

27
2ej

Universidad Nacional Autónoma de México



Facultad de Ciencias

CORRELACION DE TRES Y CUATRO PARTICULAS EN LAS PROPIEDADES OPTICAS DE MEDIOS COMPUESTOS

Tesis Profesional que para obtener el título de
Físico
presenta
Carlos Ignacio Mendoza Ruiz

México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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

INTRODUCCION	1
1 ELECTRODINAMICA DE MEDIOS MATERIALES	4
Ecuaciones de Maxwell microscópicas	4
Ecuaciones de Maxwell macroscópicas	5
Propiedades del medio	10
Interacción de la luz con el medio	13
Función dieléctrica y polarizabilidad molecular;	
El campo local	15
Ecuación de Clausius-Mossotti	18
2 LA FUNCION DIELECTRICA EFECTIVA	20
Medios compuestos	21
Teorías de medio efectivo	22
3 MEDIOS GRANULARES	24
Formulación del problema	24
Representación espectral	24
Formalismo	28
Teoría de campo medio	31
Simulaciones numéricas	33
4 FLUCTUACIONES EN EL CAMPO LOCAL	36
Enfoque diagramático	37
Sumas diagramáticas	44
<i>Aproximación de campo medio</i>	44
<i>Diagramas para baja densidad</i>	45
<i>Teoría del vértice renormalizado (TVR)</i>	46
<i>Diagramas de anillos</i>	48

5	CORRELACION DE TRES Y CUATRO PARTICULAS	51
	Teoría de la polarizabilidad renormalizada (TPR)	51
	Correlación de tres partículas	53
	<i>Aproximación de superposición de Kirkwood</i>	56
	Comparación entre la teoría de la polarizabilidad renormalizada y la teoría de Kirkwood e Yvon	60
	Correlación de cuatro partículas	64
6	CONCLUSIONES	74
	APENDICE	77
	REFERENCIAS	88

INTRODUCCION

El estudio de los medios compuestos tiene una gran importancia debido a las enormes perspectivas de aplicación tecnológica que poseen. En especial el estudio de las propiedades ópticas de estos materiales atrae la atención de muchos investigadores tanto en el ámbito teórico como en el experimental ya que se ha encontrado que son útiles en la fabricación de absorbedores solares selectivos con gran absorción de energía solar y una baja emisividad térmica en una región específica del espectro electromagnético. El interés por las propiedades ópticas de medios compuestos no se restringe a la física o la ingeniería ya que en muchas otras disciplinas como la geología, astronomía, biología y medicina se investigan sus posibles aplicaciones^[1].

Las propiedades ópticas de un medio compuesto se pueden determinar a través de su función dieléctrica efectiva que depende de las funciones dieléctricas de las componentes así como de la microestructura del material. Si deseamos calcular de forma exacta la respuesta dieléctrica del sistema es necesario conocer un conjunto infinito de funciones de correlación que caracterizan de forma estadística su microestructura. En la práctica estas funciones de correlación no se pueden conocer, excepto en muy pocos casos. Esto ocasiona que la función dieléctrica efectiva sólo se pueda calcular de forma aproximada, aún para los sistemas más simples.

Un tipo muy interesante de medio compuesto es el que consiste de esferas metálicas sumergidas en un medio aislante. El estudio de las propiedades ópticas de un sistema como éste es un problema muy viejo^[2] y aunque se han logrado grandes avances^[3-5], no se ha alcanzado una solución definitiva a este problema.

En este trabajo presentamos algunas de las soluciones que se han dado al problema de calcular la función dieléctrica efectiva de un sistema de esferas idénticas sumergidas aleatoriamente en un medio aislante homogéneo. Una de las primeras soluciones dada a este problema fue obtenida por Maxwell Garnett^[2] en 1904. En esta teoría se supone que ante la presencia de un campo eléctrico externo de longitud de onda larga, (i) el campo local en cada inclusión es uniforme, de tal manera que sólo se induce momento dipolar en las esferas, y (ii) que el momento dipolar es el mismo en todas las esferas. Esta última suposición desprecia por completo las fluctuaciones al campo local debidas al desorden espacial de las esferas. Se han diseñado procedimientos para tratar de remover esta última suposición^[3]. Uno de estos intentos^[4,5] se basa en un formalismo diagramático, el cual es válido únicamente en el régimen de bajas densidades debido a la aproximación de factorizar las funciones de correlación de m -partículas de las esferas como un producto antisimétrico de funciones de correlación de dos partículas. Mediante este formalismo se han obtenido excelentes resultados en la región de bajas densidades, sin embargo, cuando la densidad de esferas aumenta, esta aproximación deja de ser válida y resulta necesario proponer algún otro tipo de aproximación para las funciones de correlación de m -partículas si queremos encontrar una solución satisfactoria a altas densidades. Uno de los principales objetivos de este trabajo consiste en explorar la importancia que tiene una correcta determinación de la correlación de tres partículas y diseñar un procedimiento mediante el cual incorporar la función de correlación de cuatro partículas en el cálculo de la función dieléctrica efectiva para este sistema de esferas.

