independiente de i debido a la isotropía y quedará como:

$$n \langle \vec{P}^i \rangle = n\alpha \langle \sum_j (\hat{V}^{-1})'_{ij} \rangle \cdot \vec{E}_L^i \equiv \chi_L^i \cdot \vec{E}_L^i, \quad (3.16)$$

donde χ_L decimos que es la susceptibilidad de Lorentz y está relacionada con la susceptibilidad externa del sistema por la siguiente ecuación:

$$\chi^{es,i} = \frac{1}{\epsilon_h} \frac{\chi_L^i}{1 + \frac{8\pi}{3} \chi_L^i} \quad (3.17)$$

que se obtiene al proyectar la ec.(3.14) en la dirección longitudinal y tomar el promedio estadístico, teniendo en cuenta la definición que se dio para la susceptibilidad externa. Finalmente definiremos a la polarizabilidad renormalizada α^* como

$$n\alpha^* \equiv \chi_L^i(q \rightarrow 0, \omega); \quad (3.18)$$

sustituyendo en la ec.(3.9) llegamos a:

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_h}{\epsilon_M + 2\epsilon_h} = f\hat{\alpha}^*, \quad (3.19)$$

donde $\hat{\alpha}^* \equiv \alpha^*/a^3$ y $f = n\frac{4\pi}{3}a^3$ la fracción de llenado o fracción del volumen que ocupan las esferas. La ec.(3.19) es una expresión exacta y de la misma forma funcional que la expresión de Clausius-Mossotti o en la Teoría de Maxwell-Garnett (si α está dada por la ec.(3.3)) basada en una aproximación de campo efectivo, pero con la diferencia de que en nuestra expresión aparece una polarizabilidad renormalizada en la que se han tomado en cuenta las fluctuaciones dipolares microscópicas del sistema producidas por el campo externo.

² Ver apéndice A.

3.3 Representación Diagramática

Para el modelo de esferas duras propuesto en este capítulo la función de distribución^[21] $W(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ de N esferas es proporcional a la probabilidad de encontrar una configuración en la que la esfera 1 se localice en $(\vec{R}_1, \vec{R}_1 + d\vec{R}_1), \dots$ y la N -ésima esfera se localice en $(\vec{R}_N, \vec{R}_N + d\vec{R}_N)$ y está normalizada como:

$$\frac{1}{V^N} \int W(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N = 1,$$

en donde V es el volumen del sistema y $W(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ es simétrica dado que las esferas son indistinguibles. En el límite termodinámico la función de distribución de m partículas se define como:

$$\rho^{(m)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \equiv \frac{1}{V^{N-m}} \int W(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) d\vec{R}_{m+1} \dots d\vec{R}_N,$$

entonces el promedio de una función $F(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m)$ que depende de las posiciones de las m esferas está dado por:

$$\langle F(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \rangle = \frac{1}{V^m} \int F(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) \rho^{(m)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_m) d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_m.$$

Ahora representamos en forma de serie la sumatoria del inverso del operador de la ec.(3.14) como:

$$\begin{aligned} \sum_j \hat{V}_{ij}^{-1} &= \delta_{ij} + \alpha \sum_j \Delta \hat{T}_{ij} + \alpha^2 \sum_{j,k} \Delta \hat{T}_{ik} \cdot \Delta \hat{T}_{kj} \\ &+ \alpha^3 \sum_{j,k,l} \Delta \hat{T}_{ik} \cdot \Delta \hat{T}_{kl} \cdot \Delta \hat{T}_{lj} + \dots, \end{aligned} \quad (3.20)$$

y tomamos el promedio de *ensemble* suponiendo que la función de distribución de m partículas $\rho^{(m)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m)$ se puede aproximar de la forma siguiente:

$$\rho^{(m)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m) = \prod_{ij} \rho^{(2)}(\vec{R}_{ij}), \quad (3.21)$$

es decir, la función de distribución de m partículas será aproximadamente igual al producto de las funciones de distribución de dos partículas consecutivas (esta aproximación es válida a bajas densidades), por ejemplo:

$$\rho^{(3)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3) = \rho^{(2)}(\vec{R}_{12}) \rho^{(2)}(\vec{R}_{23}).$$

El efecto más importante en un compuesto de esferas es la interacción entre dipolos, cuando dos partículas correlacionan directamente a distancias muy pequeñas ($\vec{R}_{ij} \rightarrow 0$) el tensor dipolar (\vec{T}_{ij}) tiene un polo y otras interacciones resultan ser despreciables.

Tomemos la proyección longitudinal y el promedio estadístico de cada uno de los términos de la ec.(3.20), los cuales expresaremos mediante un lenguaje diagramático, para esto es necesario introducir las siguientes definiciones:

$$o \equiv 1 \quad (3.22a)$$

$$\text{---} \bullet \equiv \alpha \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_j \hat{q} \cdot \vec{T}_{ij} \cdot \hat{q} \rangle \quad (3.22b)$$

$$= n \alpha \lim_{q \rightarrow 0} \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(\vec{R}_{12}) d\vec{R}_2,$$

$$\text{---} \bullet \text{---} \bullet \equiv \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \vec{T}_{ik} \vec{T}_{kj} \cdot \hat{q} \rangle \quad j \neq i \quad (3.22c)$$

$$= n^2 \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \int \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \vec{T}_{23} \cdot \hat{q} \rho^{(3)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3) d\vec{R}_2 d\vec{R}_3$$

$$\text{---} \bullet \text{---} \bullet \equiv \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_j \hat{q} \cdot \vec{T}_{ij} \vec{T}_{ji} \cdot \hat{q} \rangle \quad i = j \quad (3.22d)$$

$$= n \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \vec{T}_{21} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(\vec{R}_{12}) d\vec{R}_2.$$

Cada diagrama representa un proceso diferente que contribuye a la polarización de una esfera dada por un círculo blanco. Por ejemplo, el diagrama correspondiente a la ecuación (3.22b) representa un proceso en el que E^0 polariza una esfera cualquiera (círculo negro) cuyo campo dipolar (línea) polariza en forma directa a la esfera en cuestión. La ecuación (3.22c) representa una interacción indirecta y la ecuación (3.22d) representa una autointeracción por medio de una segunda esfera cualquiera. Notemos que hay dos condiciones que siempre se cumplen, (i) no hay autointeracción directa ($\vec{T}_{jj} = 0$) y (ii) todos los pares sucesivos de tensores $\vec{T}_{pq} \vec{T}_{rs}$ en la ecuación (3.20) tienen $q = r$.

En general los diagramas tendrán r líneas y s círculos negros y uno blanco, estos diagramas se generan a partir del círculo blanco sin despegar el lápiz del papel (ya que $q = r$), además que un mismo círculo no se puede unir con una sola línea a menos que haya pasado por otro círculo (no hay autointeracción).

Como podemos observar en todos los diagramas tendremos α^r y n^s según sea el caso, donde $s \leq r$. De esta manera podemos clasificar las gráficas de acuerdo al número de líneas y círculos negros como:

$$F = \chi^{ss,l} = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^r G(r,s), \quad (3.23)$$

donde $G(r,s)$ es la suma sobre todas las posibles gráficas con r líneas y s círculos negros. Es decir, cada gráfica $G(r,s)$ tiene una polarizabilidad de orden r y una densidad de orden s , un factor $\alpha^r n^s$, el cual es un parámetro de expansión.

Proyectando en la dirección longitudinal, promediando la serie generada por el inverso de V_{ij} dado por la ec.(3.20) y usando la aproximación de la ec.(3.21) de la función de distribución, tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \sum_j (\tilde{V}^{-1})_{ij} \rangle &= 1 + \alpha \langle \sum_j (\tilde{T}_{ij} - \langle \tilde{T} \rangle)^l \rangle \\ &+ \alpha^2 \langle \sum_{j,k} (\tilde{T}_{ik} - \langle \tilde{T} \rangle)^l \cdot (\tilde{T}_{kj} - \langle \tilde{T} \rangle)^l \rangle + \dots \\ &= 1 + \alpha \left[\langle \tilde{T}^2 \rangle - \langle \tilde{T} \rangle^2 \right] \\ &+ \alpha^2 \left[\langle \tilde{T}^3 \rangle - 3 \langle \tilde{T} \rangle \langle \tilde{T}^2 \rangle + 3 \langle \tilde{T} \rangle^2 \langle \tilde{T} \rangle - \langle \tilde{T} \rangle^3 \right] \\ &+ \alpha^3 \left[\langle \tilde{T}^4 \rangle - 6 \langle \tilde{T} \rangle \langle \tilde{T}^3 \rangle + 6 \langle \tilde{T} \rangle^2 \langle \tilde{T}^2 \rangle - 6 \langle \tilde{T} \rangle^3 \langle \tilde{T} \rangle + \langle \tilde{T} \rangle^4 \right] + \dots \quad (3.24) \end{aligned}$$

que en el lenguaje diagramático ésta serie se puede demostrar que quedará representada por:

$$\begin{aligned} \langle \sum_j (\tilde{V}^{-1})_{ij} \rangle &= \sum_r \sum_s L(r,s) = \circ + \alpha^1 \text{[diagrama]} + \alpha^2 \left[\text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} \right] \\ &+ \alpha^3 \left[\text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} + \text{[diagrama]} \right] + \dots \end{aligned}$$

en donde se han etiquetado algunas líneas (para evitar ambigüedades) de los diagramas con las que se indica el orden con que ocurre la polarización sobre una misma esfera, además $L(r,s)$ es la suma de todos los posibles diagramas con s líneas y r círculos negros que se dibujan bajo las siguientes reglas:

- (i) las gráficas se deben dibujar sin despegar el lápiz del papel,

(ii) todas las posibles gráficas parten de un círculo blanco al cual se tiene que regresar por lo menos una vez y

(iii) sólo se pueden tener gráficas cerradas o bucles (loops), es decir, no se tienen líneas sueltas,

Este último inciso excluye las gráficas del tipo:



por lo tanto estos diagramas son irreducibles.