El trabajo está organizado de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se da una introducción a las propiedades electrodinámicas de los medios materiales, que será de utilidad para el resto del trabajo. En el capítulo 2 describimos lo que es una teoría de medio efectivo y mencionamos una clasificación de los medios compuestos de acuerdo a su topología. En el capítulo 3

nos enfocamos directamente al sistema de esferas sumergidas en un medio aislante y presentamos como primera solución la teoría de Maxwell Garnett. Los resultados se representan en términos de una función espectral y se comparan con simulaciones numéricas. En el capítulo 4 se desarrolla un enfoque diagramático que nos permitirá obtener distintas soluciones al problema. El capítulo 5 está dedicado a estudiar la influencia de la correlación de tres y cuatro partículas y finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones.

ELECTRODINAMICA DE MEDIOS MATERIALES.

En este capítulo se discuten algunas de las propiedades ópticas y dieléctricas de los medios materiales. Estas propiedades ofrecen valiosa información acerca de sus propiedades físicas así como de la estructura de la materia.

Las propiedades ópticas que usualmente se miden en un experimento son la reflectancia o la transmitancia del medio como función de la frecuencia del haz incidente; la propiedad más directamente relacionada con la estructura electrónica de un sólido es su función dieléctrica. Para poder relacionar estas medidas experimentales con las propiedades electrónicas del material necesitamos entender, primeramente, la solución de las ecuaciones de Maxwell dentro del medio así como la naturaleza de la interacción entre los campos electromagnéticos y la materia. Esto último se concretiza en el concepto de función dieléctrica y en su deducción a partir de las ecuaciones que describen la dinámica microscópica del sistema.

Ecuaciones de Maxwell Microscópicas.

Las ecs. de Maxwell microscópicas describen la dinámica del campo electromagnético en todos los puntos del espacio antes de tomar promedio alguno sobre escalas de longitud de orden macroscópico y son las siguientes:

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = 4\pi(\rho^{ext} + \rho_{micro}) \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{e} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{b} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{4}{c} \Pi (\mathbf{j}^{ext} + \mathbf{j}_{micro}), \quad (1.4)$$

donde $\mathbf{e}=\mathbf{e}(r,t)$ y $\mathbf{b}=\mathbf{b}(r,t)$ son los campos eléctrico y magnético microscópicos y ρ_{micro} y \mathbf{j}_{micro} son las densidades de carga y de corriente del material tomadas a nivel microscópico y ρ^{ext} y \mathbf{j}^{ext} son las densidades de carga y corriente externas al material, respectivamente. Estas ecuaciones son completamente generales y se aplican a todos los medios materiales, tanto dieléctricos como conductores.

En las ecuaciones de Maxwell microscópicas se considera la contribución de cada una de las partículas cargadas, pertenecientes al material

Ecuaciones de Maxwell Macroscópicas.

Claramente, no es posible trabajar con las ecuaciones de Maxwell microscópicas en sistemas reales que contienen del orden de 10^{22} electrones por cm^3 . Es posible, sin embargo, promediar las ecuaciones de Maxwell sobre escalas de longitud macroscópicas para que éstas aparezcan en términos de cantidades macroscópicas manteniendo la misma forma de las ecuaciones microscópicas.

Podemos definir las cantidades macroscópicas en términos de promedios volumétricos sobre sus contrapartes microscópicas de la siguiente manera: los campos macroscópicos de intensidad eléctrica $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ y de inducción magnética $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ se definen como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{e}(\mathbf{r}) \rangle = (1/\Delta V) \int_{\Delta V} \mathbf{e}(\mathbf{r}+\xi) d\xi \quad (1.5)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{b}(\mathbf{r}) \rangle = (1/\Delta V) \int_{\Delta V} \mathbf{b}(\mathbf{r}+\xi) d\xi \quad (1.6)$$

donde $\int d\xi$ significa $\int dx \int dy \int dz$. De manera similar las densidades de carga y de corriente macroscópicas están dadas por:

$$\rho^{int}(\mathbf{r}) = (1/\Delta V) \int_{\Delta V} \rho_{micro}(\mathbf{r}+\xi) d\xi \quad (1.7)$$

$$\mathbf{J}^{int}(\mathbf{r}) = (1/\Delta V) \int_{\Delta V} \mathbf{j}_{micro}(\mathbf{r}+\xi) d\xi \quad (1.8)$$

En las ecuaciones (1.5)-(1.8), el elemento de volumen se escoge pequeño comparado con la longitud de onda de la luz pero lo suficientemente grande para contener muchos átomos. Esto define la escala de longitud macroscópica.

A partir de las ecuaciones de Maxwell microscópicas y llevando a cabo los promedios descritos, se obtienen las ecuaciones macroscópicas:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi(\rho^{int} + \rho^{ext}) \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4}{c} \pi(\mathbf{J}^{int} + \mathbf{J}^{ext}) \quad (1.12)$$

La densidad de carga interna ρ^{int} y la densidad de corriente interna \mathbf{J}^{int} satisfacen la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}^{int} + \frac{\partial}{\partial t} \rho^{int} = 0 \quad (1.13)$$

Podemos identificar la densidad de carga interna como la densidad de carga de polarización que proviene de desplazar cargas dentro del medio creando un exceso de carga en una región a costa de perder carga en otra. La densidad de carga externa proviene de fuentes externas al material.