Para estimar la importancia relativa de los diferentes diagramas introducimos la fracción de llenado f y $\hat{\alpha} = \alpha/a^3$ cantidades adimensionales donde el radio de las esferas a se toma como una longitud natural, se puede observar que cada diagrama es proporcional a $\hat{\alpha}^r f^s$. Entonces para una polarizabilidad dada $\hat{\alpha}$ y densidades bajas tendremos aquellas gráficas con el menor número de círculos negros para un número de líneas dadas.

$s \backslash r$	1	2	3	4
1				
2				
3				

Tabla 3.1 Diagramas agrupados según su polarizabilidad y su fracción de llenado.

En la tabla (3.1) se han agrupado las gráficas en potencias de f y $\hat{\alpha}$, donde todas las gráficas que están en la misma columna tienen el mismo número de círculos negros y las que

están en la misma fila tienen el mismo número de líneas, en esta gráfica se encuentran todos los posibles diagramas de bajo orden.

Obtuvimos que la respuesta dieléctrica efectiva de un compuesto está dada por una ecuación analítica exacta que relaciona a las funciones dieléctricas de la matriz y la de las esferas con la respuesta microscópica promedio. Esta relación se puede desarrollar en una serie, en donde a cada término se le asocia un diagrama irreducible. En el siguiente capítulo aplicaremos estos resultados a sistemas compuestos por gelatina y esferas metálicas.

APLICACIONES Y RESULTADOS A BAJAS DENSIDADES

En este capítulo se calcula la respuesta dieléctrica efectiva de un compuesto. Para comparar nuestros resultados con los de otros trabajos realizados en nuestro grupo, suponemos que el modelo está formado por un matriz no dispersiva de gelatina con $\epsilon_h = 2.37$ y en la cual se encuentran distribuidas en forma aleatoria esferas metálicas idénticas con función dieléctrica de Drude. Los cálculos se harán en base a diferentes sumas de diagramas que previamente se han seleccionado, ya sea por su densidad o por su polarizabilidad.

El principal problema que se tiene en el cálculo de cada diagrama es que en general, se desconocen las funciones de distribución de las partículas involucradas, por ejemplo, para el caso de un fluido compuesto de esferas duras en equilibrio térmico se conoce la función de distribución de dos partículas pero la de tres partículas resulta ser muy complicada. Experimentalmente, la determinación de estas funciones también es complicada ya que la distribución estadística de las partículas depende de la preparación de la muestra.

Anteriormente obtuvimos la respuesta dieléctrica efectiva ϵ_M de un medio compuesto la cual está dada por la expresión:

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_h}{\epsilon_M + 2\epsilon_h} = f\hat{\alpha}^* = f\hat{\alpha}\xi, \quad (4.1)$$

con $\hat{\alpha}^*$ la polarizabilidad renormalizada y donde definimos

$$\xi \equiv \frac{\alpha^*}{\alpha} = \sum_r \sum_s L(r,s), \quad (4.2)$$

como la suma de todos los posibles diagramas con s líneas y r círculos negros, los cuales se dibujan bajo las tres reglas que se mencionaron en la sección 3.3.

Al escoger $\xi = 1$ o recobramos la conocida relación de Clausius-Mossotti (CM) o el equivalente en la Teoría de Maxwell-Garnett (TMG) cuando $\hat{\alpha} = (\epsilon_s - \epsilon_h)/(\epsilon_s + 2\epsilon_h)$, donde las contribuciones al campo efectivo generadas por las fluctuaciones dipolares son totalmente despreciadas¹. Primeramente incluiremos algunos de estos efectos extendiendo TMG a polarizabilidades mayores, por lo que necesitamos seleccionar los diagramas de acuerdo a un criterio que nos ayudará a interpretar los resultados y hacer más simples los cálculos.

4.1 Aproximación diagramática en la Teoría de Maxwell-Garnett

Sumemos todos los posibles diagramas conectados en forma simple y que al salir de un círculo blanco regresan a este en todas las formas posibles sin tomar en cuenta los diagramas conectados en forma múltiple, es decir, los diagramas que entre dos círculos tienen más de dos líneas

$$\xi \equiv \text{○} = \text{○} + \text{○} + \text{○} + \text{○} + \dots \quad (4.3)$$

Introduzcamos el concepto de polarizabilidad renormalizada^[4] con lo que tenemos que la ec.(4.1), para la función dieléctrica efectiva, es de la misma forma funcional que la relación de CM, sólo que la polarizabilidad es una polarizabilidad renormalizada dada por la ec.(4.2). De esta manera extendemos TMG a polarizabilidades de mayor orden e incorporamos algunos efectos provocados por las fluctuaciones dipolares. Sumemos los siguientes diagramas con los vértices renormalizados,

$$\text{⊙} = \text{○} + \text{○} + \text{○} + \text{○} + \dots \quad (4.4)$$

notemos que estos diagramas como los anteriores cumplen las reglas enunciadas en el capítulo anterior y además están conectados en forma simple. Definamos $\eta \equiv \text{⊙}$ como la suma de

¹ Como se vió en el Capítulo 2

todas las gráficas conectadas en forma simple y que al salir de un círculo blanco regresan a él en todas las formas posibles

$$\text{Diagrama 1} = \text{Diagrama 2} + \text{Diagrama 3} + \text{Diagrama 4} + \dots$$

por lo que podemos escribir a ξ como

$$\begin{aligned} \text{Diagrama 1} &= \text{Diagrama 2} + \text{Diagrama 3} + \text{Diagrama 4} + \dots \\ &= 1 + \eta + \eta^2 + \eta^3 + \dots = \frac{1}{1-\eta}, \end{aligned} \quad (4.4b)$$

también podemos escribir η en términos de ξ a través de la siguiente representación diagramática

$$\text{Diagrama 5} = \text{Diagrama 6} + \text{Diagrama 7} + \text{Diagrama 8} + \dots \quad (4.5)$$

considerando estas dos últimas ecuaciones y aproximando $\text{Diagrama 5} \simeq \text{Diagrama 6}$ resolvemos ξ dada por la siguiente ecuación cuadrática, que se obtiene de la ec.(4.4b)

$$\xi^2 \text{Diagrama 6} - \xi + 1 = 0, \quad (4.6)$$

donde $\text{Diagrama 6} = \xi \text{Diagrama 9}$ según se demostró en la Ref.5. Calculamos el diagrama Diagrama 9 dada la definición de la ec.(3.22d), por lo tanto,

$$\text{Diagrama 9} = \frac{1}{4} f_e \bar{a}^2, \quad (4.7)$$

donde

$$f_e \equiv 3f \int_0^{\infty} \frac{\rho^{(2)}(2a_0x)}{x^4} dx;$$

f_e decimos que es la fracción de llenado efectiva que depende de la función de distribución y la fracción de llenado. Por ejemplo, si la función de distribución es la de esferas duras dada por

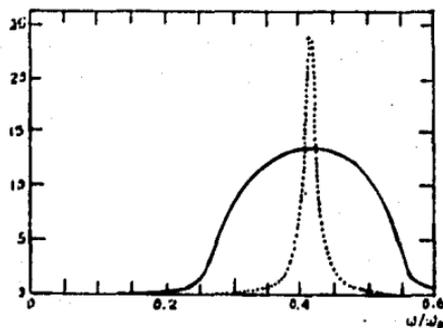


Figura 4.1 Se muestra $4\text{Im } \hat{\alpha}^*$ (línea continua) e $\text{Im } \hat{\alpha}$ (puntos) en función de ω/ω_p con $\omega_p\tau = 46$ y $f = 0.3$.

la ec.(A.5) del apéndice A, $f_s = f$. Finalmente resolviendo la ec.(4.6), que es una ecuación de segundo grado, la polarizabilidad renormalizada está dada por:

$$\frac{\hat{\alpha}^*}{2} = \frac{1 - \sqrt{1 - f_s \hat{\alpha}^2}}{f_s \hat{\alpha}}, \quad (4.8)$$

en donde se escogió el signo negativo de la raíz ² ya que al hacer un desarrollo en series a bajas fracciones de llenado se tiene que $\hat{\alpha}^* \rightarrow \hat{\alpha}$ y se recupera la expresión de Clausius-Mossotti de la cual partimos. Con esta aproximación hemos obtenido los resultados de la Ref.5 en donde se incluyeron las fluctuaciones dipolares.

En la figura 4.1 se muestran los resultados de la ec.(4.8) en la que se toman en cuenta las fluctuaciones dipolares. La línea continua representa la parte imaginaria multiplicada por un factor de 4 ($4\text{Im } \hat{\alpha}^*$) de la polarizabilidad renormalizada como función de ω/ω_p (ω_p es la frecuencia de plasma de las esferas de Drude), $\omega_p\tau = 46$ (τ es el tiempo de relajación) y una fracción de llenado $f = 0.3$. La línea punteada muestra la parte imaginaria de la polarizabilidad $\hat{\alpha}$ de la esfera aislada. Como se puede ver el pico de absorción de la polarizabilidad renormalizada es considerablemente más pequeño y más ancho en comparación de $\hat{\alpha}$.

² Ver la Ref.4.

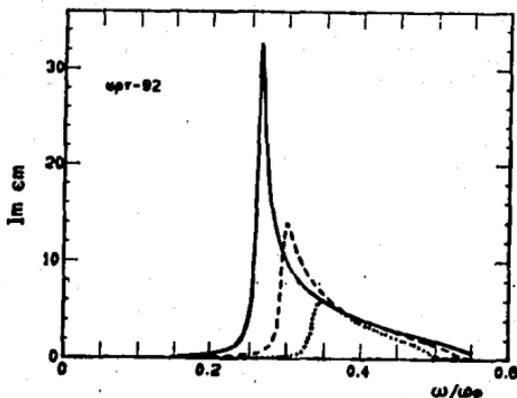


Figura 4.2 $Im \epsilon_M$ usando la polarización renormalizada y como función de ω/ω_p con $\omega_p \tau = 92$, $f = 0.3$ corresponde la línea continua, $f = 0.2$ la línea partida y para $f = 0.1$ la punteada.

En la figura 4.2 se muestra la parte imaginaria de ϵ_M en función de ω/ω_p usando el mismo modelo con $\omega_p \tau = 92$ y diferentes fracciones de llenado.

De las gráficas se ve que conforme aumentamos la fracción de llenado el pico de absorción es más asimétrico y hay un corrimiento al rojo (bajas frecuencias), además del efecto de ensanchamiento. En la aproximación de CM el ensanchamiento del pico de absorción sólo depende del tiempo de relajación, es decir, es independiente de la fracción de llenado; cuando $\tau \rightarrow \infty$ el pico de absorción se comporta como una función delta. Resultados experimentales^[26] muestran que en sistemas de matrices aislantes con pequeñas partículas metálicas hay un corrimiento al rojo, el cual depende de la fracción de llenado, y un ensanchamiento asimétrico del pico de absorción. Nótese que se han despreciado todos los diagramas en los que se tienen bajas densidades, por lo que este resultado resulta ser válido a densidades intermedias.

4.2 Aproximación a bajas densidades

En esta sección sumaremos todos los diagramas correspondientes a una aproximación a bajas densidades de la respuesta dieléctrica efectiva, es decir, sumamos todos los diagramas

con el menor número de círculos (dos) para un número de líneas dadas

$$\xi = \circ + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots \quad (4.9)$$

por las definiciones de las ecs.(3.22) tendremos entonces que

$$\begin{aligned} \xi &= 1 + \alpha^2 \left(\sum_j \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ji} \right)^l + \alpha^3 \left(\sum_j \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ji} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ij} \right)^l + \dots \\ &= 1 + N \left[\alpha^2 \langle \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ji} \rangle^l + \alpha^3 \langle \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ji} \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ij} \rangle^l + \dots \right], \end{aligned}$$

donde se puede demostrar que el tensor dipolar a la n-ésima potencia está dado por:

$$\bar{\mathbf{T}}_{ij}^n = \frac{(2^n - (-1)^n) \hat{R}_{ij} \hat{R}_{ij} + (-1)^n}{R^{3n}} \times \begin{cases} e^{-i\hat{q} \cdot \hat{R}_{ij}}, & \text{si } n \text{ es impar;} \\ 1, & \text{si } n \text{ es par.} \end{cases} \quad (4.10)$$

Para el caso en que las líneas de polarización son pares (n par) el producto de las exponenciales es igual a la unidad y para el caso impar (n impar) se reduce a tener un solo factor exponencial, entonces dividimos la suma en dos, en la de pares y la de impares, entonces:

$$\bar{\mathbf{T}}_{imp} = \bar{\mathbf{T}}^{(2n+1)} = \frac{(2^{(2n+1)} + 1) \hat{R} \hat{R} - \hat{\mathbf{i}}}{R^{3(2n+1)}} e^{-i\hat{q} \cdot \hat{R}},$$

$$\bar{\mathbf{T}}_{par} = \bar{\mathbf{T}}^{2n} = \frac{(2^{2n} - 1) \hat{R} \hat{R} - \hat{\mathbf{i}}}{R^{6n}},$$

con $n \geq 1$ entero. Proyectando en la dirección longitudinal y tomando el promedio estadístico tenemos para el caso impar:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\mathbf{T}}_{imp}^l \rangle &= \frac{\alpha^{(2n+1)}}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{(2^{(2n+1)} + 1) \cos^2 \theta - 1}{R^{3(2n+1)}} \\ &\quad \times e^{-i\hat{q} R \cos \theta} \rho^{(3)}(\mathbf{R}) R^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi, \end{aligned}$$

tomando la función de distribución de esferas duras, ec.(A.5), y las definiciones de las funciones esféricas de Bessel y los polinómios de Legendre del apéndice A llegamos:

$$\langle \bar{\mathbf{T}}_{imp}^l \rangle = \frac{-8\pi}{3V} \alpha^{(2n+1)} \left\{ (2^{(2n+1)} + 1) \int_{2a}^\infty \frac{j_2(qR)}{R^{(6n+1)}} dR - (2^{2n} - 1) \int_{2a}^\infty \frac{j_0(qR)}{R^{(6n+1)}} dR \right\},$$

finalmente tenemos

$$\langle \tilde{T}_{imp}^i \rangle = \frac{8\pi}{9V} \frac{(2^{2n} - 1)}{2n} \left(\frac{1}{(2a)^3} \right)^{2n} \alpha^{(2n+1)}, \quad (4.11)$$

(las integrales se resuelven en el apéndice B). Para el caso de los pares tenemos al proyectar en la dirección longitudinal y promediar que:

$$\langle \tilde{T}_{par}^i \rangle = \frac{\alpha^{2n}}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(2^{2n} - 1) \cos^2 \theta + 1}{R^{6n}} \rho^{(2)}(R) R^2 \sin \theta dR d\theta d\varphi.$$

Nuevamente sustituimos la función de distribución de esferas duras e integramos

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T}_{par}^i \rangle &= \frac{4\pi}{V} \frac{\alpha^{2n}}{V} (2^{2n} + 2) \int_{2a}^{\infty} \frac{dR}{R^{(6n-2)}} \\ &= \frac{8\pi}{9V} \frac{(2^{(2n-1)} + 1)}{2n-1} \left(\frac{1}{(2a)^3} \right)^{(2n-1)} \alpha^{2n}, \end{aligned}$$

la suma total de diagramas será

$$\begin{aligned} \xi &= 1 + \frac{8\pi N}{9V} \alpha \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n} - 1}{2n} \left(\frac{\alpha}{(2a)^3} \right)^{2n} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{(2n-1)} + 1}{2n-1} \left(\frac{\alpha}{(2a)^3} \right)^{2n-1} \right], \\ &= 1 + \frac{8\pi}{9} n\alpha \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left[\left(\frac{2\alpha}{(2a)^3} \right)^n - \left(\frac{-\alpha}{(2a)^3} \right)^n \right] \right\}, \end{aligned}$$

finalmente susutituyendo la fracción de llenado f y $\hat{\alpha}$ tenemos⁽²⁴⁾

$$\xi = 1 + \frac{2}{3} f \hat{\alpha} \ln \left(\frac{8 + \hat{\alpha}}{8 - 2\hat{\alpha}} \right). \quad (4.12)$$