Para entender el origen de la densidad de carga de polarización observemos la Fig.1.1. Ante la presencia de un campo eléctrico los átomos del medio se polarizan. La distribución de

carga electrónica de cada átomo se desplaza con respecto al núcleo. Si la polarización es uniforme no hay movimiento neto de carga hacia adentro o hacia afuera de una región como se muestra en la Fig.1.1a. Sin embargo, cuando la polarización no es uniforme, hay cambio neto de carga dentro de una región como se muestra en la Fig.1.1b. Podemos escribir este hecho de la siguiente manera

$$\rho^{int} = - \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (1.14)$$

donde la polarización \mathbf{P} es el momento dipolar por unidad de volumen.

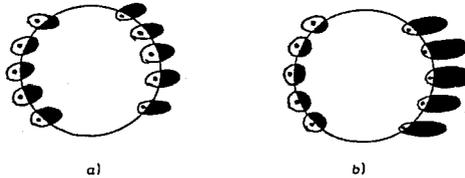


Fig.1.1 Origen de la densidad de carga de polarización. (a) Polarización uniforme. (b) Polarización en presencia de un campo eléctrico que varía espacialmente. La carga remouida de la región considerada no iguala a la carga que entra.

Cuando los campos sean estacionarios o varíen muy lentamente se puede considerar que la densidad de corriente interna consiste de varias contribuciones: la densidad de corriente de magnetización, la de polarización y la de conducción. Si el medio se encuentra en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo, la polarización resultante dependiente del tiempo da origen a la densidad de corriente de polarización

$$\mathbf{J}^{pol} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.15)$$

En medios magnéticos, la magnetización \mathbf{M} , definida como el momento dipolar magnético por unidad de volumen da origen a la densidad de corriente de magnetización

$$\mathbf{J}^{mag} = c \nabla \times \mathbf{M} \quad (1.16)$$

y la densidad de corriente de conducción \mathbf{J}^{cond} proveniente del movimiento de los electrones de conducción en presencia de un campo eléctrico. La densidad de corriente \mathbf{J}^{ext} se introduce al sistema desde una fuente externa. Incluyendo todas estas contribuciones tenemos que

$$\mathbf{J}^{int} = (\partial \mathbf{P} / \partial t) + c \nabla \times \mathbf{M} + \mathbf{J}^{cond} \quad (1.17)$$

Usando las ecs.(1.14) y (1.17) podemos reescribir las ecs. de Maxwell (1.9) y (1.12) de la siguiente forma

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} + 4\pi \rho^{ext} \quad (1.18)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4}{c} \pi \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + 4\pi \nabla \times \mathbf{M} + \frac{4}{c} \pi (\mathbf{J}^{cond} + \mathbf{J}^{ext}) \quad (1.19)$$

Definiendo dos nuevos vectores, el desplazamiento eléctrico

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (1.20)$$

y el campo de intensidad magnética

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M} \quad (1.21)$$

podemos escribir finalmente las ecuaciones de Maxwell macroscópicas de la siguiente forma

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho^{ext} \quad (1.22)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4}{c} \pi (\mathbf{J}^{cond} + \mathbf{J}^{ext}) \quad (1.25)$$

Cuando los campos varían rápidamente no es posible separar la

densidad de corriente inducida en densidad de corriente de magnetización, de polarización y de conducción, por ejemplo, los electrones que para una determinada frecuencia del campo electromagnético dan origen a la corriente de polarización, para otras frecuencias pueden dar origen a la corriente de conducción^[6].

En este caso resulta más conveniente introducir el *vector generalizado de inducción eléctrica* que está ligado directamente con la densidad de corriente inducida total^[7]:

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi \int_{-\infty}^t \mathbf{J}^{int}(\mathbf{r}, t') dt' \quad (1.26)$$

Por analogía con la ec.(1.20) le llamamos \mathcal{P} a la integral del lado derecho de la ec.(1.26):

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t \mathbf{J}^{int}(\mathbf{r}, t') dt' \quad (1.27)$$

Derivando esta última ecuación respecto al tiempo obtenemos

$$\mathbf{J}^{int}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t), \quad (1.28)$$

mientras que al sacarle la divergencia y usando la ecuación de continuidad obtenemos

$$\rho^{int}(\mathbf{r}, t) = - \int_{-\infty}^t \nabla \cdot \mathbf{J}^{int}(\mathbf{r}, t') dt' = - \nabla \cdot \mathcal{P}. \quad (1.29)$$

Al introducir estos resultados en las ecs.(1.9)-(1.12) las ecuaciones de Maxwell toman la forma

$$\nabla \cdot \mathcal{D} = 4\pi \rho^{ext} \quad (1.30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t} \quad (1.31)$$

$$\nabla \cdot \mathcal{B} = 0 \quad (1.32)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4}{c} \mathbf{J}^{ext}. \quad (1.33)$$

Por lo tanto, ha sido suficiente introducir únicamente tres vectores para describir los fenómenos electromagnéticos en la substancia.

Propiedades del Medio.

La polarización, la magnetización, y la densidad de corriente de conducción están relacionadas con el campo de intensidad eléctrica y magnética, sin embargo, aún no hemos dicho nada acerca de las propiedades del medio.