Este mismo resultado lo obtenemos a partir del siguiente modelo. Supongamos que tenemos una esfera de referencia situada en \vec{R}_0 que interacciona con las otras N esferas, de modo que su polarización es:

$$\vec{p}_0 = \alpha \left[\vec{E}_0 + \sum_j^N \tilde{T}_{0j} \cdot \vec{p}_j \right], \quad (4.13)$$

pero cada una de las N esferas con polarizabilidad \tilde{p}_j solo interacciona con la esfera de referencia y no hay interacción entre ellas, es decir,

$$\tilde{p}_j = \alpha \left[\vec{E}_0 + \vec{T}_{j0} \cdot \tilde{p}_0 \right], \quad (4.14)$$

sustituyendo la polarización de la j -ésima esfera en la de la esfera de referencia y la de referencia en la j -ésima esfera y así sucesivamente llegamos a:

$$\begin{aligned} \tilde{p}_0 &= \alpha \vec{E}_0 \left[1 + \sum_j^N (\alpha \vec{T}_{0j}) \sum_{n=0}^{\infty} (\alpha \vec{T}_{0j})^n \right] \\ &= \alpha \vec{E}_0 \left[1 + \sum_j^N \alpha \vec{T}_{0j} \cdot (\mathbf{1} - \alpha \vec{T}_{0j})^{-1} \right]. \end{aligned}$$

Como podemos ver el tensor \vec{T}_{0j} dado por la ec.(3.11) lo podemos representar por una matriz de 3×3 al igual que el tensor unitario $\mathbf{1}$ cuyos elementos en la diagonal son iguales a la unidad y los que están fuera de ella son cero. Podemos ver que al sustituir el producto de matrices la ec. anterior queda como:

$$\tilde{p}_0 = \alpha \vec{E}_0 \left[1 + \sum_j^N \frac{\alpha/R_{0j}^3 (3\hat{R}_{0j}\hat{R}_{0j} - \mathbf{1}) + 2\alpha^2/R_{0j}^3 \mathbf{1}}{(1 + \alpha/R_{0j}^3)(1 - 2\alpha/R_{0j}^3)} \right], \quad (4.15)$$

tomemos el promedio estadístico como un tercio de la traza de la matriz resultante (esto lo podemos hacer ya que el medio lo hemos supuesto isotrópico), así que:

$$\langle \tilde{p} \rangle = \alpha E_0 \left[1 + 8\pi n \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2/R^6}{(1 + \alpha/R^3)(1 - 2\alpha/R^3)} \rho^{(2)}(R) R^2 dR \right],$$

tomamos la función de distribución de la ec.(A.5) del apéndice A, correspondiente a esferas duras y hacemos el siguiente cambio de variable donde $x = \alpha/R^3$ por lo que $R^2 dR = -\alpha/3x^2 dx$ entonces

$$\langle \tilde{p} \rangle = \alpha E_0 \left[1 + \frac{8\pi}{3} n \alpha \int_0^{\alpha/(2\alpha)^3} \frac{dx}{(1+x)(1-2x)} \right],$$

separando la integral en fracciones parciales e integrando finalmente llegamos al resultado siguiente:

$$\langle \bar{p} \rangle = \alpha E_0 \left[1 + \frac{8\pi}{3} n \alpha \ln \left(\frac{8 + \hat{\alpha}}{8 - 2\hat{\alpha}} \right) \right],$$

por lo tanto:

$$\xi = 1 + \frac{2}{3} f \hat{\alpha} \ln \left(\frac{8 + \hat{\alpha}}{8 - 2\hat{\alpha}} \right). \quad (4.16)$$

La suma de diagramas con el menor número de círculos (dos) para un número de líneas dadas corresponde a una expansión a bajas densidades ($1 \gg f$); si no sólo pedimos que f sea pequeña sino que $1 \gg f \hat{\alpha}$ llegamos al resultado encontrado por Felderhof, Ford y Cohen⁽¹¹⁾ (FFC) en donde al sustituir ξ en la ec.(4.1) y hacer un desarrollo en potencias de $f \hat{\alpha}$ encontramos:

$$\frac{\epsilon_M}{\epsilon_h} = 1 + 3f\hat{\alpha} + (f\hat{\alpha})^2 \left[3 + 2 \ln \left(\frac{8 + \hat{\alpha}}{8 - 2\hat{\alpha}} \right) \right].$$

El cálculo de FFC se basa en una expansión en cumulantes (cluster expansion) en el cual sólo se tomó la contribución de dos partículas lo cual coincide con el resultado del modelo propuesto y con la suma de diagramas.

Sin embargo, los cálculos numéricos dada la ec.(4.16) al sustituirla en la expresión para la respuesta dieléctrica efectiva de la ec.(4.1), encontramos que esta aproximación es válida para fracciones de llenado tales que $f < 1/\omega_p \tau$. Como se puede ver en la figura 4.3 la parte imaginaria de la respuesta dieléctrica efectiva toma valores negativos cuando la fracción de llenado es mayor que el inverso de $\omega_p \tau$, en la figura 4.3a se graficó $\text{Im} \epsilon_M$ en función de ω/ω_p para $\omega_p \tau = 46$ con $f = 0.0217 (< 1/46)$, en la figura 4.3b se graficó para $\omega_p \tau = 46$ y $f = 0.05$ talque $f > 1/46$ y la parte imaginaria de ϵ_M toma valores negativos. Para los demás incisos de esta figura graficamos para $\omega_p \tau = 92$ y $\omega_p \tau = 1000$ también para los casos en que f sea mayor y menor que $1/\omega_p \tau$.

Por lo tanto esta aproximación no es buena, ya que si tenemos que $\omega_p \tau \rightarrow \infty$ la fracción de llenado tendría que ser cero. Por esta razón es necesario hacer una corrección y encontrar una expresión que sea válida en un regimen de densidades bajas.

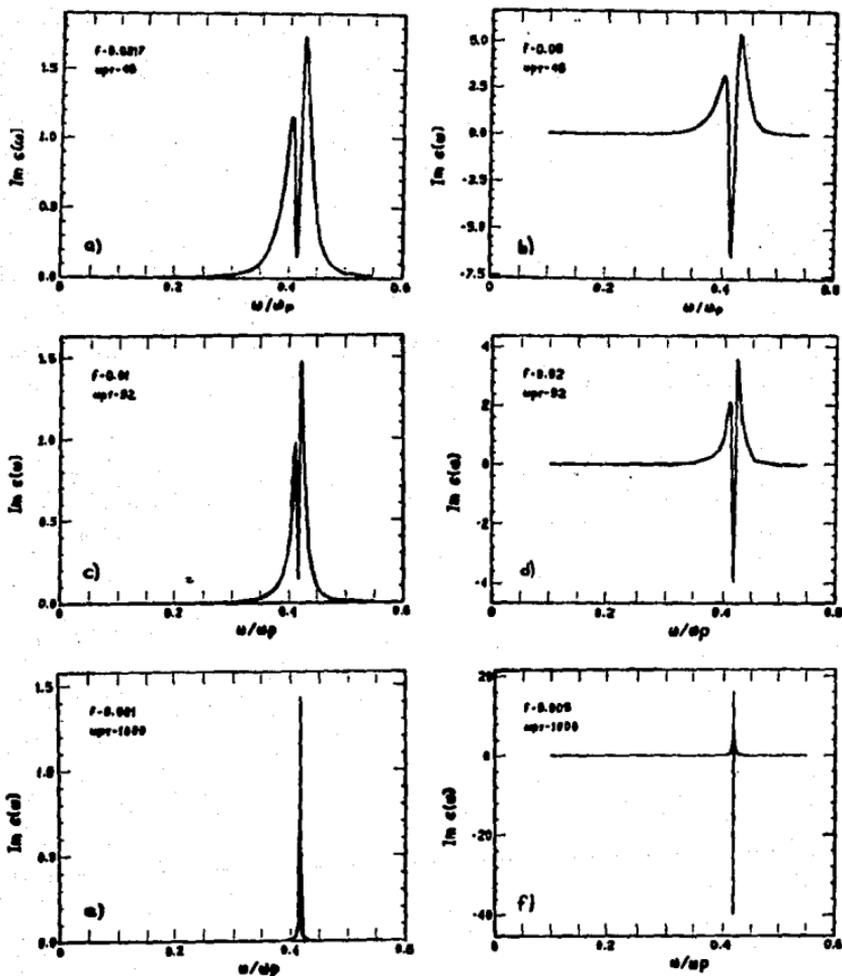


Figura 4.3 Se muestra $\text{Im } e_M$ en función de u/ω_p para a) $\omega_p \tau = 46$ y $f = 0.0217$, b) $\omega_p \tau = 46$ y $f = 0.05$, c) $\omega_p \tau = 92$ y $f = 0.01$, d) $\omega_p \tau = 92$ y $f = 0.02$, e) $\omega_p \tau = 1000$ y $f = 0.001$, f) $\omega_p \tau = 1000$ y $f = 0.005$.

4.3 Una Nueva Aproximación Diagramática

En la sección 4.1 vimos como podíamos extender los resultados incluyendo algunas fluctuaciones en la polarización, pero también nos gustaría hacer una extensión a mayores densidades, por lo que es necesario introducir nuevamente el concepto renormalización. Sumemos todos los diagramas posibles con uno o dos vértices renormalizados y con un número de líneas impares, en cada vértice renormalizado tenemos la posibilidad de estar en cualquier diagrama y regresar, es decir,

$$\xi = \bullet + \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \dots \quad (4.17)$$

donde el vértice renormalizado lo definimos como

$$\Delta \equiv \bullet = \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \dots$$

$$\Delta = 1 + \eta + \eta^2 + \eta^3 + \dots = \frac{1}{1 - \eta}, \quad (4.18)$$

donde cada diagrama en forma de cono es la suma de los diagramas con un solo vértice renormalizado y con número de líneas pares

$$\eta \equiv \text{diagrama 1} = \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \text{diagrama 4} + \dots \quad (4.19)$$

si hacemos la aproximación $\xi \simeq \Delta$ y $\text{diagrama 1} \simeq \text{diagrama 2}$ recobramos el resultado de la ec.(4.4b) para α^* , como se puede ver facilmente, ya que estamos incluyendo todos los diagramas conectados en forma simple, por lo que el resultado de la primera sección de este capítulo es un caso particular de esta nueva suma diagramática, ya que como estamos aumentando la densidad los efectos de la polarizabilidad tambien aumentan.

Definimos el siguiente tensor $\tilde{\Delta} \equiv \hat{q} \cdot \Delta \cdot \hat{q}$ que cumple con la propiedad $\tilde{\Delta} = \Delta \tilde{1}$ dado que el medio es isotrópico. Por lo tanto en lugar de proyectar en la dirección longitudinal y

promediar, sólo se necesita promediar la tercera parte de la traza (como se hizo en la sección anterior). De la ec.(4.15) tenemos

$$\begin{aligned} \eta &= \langle \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \rangle + \langle \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \rangle \\ &\quad + \langle \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \rangle + \dots \\ &= \langle \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} (\bar{1} + \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} + \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} + \dots) \rangle \\ &= \langle \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} (\bar{1} - \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T})^{-1} \rangle, \end{aligned} \quad (4.15b)$$

finalmente al tomar un tercio de la traza y promediar tenemos que:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{4\pi N}{V} \alpha^2 \Delta \int_0^\infty \frac{\rho^{(2)}(R)}{R^4(1 - \alpha^2 \Delta / R^6)} dR \\ &\quad + \frac{4\pi N}{V} \alpha^2 \int_0^\infty \frac{\rho^{(2)}(R)}{R^4(1 - \alpha^2 \Delta / R^6)(1 - 4\alpha^2 \Delta / R^6)} dR. \end{aligned} \quad (4.15c)$$

Sumemos los diagramas con número de líneas impar y con los dos vértices renormalizados de la ec.(4.17),

$$\begin{aligned} \xi &= \Delta + \langle \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \rangle \\ &\quad + \langle \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \rangle + \dots \\ &= \Delta + \langle \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} (\bar{1} + \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} + \dots) \rangle \\ &= \Delta + \langle \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta} (\bar{1} - \bar{T} \cdot \bar{\Delta} \cdot \bar{T} \cdot \bar{\Delta})^{-1} \rangle, \end{aligned}$$

donde $\langle \Delta \rangle = \Delta$, finalmente

$$\xi = \frac{8\pi N}{V} \alpha^3 \Delta^4 \int_0^\infty \frac{\rho^{(2)}(R)}{R^7(1 - \alpha^2 \Delta^2 / R^6)(1 - 4\alpha^2 \Delta^2 / R^6)} dR. \quad (4.20)$$

Sea $\rho^{(2)}(R)$ igual a la función de distribución de esferas duras dada por la ec.(A.5) del apéndice A, integrando llegamos a:

$$\xi = \Delta + \frac{1}{3} f \hat{\alpha} \Delta^2 \ln \left(\frac{64 - \hat{\alpha}^2 \Delta^2}{64 - 4\hat{\alpha}^2 \Delta^2} \right), \quad (4.21)$$

donde Δ es una solución autoconsistente de la ecuación siguiente:

$$\Delta = \left[1 - \frac{1}{3} f \hat{\alpha} \sqrt{\Delta} \ln \frac{(4 + \hat{\alpha} \sqrt{\Delta})(8 + \hat{\alpha} \sqrt{\Delta})}{(4 - \hat{\alpha} \sqrt{\Delta})(8 - \hat{\alpha} \sqrt{\Delta})} \right]^{-1} \quad (4.22)$$

Esta aproximación se puede considerar válida en un régimen de densidad intermedia, ya que las gráficas que hemos incluido en la ec.(4.13) tienen más círculos negros para un número de líneas dadas que todas las otras posibles gráficas.

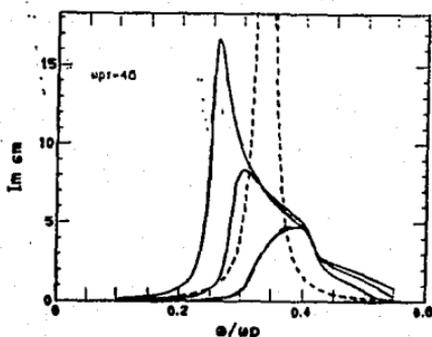


Figura 4.4 Se muestra $Im \epsilon_M$ en función de ω/ω_p , con $\omega_p \tau = 46$ y fracciones de llenado $f = 0.3, 0.2$ y 0.1 . Se nota un corrimiento al rojo, conforme f aumenta, y un ensanchamiento asimétrico del pico de absorción, respecto al de TMG (línea entrecortada).

En la figura 4.4 se muestra la parte imaginaria de la respuesta dieléctrica efectiva en función de ω/ω_p . Los resultados se obtuvieron aplicando la teoría a un sistema compuesto de esferas de Drude sumergidas en una matriz de gelatina ($\epsilon_h = 2.37$) y con $\omega_p \tau = 46$. Las gráficas muestran un corrimiento al rojo del pico de absorción conforme aumenta la fracción

de llenado. Además de este corrimiento, se observa un ensanchamiento asimétrico del pico de absorción. Este ensanchamiento se debe principalmente a que se tiene un continuo de modos ópticos excitados.

Los resultados de esta nueva aproximación se presentan en la sección siguiente, en la que hemos usado la representación espectral para comparar con los resultados que obtuvo Felderhof usando técnicas de simulación numérica y los que se obtuvieron usando la teoría α^* .

4.4 Representación Espectral

La respuesta dieléctrica efectiva de un compuesto de dos materiales diferentes se puede representar en forma analítica, en la llamada Representación de Bergman o Representación Espectral^[2]. Esta representación de ϵ_M se expresa en términos de una densidad espectral positiva la cual está caracterizada por la geometría del compuesto. La ventaja de esta representación, es que sólo depende de la fracción de llenado y de la razón entre las funciones dieléctricas de los materiales del compuesto. La densidad espectral de Bergman se puede estudiar basándose en la expresión de la función dieléctrica efectiva, como las que se encontraron en las secciones anteriores de este capítulo.

Haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell de la electrostática se encuentra^[2] que la función dieléctrica efectiva está representada por:

$$\epsilon_M = 1 - f \int_0^1 \frac{g(n)}{t-n} dn, \quad (4.23)$$

donde la variable t está definida por

$$t = \frac{1}{1 - \epsilon_p/\epsilon_h}, \quad (4.24)$$

ϵ_h es la constante dieléctrica de la matriz real, por lo que el parámetro t nos da una medida de las propiedades microscópicas del sistema y $g(n)$ es una densidad espectral positiva determinada por la geometría del medio. Tomando $t = u + is$ y el límite cuando $s \rightarrow 0$ podemos

encontrar la densidad espectral en términos de la función dieléctrica macroscópica de la forma siguiente:

$$\lim_{s \rightarrow 0} (\epsilon_M - 1) = -f \int_0^1 g(n) \left[P \left(\frac{1}{u-n} \right) - i\pi \delta(u-n) \right] dn,$$

donde P es la parte principal y δ la delta de Dirac. La parte imaginaria será entonces:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \text{Im} \epsilon_M = f \pi \int_0^1 g(n) \delta(u-n) dn,$$

por lo tanto tenemos

$$g(u) = \frac{1}{\pi f} \lim_{s \rightarrow 0} \text{Im} \epsilon_M. \quad (4.25)$$

Se puede demostrar que el momento cero de la función espectral es igual a la unidad y el primer momento es igual a $\frac{1}{3}(1-f)$. Estos momentos son las llamadas reglas de suma. Para cada uno de los resultados que obtuvimos comprobamos que se satisfacen dichas reglas, para el momento cero se obtuvo un error del 5% y para el primer momento del 2% que se deben principalmente al método de integración que utilizamos.