Consideremos, por ejemplo, la polarización. La relación entre la i -ésima componente espacial de la polarización puede expresarse en términos de las componentes del campo de intensidad eléctrica mediante una serie de la forma

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_{j,k} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (1.34)$$

La mayoría de los materiales se comportan linealmente para campos que no son muy intensos, por lo tanto, aquí vamos a considerar únicamente los términos lineales. Dentro de esta aproximación podemos escribir las siguientes relaciones

$$\mathbf{P} = \hat{\chi}_e \mathbf{E} \quad (1.35)$$

$$\mathbf{M} = \hat{\chi}_m \mathbf{H} \quad (1.36)$$

y si el medio es conductor

$$\mathbf{J}^{cond} = \hat{\sigma}_1 \mathbf{E} \quad (1.37)$$

en las que $\hat{\chi}_e$ es el operador de la susceptibilidad eléctrica, $\hat{\chi}_m$ es el de la susceptibilidad magnética, y $\hat{\sigma}_1$ es el de la

conductividad.

Otros dos operadores lineales mediante los cuales podemos caracterizar al medio se definen como:

$$D = \hat{\epsilon}_1 E \quad (1.38)$$

$$B = \hat{\mu} H \quad (1.39)$$

donde $\hat{\epsilon}_1$ es el operador de la función dieléctrica y el operador $\hat{\mu}$ es el de la permeabilidad magnética. Caracterizar al material usando las ecs.(1.35)-(1.36) es equivalente a hacerlo por medio de las ecs.(1.38) y (1.39) cumpliéndose las siguientes relaciones entre los operadores

$$\hat{\epsilon}_1 = 1 + 4\pi \hat{\chi}_e \quad (1.40)$$

$$\hat{\mu} = 1 + 4\pi \hat{\chi}_m \quad (1.41)$$

En términos del vector generalizado de inducción eléctrica y de polarización podemos escribir las relaciones

$$D = \hat{\epsilon} E \quad (1.42)$$

$$P = \hat{\chi} E \quad (1.43)$$

donde los operadores $\hat{\epsilon}$ y $\hat{\chi}$ están ligados de la siguiente forma

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi \hat{\chi}. \quad (1.44)$$

La forma más general del operador de la función dieléctrica definido mediante la ecuación (1.42) es la siguiente¹

$$D(r, t) = \int dr' \int_{-\infty}^t dt' \tilde{\epsilon}(r, r', t, t') \cdot E(r', t') \quad (1.45)$$

¹Relaciones análogas se cumplen para el resto de los operadores.

donde $\vec{\epsilon}$ es una función tensorial que relaciona la respuesta del medio en un punto r del espacio y al tiempo t con el campo en todos los otros puntos y a todo tiempo anterior. Si el medio es homogéneo y sus propiedades no dependen del tiempo, entonces, $\vec{\epsilon}$ sólo es función de $r-r'$ y $t-t'$. En este caso se puede demostrar^[8] que al sacar la transformada de Fourier de la ec.(1.45) obtenemos la siguiente relación algebraica

$$D(q, \omega) = \vec{\epsilon}(q, \omega) \cdot E(q, \omega). \quad (1.46)$$

En el límite local, i.e. cuando la respuesta del medio en un punto del espacio no depende del campo en los otros puntos, entonces, $q \rightarrow 0$ y la función $\vec{\epsilon}$ sólo depende de la frecuencia ω^2

$$\vec{\epsilon}(\omega) = \vec{\epsilon}(q \rightarrow 0, \omega) \quad (1.47)$$

por lo tanto, en este caso:

$$D(r, \omega) = \vec{\epsilon}(\omega) \cdot E(r, \omega) \quad (1.48)$$

En lo que a fenómenos ópticos se refiere los efectos magnéticos son usualmente pequeños, por lo tanto, consideraremos únicamente medios no magnéticos i.e. $\mu = 1$. En este caso la densidad de corriente interna consistirá de $J^{int} = J^{pol} + J^{cond}$ que substituyendolo en la ec.(1.26) nos permite obtener

$$D(r, t) = D(r, t) + 4 \iiint_{\omega} \hat{\sigma}_i(r, t') \cdot E(r, t') dt' \quad (1.49)$$

y en donde hemos utilizado las ecs.(1.15), (1.17), (1.20), y (1.37). Se puede demostrar^[8] que al tomar la transformada de Fourier de esta ecuación obtenemos²

² Esta es la función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia.

³ Considerando que el medio es homogéneo y sus propiedades no varían con el tiempo.

$$D(\mathbf{q}, \omega) = D(\mathbf{q}, \omega) + \frac{4 \prod i \vec{\sigma}_1(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \cdot E(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.50)$$

pero como $D(\mathbf{q}, \omega) = \vec{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) \cdot E(\mathbf{q}, \omega)$ y $D(\mathbf{q}, \omega) = \vec{\epsilon}_1(\mathbf{q}, \omega) \cdot E(\mathbf{q}, \omega)$, entonces

$$\vec{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) = \vec{\epsilon}_1(\mathbf{q}, \omega) + \frac{4 \prod i \vec{\sigma}_1(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \quad (1.51)$$

Alternativamente, si definimos la conductividad como

$$\mathbf{J}^{int} = \hat{\sigma} \mathbf{E} \quad (1.52)$$

obtenemos la relación

$$\vec{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) = \vec{\epsilon} + \frac{4 \prod i \vec{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \quad (1.53)$$

Al suponer que el medio responde en forma lineal ante los campos, que es homogéneo y que sus propiedades no dependen del tiempo, estamos tratando de describir las propiedades de la materia pero debe quedar claro que son sólo aproximaciones. Debemos notar también que χ_e , χ_m , σ , y ϵ son cantidades macroscópicas porque están definidas en términos de los campos macroscópicos. Si queremos entender las propiedades microscópicas, debemos relacionar estos parámetros con cantidades microscópicas que den una idea de los procesos físicos involucrados.

Interacción de la luz con el medio.

Cuando consideramos la interacción de la luz con el medio, las ecuaciones (1.30)-(1.33) se simplifican. Como no hay fuentes externas, $\rho^{ext} = 0$, y $\mathbf{J}^{ext} = 0$. Si además, estamos en el límite local y suponemos que el medio es homogéneo e isotrópico, $\vec{\epsilon}$ sólo puede ser un escalar^[7], entonces, al considerar la propagación de una onda plana monocromática

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (1.54)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_o \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (1.55)$$

las ecuaciones de Maxwell toman la forma:

$$\epsilon(\omega) \mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_o = 0 \quad (1.56)$$

$$\mathbf{q} \times \mathbf{E}_o = \frac{\omega}{c} \mathbf{B}_o \quad (1.57)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{B}_o = 0 \quad (1.58)$$

$$\mathbf{q} \times \mathbf{B}_o = \frac{\omega}{c} \epsilon(\omega) \mathbf{E}_o \quad (1.59)$$

Suponiendo que $\epsilon(\omega) \neq 0$, entonces, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{E} = 0$ que junto con la ec.(1.58) nos indican que se trata de una onda transversal y junto con las ecs.(1.57) y (1.59) nos permiten obtener el vector de onda \mathbf{q} en términos de la función dieléctrica ϵ

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon. \quad (1.60)$$

El vector de onda \mathbf{q} puede ser una cantidad compleja.

Definamos un índice de refracción complejo $n = n' + ik$, tal que

$$n^2 \equiv \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (1.61)$$

A la parte imaginaria del índice de refracción (es decir, a k) se le suele llamar coeficiente de extinción.

Para interpretar físicamente lo que significa tener un vector de onda complejo sustituimos las ecs.(1.60) y (1.61) en la ec.(1.54):

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o \left[\exp - \left(\frac{\omega}{c} k \cdot \mathbf{r} \right) \right] \exp i \left(\frac{\omega}{c} n' \cdot \mathbf{r} - \omega t \right) \quad (1.62)$$

El primer factor exponencial en la ec.(1.62) describe la atenuación de la amplitud de la onda con la distancia a medida que ella se propaga en el interior del medio. El coeficiente de absorción que describe el decremento fraccional de la intensidad con la distancia, se define como

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dr} \quad (1.63)$$

donde I es la intensidad. Como la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, de las ecs.(1.62) y (1.63) encontramos que

$$\alpha = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda \quad (1.64)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el vacío.

El segundo factor exponencial en la ec.(1.62) describe a una onda que viaja con una velocidad c/n' .

De las ecs.(1.51) y (1.61) podemos obtener expresiones para ϵ y σ_1 en términos de n' y k . Así, suponiendo que ϵ_1 y σ_1 son reales

$$\epsilon_1 = n'^2 - k^2 \quad (1.65)$$

$$\epsilon_2 = 2n'k = 4\pi\sigma_1/\omega \quad (1.66)$$

Puesto que σ_1 es positiva, entonces, ϵ_2 es también positiva y representa una pérdida de energía.

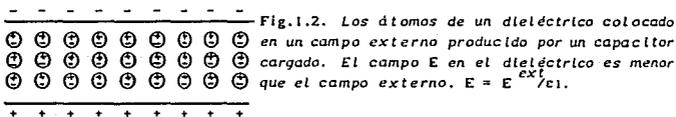
Función Dieléctrica y Polarizabilidad Molecular:

El campo local.

Para poder entender los procesos físicos involucrados en las ecuaciones de Maxwell macroscópicas necesitamos considerar las relaciones entre las propiedades moleculares del medio y los parámetros macroscópicos. Como cada molécula del medio tiene

dimensiones microscópicas, su desplazamiento y distorsión estarán determinadas por el campo microscópico en la posición de la molécula debido a todas las cargas en el sistema y a todos los campos aplicados, menos la singularidad causada por la propia molécula. Este campo es llamado frecuentemente campo local.

Discutamos el campo local para medios dieléctricos. Para gases a bajas presiones, donde las interacciones entre las moléculas se pueden despreciar, uno espera que el campo local sea idéntico al campo externo aplicado. A presiones más altas, sin embargo, y en particular en la fase condensada del estado sólido, el campo que actúa sobre una molécula está modificado considerablemente por la polarización de los alrededores. Para tomar en cuenta este efecto consideremos el siguiente ejemplo de dieléctrico. Supongamos un dieléctrico formado por moléculas o átomos polarizables en un arreglo cúbico y representados por dipolos puntuales. La Fig.1.2 muestra el efecto de un campo externo en los dipolos del dieléctrico. En este ejemplo, el campo eléctrico es producido al poner el dieléctrico entre las placas cargadas de un capacitor. El campo macroscópico promedio dentro del dieléctrico es E . Este campo es producido por las cargas en las placas del capacitor más las cargas en los extremos del dieléctrico.



La Fig.1.3 muestra un átomo de referencia rodeado por una esfera imaginaria lo suficientemente grande para que el dieléctrico en el exterior se pueda tratar como un continuo. Si removiéramos los átomos en el interior de la esfera sin cambiar el resto del sistema y su estado de polarización, el campo que actúa sobre el átomo de referencia se debería a dos fuentes: El campo macroscópico E y el campo E_2 producido por los extremos libres de las cadenas dipolares sobre la superficie de la cavidad esférica.