En la figura 4.5 se muestra la función espectral de una matriz de gelatina con esferas metálicas. Los cálculos se hicieron para diferentes fracciones de llenado y donde hemos utilizado las aproximaciones de la nueva suma diagramática (línea continua), la de la teoría α^* (línea entrecortada) y una simulación numérica hecha por Cichocki y Felderhof⁽²⁵⁾ (puntos). De estas gráficas podemos ver que los resultados obtenidos son válidos para toda u excepto cuando $u = 1/3$ ya que entonces $\hat{\alpha} \gg 1$. Sustituyendo en la ec.(3.3) para la polarización la ec.(4.20) tenemos que:

$$\hat{\alpha} = \frac{1}{1 - 3(u + is)},$$

donde $s \rightarrow 0$, por lo que si $u = 1/3$ entonces $\hat{\alpha} \rightarrow \infty$ y nuestros cálculos dejan de ser válidos.

Es difícil comparar con resultados experimentales, ya que en nuestro modelo se ha supuesto que las inclusiones son del mismo tamaño y están distribuidas aleatoriamente, lo cual

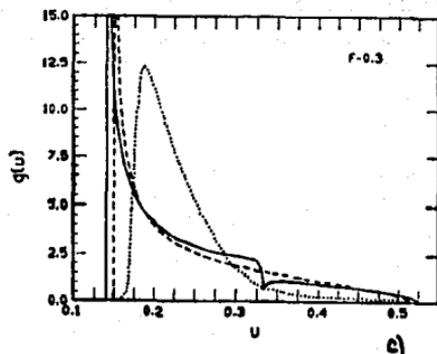
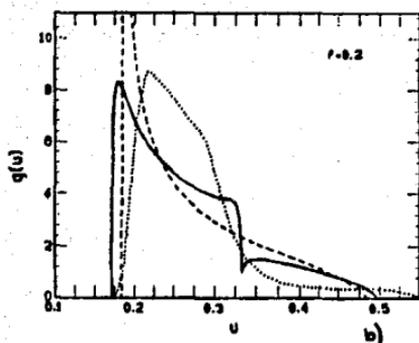
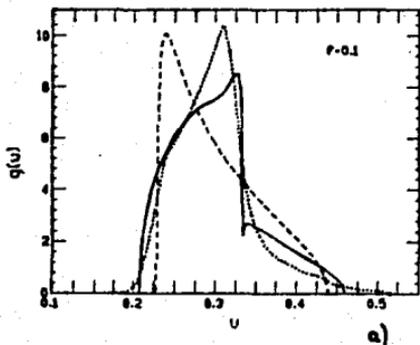


Figura 4.5 Se muestra la función espectral $g(u)$ en función de la variable u . La línea continua representa el resultado obtenido mediante la nueva aproximación diagramática, la línea entrecortada la de la teoría α^* y la línea punteada la simulación numérica, con fracciones de llenado de a) $f = 0.1$, b) $f = 0.2$ y c) $f = 0.3$.

no sucede ya que en las muestras las inclusiones no tienen el mismo tamaño y la distribución de estas no es totalmente aleatoria, además de que en un experimento los efectos producidos por las fronteras de la muestra serán importantes.

Comparando nuestros resultados con la simulación numérica (que la podemos tratar como un resultado "experimental") vemos que las funciones espectrales son bastante parecidas en su estructura para las fracciones de llenado $f = 0.1$ y $f = 0.2$, lo cual no sucede para el resultado obtenido mediante la teoría α^* . Para la nueva aproximación y la simulación numérica podemos ver que los picos tienen alturas similares, lo cual no sucede con los resultados α^* en ninguno de los casos. Cuando $f = 0.3$ la nueva aproximación es más parecida a la de α^* y estas dos difieren a la simulación numérica. Para esta última fracción de llenado los efectos entre tres partículas son importantes. En un trabajo hecho por el grupo (por publicarse) y en el que se han tomado en cuenta las funciones de correlación de tres partículas se nota que el pico de absorción tiene un corrimiento menor al rojo, similar a la simulación numérica. Estos resultados son importantes a densidades intermedias, para densidades bajas estos efectos son poco importantes.

En la figura 4.6 podemos ver que para la nueva aproximación y fracciones de llenado muy pequeñas, la función espectral está representada por un pico muy alto y angosto, parecida a una función δ (línea continua), esto concuerda con la predicción de TMG y difiere de los resultados obtenidos usando α^* (línea entrecortada). Cuando la fracción de llenado es muy pequeña existen pocos modos de excitación, lo que se refleja al tener un pico de absorción igual a una función δ localizada en $u = 1/3$. El pico de absorción de cada una de las esferas aisladas también se encuentra localizado en $u = 1/3$ y el ancho depende de la $\omega_p \tau$ dada.

La función δ nos demuestra la existencia de un sólo modo ópticamente activo asociado al sistema el cual es tomado como un todo, donde la carga se encuentra acumulada en la interfase entre la esfera y la matriz en la que se encuentra sumergida. Este modo también es llamado plasmón de superficie. En la teoría α^* , aún para fracciones de llenado muy pequeñas, el plasmón de superficie ópticamente activo tiene un ancho definido por una región tal que $\alpha^2(\omega) \geq 1/f_s$, por lo que la función espectral abarca una región continua y finita de frecuencias (ver la figura 4.6).

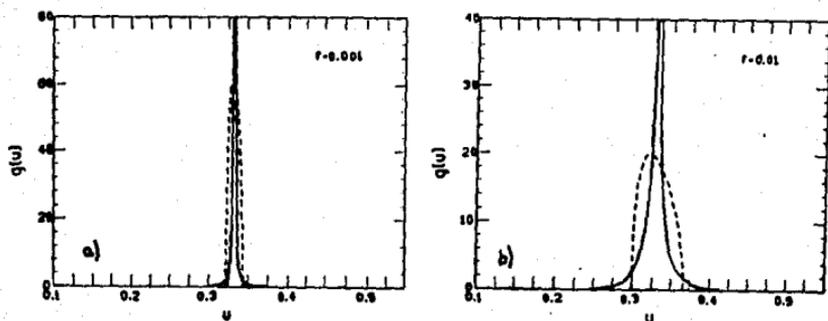


Figura 4.6 Se muestra la función espectral $g(u)$ en función de la variable u . La línea continua representa el resultado obtenido mediante la nueva aproximación diagramática y la línea entrecortada la de la teoría α^* , con fracciones de llenado a) $f = 0.001$ y b) $f = 0.01$.

Los resultados para ésta Nueva Aproximación Diagramática muestran que se obtuvo una mejor corrección a bajas densidades ya que cuando la fracción de llenado es muy pequeña se asemeja a los resultados usando TMG (el cual es nuestro punto de partida) y para densidades mayores la estructura de las gráficas es similar a los resultados de la simulación numérica.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se desarrolló un nuevo formalismo para calcular la respuesta dieléctrica efectiva ϵ_M de un sistema compuesto de esferas metálicas idénticas totalmente sumergidas dentro de una matriz aislante homogénea. Nuestros cálculos son independientes de la forma de la muestra y están en función de la respuesta al campo externo aplicado. Además están hechos dentro de una aproximación dipolar cuasiestática, usando teorías de medio efectivo. Se supuso que la polarización de cada una de las esferas es proporcional a la suma del campo externo y las fluctuaciones producidas por la interacción entre los dipolos (ver la ec.(3.13)).

Se encuentra una relación analítica exacta, entre ϵ_M , ϵ_h y la respuesta al campo externo, la cual es de la misma forma funcional que la relación de Clausius-Mossotti en la TMG, sólo que se tiene una polarizabilidad $\hat{\alpha}^*$ en lugar de la polarizabilidad $\hat{\alpha}$ de cada una de las esferas (ver la ec.(3.19)). Dado que TMG es una teoría de campo medio, ésta no toma en cuenta los efectos de las fluctuaciones dipolares, los cuales se ven incluidos en la polarizabilidad α^* que además incluye efectos producidos por cambios en la densidad. Se obtiene que la polarizabilidad α^* es función de la polarizabilidad de la esfera aislada, la fracción de llenado y la función de distribución.

La función de distribución de m partículas se aproxima por el producto de funciones de correlación de 2 partículas consecutivas, por lo que la respuesta dieléctrica efectiva es válida para bajas fracciones de llenado.

La polarizabilidad α^* se expresó como una suma infinita de términos que dependen de la función de distribución de m partículas. A cada uno de los términos de la serie se le asoció un diagrama específico. Dada la aproximación de la función de distribución se obtuvo una clase de diagramas irreducibles y que se pueden dibujar siguiendo las reglas de la sección 3.3. La ventaja de esta representación, es que hace más fáciles los cálculos y la interpretación de cada aproximación. Cada uno de los diagramas se caracteriza por una densidad y una polarizabilidad dadas, por lo que se pueden clasificar fácilmente como en la tabla 3.1.

Escogiendo una clase apropiada de diagramas y calculando la suma correspondiente, obtuvimos algunas aproximaciones de ϵ_M . De manera que se concluyó que los diagramas que contienen bucles (loops) son los responsables de introducir algunos de los efectos de las fluctuaciones dipolares. Sumando los diagramas conectados en forma simple obtenemos una relación del tipo CM, pero con una polarizabilidad α^* , la cual tiene solución analítica para bajas fracciones de llenado; esta polarizabilidad α^* obedece una ecuación algebraica de segundo orden cuya solución está dada en términos de la polarizabilidad α y f_c que depende de la función de distribución de dos partículas. De esta manera recobramos algunos resultados de la Ref.4, en la que se incluyen algunos efectos de las fluctuaciones dipolares.

Se hizo también una expansión a bajas densidades en la cual se sumaron todos los diagramas con el menor número de círculos para un número de líneas dadas. Si no sólo hacemos una expansión a bajas densidades, si no que también hacemos una expansión de $1 \gg f\hat{a}$ recobramos los resultados obtenidos por Felderhof et al.^[11]. Esta aproximación presenta problemas, ya que los resultados que se obtuvieron aquí son válidos para $f \leq 1/\omega_p\tau$, como se observa en las gráficas de la figura 4.3.

La contribución principal de este trabajo es la llamada Nueva Suma Diagramática, la cual es válida para fracciones de llenado dentro de un régimen intermedio. Se hizo la suma de la nueva clase de diagramas irreducibles y se obtiene una nueva aproximación para la α^* .

La teoría se aplicó a un sistema de esferas de Drude sumergidas en gelatina en donde se analizó la posición y la estructura del pico de absorción de $Im\epsilon_M$. Los cálculos fueron hechos usando la función de distribución para esferas duras (Hole Correction). Se encontró que hay un corrimiento al rojo del pico de absorción cuando aumenta f , además de un ensanchamiento asimétrico del mismo respecto al predicho por TMG, estos resultados concuerdan con algunos resultados experimentales^[26].

Dado que hasta el momento los mejores experimentos para comparar nuestros resultados son los hechos por simulación numérica, en la representación espectral, vemos que para las fracciones de llenado $f = 0.1$ y $f = 0.2$ las dos gráficas son bastante parecidas, sucediendo lo contrario con los resultados de α^* . La estructura y la altura de los picos de nuestros resultados

y la simulación numérica son muy similares, tomando en cuenta que los resultados obtenidos mediante la simulación numérica se pueden considerar como resultados experimentales, entonces la nueva suma diagramática es una mejor aproximación de la respuesta dieléctrica efectiva que la que se obtuvo con la teoría α^* , para estas fracciones de llenado. La única restricción que se tiene para la nueva aproximación, es que los resultados son válidos para toda $u(\omega)$ excepto cuando $u = 1/3$ ($\omega = 0.417$) ya que la $\alpha \rightarrow \infty$. Para fracciones de llenado más grandes, por ejemplo, ver cuando $f = 0.3$ en la figura 4.5, nuestros resultados dejan de parecerse a la simulación numérica y son similares a los que se obtuvieron con la teoría α^* . Esto se debe a que en estas dos aproximaciones no estamos tomando en cuenta los efectos entre tres o más partículas.

Por otra parte, cuando las fracciones de llenado son muy pequeñas, la estructura tanto de la función espectral y la parte imaginaria de la respuesta dieléctrica efectiva tienden a ser un pico muy delgado y alto, es decir, tiende a ser una función δ , como lo predice TMG (ver la figura 4.6). Cuando usamos la teoría α^* esto no sucede, ya que el pico de absorción tiene un ancho dado para cualquier densidad dada.

En resumen podemos decir que la Nueva Suma Diagramática es una mejor aproximación para bajas densidades hasta un régimen intermedio, que la que se obtuvo usando la polarizabilidad α^* , como se puede apreciar claramente en las gráficas del capítulo anterior.

Una de las principales aproximaciones que se hicieron es la de la función de distribución de m partículas, la cual nos limita a fracciones de llenado pequeñas. Uno de los pasos a seguir, es el de introducir la correlación directa entre 3 partículas, con lo que se podrían incluir otros efectos de las fluctuaciones dipolares, además de los que se han obtenido, y así aumentar la región de validez de los resultados respecto a la fracción de llenado. Primeramente se está introduciendo esta nueva función de distribución a la teoría α^* y de la cual se tienen algunos resultados, como el que el corrimiento al rojo es menor lo cual concuerda con los resultados de la simulación numérica cuando $f = 0.3$, además para fracciones de llenado menores esta corrección deja de ser importante. Posteriormente se hará la representación diagramática para los nuevos resultados y veremos si se pueden extender haciendo nuevas aproximaciones.

APENDICE A

En este apéndice se calcula el valor promedio del tensor dipolar dado por la siguiente expresión:

$$\bar{T}_{ij} = \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \quad (A.1)$$

con $r = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$, proyectando en la dirección longitudinal (\hat{q}) y tomando el promedio estadístico del tensor dipolar tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \bar{T} \rangle &= \frac{1}{V} \int \hat{q} \cdot \bar{T}_{12}(r) \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(r) d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{V} \int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{3r^2 \cos^2 \theta - r^2}{r^5} \rho^{(2)}(r) e^{iqr \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{2\pi}{V} \int_0^r \int_0^\pi \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r} \rho^{(2)}(r) e^{iqr \cos \theta} \sin \theta dr d\theta \end{aligned} \quad (A.2)$$

haciendo el siguiente cambio de variable $\mu = \cos \theta$ y completando el polinomio de Legendre de orden dos $P_2(\mu)$

$$\begin{aligned} \langle \bar{T} \rangle &= \frac{2\pi}{V} \int_0^r \int_{-1}^1 \frac{3\mu^2 - 1}{r} \rho^{(2)}(r) e^{iqr\mu} d\mu dr \\ &= \frac{4\pi}{V} \int_0^r \int_{-1}^1 P_2(\mu) e^{iqr\mu} \frac{\rho^{(2)}(r)}{r} d\mu dr \\ &= \frac{-8\pi}{V} \int_0^r \frac{j_2(qr) \rho^{(2)}(r)}{r} dr \end{aligned} \quad (A.2)$$

donde $j_2(qr)$ es la función esférica de Bessel de orden dos que en general la podemos escribir como^[23]:

$$\begin{aligned} j^n(z) &= \frac{1}{2i^n} \int_{-1}^1 e^{iz\mu} P_n(\mu) d\mu \\ &= (-1)^n z^n \left(\frac{d}{dz} \right)^n \left(\frac{\sin z}{z} \right) \end{aligned} \quad (A.3)$$

donde $P_n(\mu)$ es el polinomio de Legendre de orden n .