Los átomos que están en el interior de la esfera, dado que están tan cerca del átomo de referencia deben ser considerados individualmente, en términos microscópicos. Los átomos individuales en el interior de la cavidad producen un campo E_3 que contribuye al campo local que actúa sobre el átomo de referencia. Así

$$E_{loc} = E + E_2 + E_3 \quad (1.67)$$

donde E_{loc} es el campo producido en un sitio atómico por todos los otros átomos que actúan sobre el átomo de referencia.

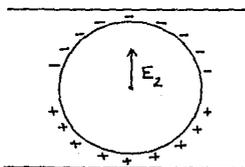


Fig.1.3. En la figura se muestra el campo de Lorentz E_2 que actúa sobre un átomo, debido a la carga acumulada en la esfera imaginaria que lo rodea.

El campo E_2 producido por las cargas de polarización en la superficie de la cavidad imaginaria es el llamado campo de Lorentz.

Para calcular el campo de Lorentz E_2 en la cavidad imaginaria notemos que si P es la magnitud de la densidad de carga por unidad de area normal al campo externo, entonces la densidad de carga por unidad de area de la superficie de la cavidad es $-P \cos\theta$. El campo eléctrico en el centro de la esfera debido a un anillo como el que se muestra en la Fig.1.4 es

$$dE_2 = 2\pi P \cos^2\theta \sin\theta d\theta \quad (1.68)$$

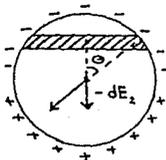


Fig.1.4. En la figura se muestra el campo de Lorentz dE_2 producido por un anillo de carga (región sombreada) de la esfera de Lorentz.

Así, integrando, el campo de Lorentz resulta ser

$$\begin{aligned}
 E_2 &= \int dE_2 = \int_0^{\pi} 2 \int P \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\
 &= \frac{4}{3} \int P
 \end{aligned}
 \tag{1.69}$$

El campo E_3 producido por los dipolos en el interior de la cavidad es el único término en la Ec.(1.67) que depende de la estructura del material. Sin embargo, si una estructura cristalina es cúbica y como los dipolos inducidos resultan paralelos al campo externo, entonces $E_3=0$. Para materiales desordenados como líquidos se supone que el desorden conlleva también $E_3 = 0$. Por lo tanto, para medios isotrópicos simples,

$$E_{loc} = E + \frac{4}{3} \int P \tag{1.70}$$

Ecuación de Clausius-Mossotti.

Supongamos que las moléculas del medio tienen una polarizabilidad α definida por

$$p = \alpha E_{loc} \tag{1.71}$$

entonces, podemos reescribir la ec.(1.70) en términos de la función dieléctrica del medio y de la polarizabilidad molecular. Utilizando la ec.(1.20) junto con la ec.(1.38)

$$P = \frac{\epsilon_1 - 1}{4 \int} E \tag{1.72}$$

substituyendo en la ec.(1.70) obtenemos

$$E_{loc} = \frac{\epsilon_1 + 2}{3} E \tag{1.73}$$

A partir de las ecs.(1.72) y (1.73) y utilizando el hecho de que $P = n\alpha E_{loc}$, con n la densidad de esferas, encontramos que

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{4}{3} \int n \alpha \tag{1.74}$$

Esta ecuación, conocida como ecuación de Clausius-Mossotti nos da una relación entre la variable microscópica α y la variable macroscópica ϵ_1 .

LA FUNCION DIELECTRICA EFECTIVA

El trabajo teórico sobre las propiedades ópticas y eléctricas de los medios inhomogéneos se origina en el siglo diecinueve. Uno de los modelos consideraba que la estructura de un dieléctrico estaba compuesta de partículas conductoras separadas por un material no conductor. Las propiedades electrostáticas de este modelo fueron estudiadas por Mossotti en 1850^[8] y por Clausius en 1879^[9]. Clausius expresó sus resultados para partículas conductoras de forma esférica mediante una relación que ligaba la función dieléctrica con la fracción de llenado de las esferas.

Por otra parte, Maxwell^[10] derivó una fórmula para la resistencia de un material inhomogéneo compuesto de esferas de un medio con resistencia r_a colocado en un medio con resistencia r_b . Comparó el potencial de una esfera de resistencia \bar{r} con el potencial de una esfera similar que contenía al material inhomogéneo. Poco tiempo después Lorenz^[11] y Lorentz^[12] derivaron una fórmula equivalente para el cuadrado del índice de refracción.

Maxwell Garnett^[2], en su estudio sobre las propiedades ópticas de vidrio con inclusiones metálicas, re-derivó los resultados de Maxwell, Lorentz y Lorenz en 1904 y 1906.

Teorías más recientes como la desarrollada por Bruggeman^[13] en 1935 para materiales en los que la mezcla es simétrica en las dos componentes, consideran que las dos componentes del material inhomogéneo deben ser tratadas de la misma forma.

Se han propuesto muchas otras teorías para materiales

inhomogéneos de diferentes microgeometrías y que nos permiten describir varias propiedades físicas de un material inhomogéneo como por ejemplo, la conductividad eléctrica, el índice de refracción, la permeabilidad dieléctrica y magnética así como propiedades mecánicas.

Medios Compuestos.