Haciendo el siguiente cambio $z = qr$ y sustituyendo la función de Bessel correspondiente en (A.2) obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \bar{T} \rangle &= \frac{8\pi}{V} \int_0^{\infty} \frac{d}{dz} \left(\frac{j_1(z)}{z} \right) \rho^{(2)}(r) dz \\ &= \frac{8\pi}{V} \int_0^{\infty} \rho^{(2)}(r) d \left(\frac{j_1(z)}{z} \right) \end{aligned} \quad (A.4)$$

suponiendo que las esferas están distribuidas mediante una función de distribución espacialmente homogénea, isotrópica e independiente del campo externo aplicado. Además las esferas no se traslapan por lo que la función de distribución se hace cero cuando la distancia entre las esferas es menor que el diámetro ($2a$) y está normalizada a la unidad cuando la distancia entre las esferas es infinita,

$$\rho^{(2)}(r) = \begin{cases} 0, & \text{si } 0 < r < 2a; \\ 1, & \text{si } r \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (A.5)$$

Integrando por partes la ec.(A.4) tendremos:

$$\begin{aligned} \langle \bar{T} \rangle &= \frac{8\pi}{V} \int_{2a}^{\infty} \rho^{(2)}(r) d \left(\frac{j_1(z)}{z} \right) \\ &= \frac{8\pi}{V} \left[\rho^{(2)}(r) \frac{j_1(z)}{z} \right]_{2a}^{\infty} - \int_{2a}^{\infty} \frac{j_1(z)}{z} \left(\frac{d\rho^{(2)}(r)}{dr} dr \right) \\ &= \frac{-8\pi}{V} \int_{2a}^{\infty} \frac{j_1(z)}{z} d(\rho^{(2)}(r)) \end{aligned} \quad (A.6)$$

el primer término de la integral por partes se anula. Finalmente tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$ ($z \rightarrow 0$) tenemos³:

$$\langle \bar{T} \rangle = \frac{-8\pi}{3} \frac{1}{V} \quad (A.7)$$

donde hemos considerado que la función de distribución es de la forma de la ec.(A.5) y

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{j_1(z)}{z} = \frac{1}{3}.$$

³ Ver, por ejemplo, la Ref.22.

APENDICE B

En este apéndice resolvemos las integrales que se utilizaron en la sección 4.2, en donde encontramos el resultado de la aproximación a bajas densidades. Sustituimos la función de distribución de esferas duras del apéndice A, en las integral del tensor de interacción dipolar impar a la n -ésima potencia:

$$I_0 \equiv \int_{2a}^{\infty} \frac{j_0(qR)}{R^{(2n+1)}} dR \quad \text{y} \quad I_2 \equiv \int_{2a}^{\infty} \frac{j_2(qR)}{R^{(2n+1)}} dR \quad (\text{B.1})$$

la función de Bessel de orden n está dada por

$$j_n(x) = x^n \left(\frac{-1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n j_0(x) \quad \text{donde} \quad j_0(x) = \frac{\text{sen } x}{x}$$

por lo que la función esférica de Bessel de orden dos se puede escribir en términos de $j_0(x)$ como:

$$j_2(x) = \frac{-3}{x} \frac{d}{dx} j_0(x) - j_0(x)$$

entonces las ecs.(B.1) quedarán como:

$$I_0 = \int_{2a}^{\infty} \frac{\text{sen}(qR)}{qR} \frac{q^{2n}}{(qR)^{(2n+1)}} d(qR) = q^{2n} \int_{2a}^{\infty} \frac{\text{sen } x}{x^{2n}} dx$$

donde $x = qR$ y $m = n + 1$, integrando tenemos^[24]

$$I_0 = q^{2n} \frac{(-1)^{m+1}}{(2m-1)! x} \left[\sum_{k=0}^{m-2} \frac{(-1)^k (2k+1)!}{x^{2k+1}} \cos x + \sum_{k=0}^{m-1} \frac{(-1)^{k+1} (2k)!}{x^{2k}} \text{sen } x \right] \Bigg|_{2qa}^{\infty} \\ + \frac{(-1)^{m+1}}{(2m-1)!} c_1(x) \Bigg|_{2qa}^{\infty}$$

evaluando la integral y tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$ los únicos términos que nos quedan son:

$$\lim_{q \rightarrow 0} q^{2n} \int_{2qa}^{\infty} \frac{\text{sen } x}{x^{2n}} = \frac{1}{(2a)^{2n}} \left[\frac{1}{(2n+1)(2n)} + \frac{1}{(2n+1)} \right]$$

por lo tanto

$$I_0(q \rightarrow 0) = \frac{1}{2n(2a)^{2n}}. \quad (B.2)$$

De igual forma hacemos la integral que contiene a la función de Bessel de orden dos, usamos la expresión para esta función en términos de la función de Bessel de orden cero y el mismo cambio de variable, entonces:

$$\begin{aligned} I_2 &= q^{2n} \int_{2qa}^{\infty} \frac{j_2(x)}{x^{2(n+1)}} dx = -3q^{2n} \int_{2qa}^{\infty} \frac{1}{x^{2(n+1)}} \frac{dj_0(x)}{dx} dx - q^{2n} \int_{2qa}^{\infty} \frac{j_0(x)}{x^{2(n+1)}} dx \\ &= 3q^{2n} \left[\frac{j_0(2qa)}{(2qa)^{2(n+1)}} - 2(n+1) \int_{2qa}^{\infty} \frac{j_0(x)}{x^{2(n+3)}} dx \right] - I_0 \end{aligned}$$

esta última integral queda como

$$\begin{aligned} \int_{2qa}^{\infty} \frac{j_0(x)}{x^{2(n+3)}} dx &= \frac{1}{(2n+3)(2qa)^{2(n+3)}} \frac{\text{sen}(2qa)}{\text{sen}(2qa)} + \frac{1}{(2n+3)(2n+2)(2qa)^{2(n+2)}} \frac{\text{cos}(2qa)}{\text{cos}(2qa)} \\ &\quad - \frac{1}{(2n+3)(2n+2)} I_0 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} I_2 &= 3q^{2n} \left[\frac{\text{sen}(2qa)}{(2qa)^{2(n+3)}} - \frac{(2n+2)}{(2n+3)} \frac{\text{sen}(2qa)}{(2qa)^{2(n+3)}} - \frac{1}{(2n+3)} \frac{\text{cos}(2qa)}{(2qa)^{2(n+2)}} \right] \\ &\quad + \frac{3}{(2n+3)} I_0 - I_0 \end{aligned}$$

finalmente tomamos el límite cuando $q \rightarrow 0$

$$\lim_{q \rightarrow 0} I_2 = \frac{3}{(2n+3)} \left[\frac{1}{3(2qa)^{2n}} \right] - \frac{2n}{(2n+3)} I_0(q \rightarrow 0)$$

sustituyendo el valor de $I_0(q \rightarrow 0)$ en la ec.(B.2) finalmente llegamos a

$$I_2(q \rightarrow 0) = \frac{1}{(2n+3)(2a)^{2n}} - \frac{2n}{(2n+3)} \frac{1}{(2n)(2a)^{2n}} = 0. \quad (B.3)$$

REFERENCIAS

- [1] A.J. Sievers, *Solar Energy Conversion: Topic in Applied Physics* vol. 31, ed. by Seraphin Springer, Berlin (1979).
- [2] D. Stroud, G.W. Milton and B.R. De, *Phys. Rev. B* **34**, 5145 (1986).
- [3] J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, 385 (1904).
- [4] R.G. Barrera, G. Monsiváis and W.L. Mochán, *Phys. Rev. B* **38**, 5371 (1988).
- [5] R.G. Barrera et al. *Phys. Rev. B* **39**, 9998 (1989).
- [6] B.U. Felderhof and R.B. Jones, *Phys. B* **62**, 231 (1986).
- [7] D. Stroud and F.P. Pan, *Phys. Rev. B* **17**, 1602 (1978).
- [8] W.L. Mochán and R.G. Barrera, *Phys. Rev. B* **32**, 4984 (1985).
- [9] R.G. Barrera et al. *Phys. Rev. B* **39**, 3522 (1989).
- [10] R.G. Barrera et al. *Phys. Rev. B*, abril (1990).
- [11] B.U. Felderhof, G.W. Ford and E.G.D. Cohen *J. Stat. Phys.* **28**, 649 (1982).
- [12] Por publicarse, R.G. Barrera, J. Giraldo and W.L. Mochán.
- [13] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization* vol.1, Elsevier (1973).
- [14] R. Landauer, *AIP Conf. Proc.* **40**, 2 (1978).
- [15] Ver, por ejemplo, F. Hynne, *Am. J. Physics* **51** (9), 837 (1983).
- [16] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. Wiley (1975).

- [17] R.P. Feynman, R.B. Leighton y M. Sands, *Feynman Física* vols. I y II, Fondo Educativo Interamericano (1972).
- [18] J.R. Reitz, F.J. Milford y R.W. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética* Addison-Wesley Iberoamericana (1986).
- [19] Ver, por ejemplo, F. García-Moliner and F. Flores, *Introduction to the Theory of Solid Surfaces* Cambridge University Press, London (1979), Chap.1.
- [20] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* Academic Press (1972).
- [21] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* Harper and Row, New York (1976), Chap.13.
- [22] R.G. Barrera and P.A. Mello, *Am. J. Physics* **50** (2), 165 (1982).
- [23] Morse and Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* Mc Graw-Hill (1953).
- [24] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Table of Integrals Series and Products* Academic Press.
- [25] B. Cichocki and B.U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **90** (9), 4960 (1989).
- [26] U. Kreibitz, A. Althoff and H. Pressmann, *Surf. Sci.* **106** 308 (1981); U. Kreibitz *Z. Phys.* **B 31**, 39 (1978).