Un medio heterogéneo que consiste de dos o más materiales distintos constituye un medio compuesto (debido a que en inglés a estos materiales se les llama *composites*, en español se comienza a utilizar el término "composito"). Claramente, las propiedades físicas de un medio compuesto dependen de las propiedades físicas de cada uno de sus componentes así como de los detalles de la microestructura. Al estudiar los medios compuestos, en general, se desea relacionar los cambios de su microestructura con los cambios en sus propiedades físicas *efectivas*. Así, se podrían diseñar y construir de forma óptima medios compuestos para alguna aplicación particular, escogiendo de la mejor manera posible el tamaño, la forma, la orientación y distribución espacial de las partículas, fracciones de llenado, materiales, etc. Por esta razón, resulta conveniente dividir a los medios compuestos en varias clases dependiendo de la topología de su microestructura. La primera es

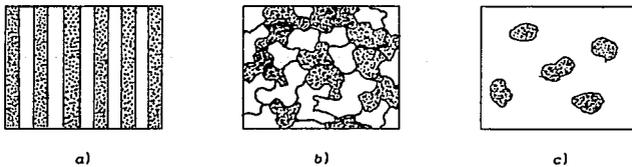


Fig.2.1. Se muestran las micro-estructuras para un material compuesto de dos componentes: ■ Material 'A' y □ Material 'B'. Parte (a) Estructura laminar, (b) aglomerada, y (c) granular.

la estructura laminar, en la cual los distintos componentes se acomodan en capas alternadas como se muestra en la Fig.2.1a. La segunda clase son los compuestos aglomerados en los que sus

componentes se mezclan de forma aleatoria como se muestra en la Fig.2.1b. Por último están los materiales granulares que consisten en suspensiones de una o varias componentes diluidas en un medio uniforme, Fig.2.1c. En el presente trabajo nos restringiremos únicamente a medios granulares de dos componentes.

Teorías de Medio Efectivo.

Cuando el tamaño de las inclusiones es mucho menor que la longitud de onda de la luz, entonces, una de las formas más útiles de estudiar las propiedades de los materiales inhomogéneos es la *teoría de medio efectivo*. Cada una de las componentes de un medio compuesto responde de una forma característica ante los estímulos externos. Al mezclarlos, la respuesta del medio inhomogéneo depende tanto de la mezcla como de las respuestas de cada una de las componentes. Podemos considerar que esta respuesta del medio como un todo es la respuesta de un medio homogéneo *efectivo* que es equivalente al medio compuesto (ver Fig.2.2). Por ejemplo, si

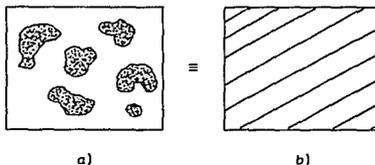


Fig.2.2. Según las teorías de medio efectivo, podemos reemplazar a un medio inhomogéneo como el de (a) por un medio efectivo equivalente como en (b).

estamos interesados en las propiedades ópticas del material, le podemos asociar a éste una función dieléctrica macroscópica que depende de las propiedades estadísticas del material así como de la función dieléctrica de cada una de sus componentes. A partir de esta función dieléctrica efectiva (ϵ_M) podemos describir las propiedades ópticas del material en su conjunto. Análogamente a lo que sucede con la función dieléctrica de los materiales comunes, la función dieléctrica efectiva es en general compleja y depende

de la frecuencia de la luz con que se ilumina el material (dispersión). La parte imaginaria está relacionada con la absorción de energía en el material y por lo tanto, siempre es una cantidad positiva.

MEDIOS GRANULARES.

Formulación del problema

En el capítulo anterior mencionamos que las propiedades físicas (en especial las propiedades ópticas) dependen en gran medida de la microestructura del medio compuesto. Debido a esto fue conveniente clasificarlos de acuerdo a su estructura topológica. Así, encontramos que hay tres tipos de medios compuestos: los laminares, los granulares y los aglomerados.

En este trabajo nos vamos a limitar a estudiar los medios granulares de dos componentes. Supondremos además que el medio es macroscopicamente homogéneo con las inclusiones de uno de los materiales distribuidas aleatoriamente en el otro material. Consideraremos únicamente la situación en la que el tamaño y la separación entre las inclusiones es mucho menor que la longitud de onda de la luz por lo que las interacciones electromagnéticas entre ellas se pueden tratar en el límite quasi-estático. Uno de los modelos más simples que cumplen con estas características es el de una colección de esferas distribuidas aleatoriamente y sumergidas en un medio homogéneo.

Hemos dicho también, que las propiedades ópticas de este tipo de sistemas están completamente determinadas por su respuesta dieléctrica macroscópica. Por lo tanto el problema consiste en calcular esta respuesta macroscópica en términos de las funciones dieléctricas de las componentes así como de la distribución estadística de las inclusiones.

Representación Espectral

La respuesta dieléctrica efectiva de un medio compuesto de

dos materiales (componentes) se puede representar analíticamente en términos de la llamada función espectral.

Supongamos que tenemos un material con función dieléctrica ϵ_2 sumergido en otro material con función dieléctrica real ϵ_1 . Si el medio compuesto es en promedio homogéneo e isotrópico, su función dieléctrica efectiva $\epsilon_M(\epsilon_1, \epsilon_2)$ tiene la propiedad de que al multiplicar tanto ϵ_1 como ϵ_2 por una constante λ , la función dieléctrica efectiva resultante se multiplica por el mismo factor λ , es decir

$$\epsilon_M(\lambda\epsilon_1, \lambda\epsilon_2) = \lambda\epsilon_M(\epsilon_1, \epsilon_2). \quad (3.1)$$

Esto es equivalente a decir que existe una función h tal que

$$h = 1 - \epsilon_M/\epsilon_1, \quad (3.2)$$

depende únicamente de la variable ϵ_2/ϵ_1 . Sin embargo, en lugar de considerar este cociente, resulta más conveniente^[14] usar la variable

$$t \approx \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \quad (3.3)$$

en términos de la cual la representación analítica de h es relativamente simple. Las propiedades analíticas de h son muy importantes. Supongamos que $h(t)$ es una función racional de t . Como el medio compuesto debe disipar energía siempre que alguna de sus componentes disipe energía, tenemos que

$$\text{Im}\epsilon_M > 0 \text{ siempre que } \text{Im}\epsilon_1 > 0 \text{ y } \text{Im}\epsilon_2 > 0 \quad (3.4)$$

lo cual implica que si $\text{Im}t \neq 0$ entonces^[14]

$$\text{Im}t/\text{Im}[h(t)] < 0. \quad (3.5)$$

Esta condición implica que si $\text{Im}[h(t)]$ cambia de signo, lo cual

sucede en los polos (o en cero) de $h(t)$, entonces $\text{Im}t$ también cambia de signo. Por lo tanto, si $h(t)$ tiene un polo simple en $t = t_i$, entonces t_i debe estar en el eje real. Además, tales polos deben tener residuos positivos para que $\text{Im}t/\text{Im}[h(t)]$ tenga el signo correcto cerca de los polos. Así mismo, no puede haber polos de mayor orden porque cerca de tales polos $\text{Im}[h(t)]$ cambia de signo varias veces y entonces se viola la condición (3.5). Por lo tanto, todos los polos de $h(t)$ son simples, están en el eje real y tienen residuos positivos. Entonces $h(t)$ se puede representar como

$$h(t) = \sum \frac{B_n}{t_n - t}, \text{ con } B_n \geq 0, \quad (3.6)$$

y en donde las magnitudes de los residuos B_n y la localización de los polos t_n reflejan la microestructura del medio compuesto. Como ϵ_M es real y positiva siempre que ϵ_1 y ϵ_2 son reales y positivas, entonces, los polos se localizan en el intervalo $0 \leq t_n \leq 1$.

En cualquier medio compuesto de geometría aleatoria, todos los polos, excepto el localizado en $t = 0$, se distribuyen en un corte ramal a lo largo del eje real^[14]. Entonces, la ec.(3.6) se puede reemplazar por la representación integral

$$h(t) = \frac{A}{t} + f \int_0^1 \frac{g(u)}{t-u} du, \quad (3.7)$$

donde la densidad espectral, $g(u)$, toma valores reales positivos y f es la fracción de llenado de la componente 2. La densidad espectral $g(u)$ es esencialmente una propiedad de la microgeometría del medio compuesto y no de las funciones dieléctricas de las componentes y es una medida del peso de los modos normales electromagnéticos del sistema.

Se puede mostrar^[14] que la constante A toma la forma $A = \sigma_1/\sigma_2$, donde σ_1 es la conductividad estática de la componente 1 y σ_2 la conductividad de la componente 2. Aquí vamos a suponer que $\sigma_1 = 0$ y por lo tanto $A = 0$.

Llevando a cabo una expansión perturbativa para $h(t)$ en potencias de t obtenemos^[14]

$$h(t) = \frac{f}{t} + \frac{f(1-f)}{3t^2} + O(1/t^3). \quad (3.8)$$

Desarrollando la ec.(3.7) en serie de potencias de $1/t$ e identificando términos con la ec.(3.8) obtenemos las siguientes reglas de suma

$$\int_0^1 g(u) du = 1, \quad \int_0^1 u g(u) du = \frac{1}{3} (1 - f). \quad (3.9)$$

Al substituir la ec.(3.7) en la ec.(3.2) encontramos que la función dieléctrica efectiva tiene la forma

$$\epsilon_M = \epsilon_1 \left[1 - f \int_0^1 \frac{g(u)}{t-u} du \right], \quad (3.10)$$

Sustituyendo la ecuación para la δ de Dirac¹

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{1}{\alpha + i\beta} = P\left(\frac{1}{\alpha}\right) - i\pi \delta(\alpha) \quad (3.11)$$

en la ec.(3.10) y considerando a $t = x + iy$, obtenemos

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{\epsilon_M(x+iy)}{\epsilon_1} = 1 - P \int_0^1 \frac{g(u)}{x-u} du + i\pi \int_0^1 g(x) \quad (3.12)$$

Finalmente, tomando la parte imaginaria de esta ecuación, podemos escribir

$$g(x) = \frac{1}{\pi f \epsilon_1} \lim_{y \rightarrow 0} \text{Im } \epsilon_M(x + iy). \quad (3.13)$$

¹El símbolo $P(\dots)$ significa valor principal.

Formalismo

Consideremos un ensamble de $N \gg 1$ esferas idénticas de radio a_0 con polarizabilidad^[15] $\alpha = a_0^3(\epsilon_s - \epsilon_b)/(\epsilon_s + 2\epsilon_b)$, que es la polarizabilidad de una esfera aislada con función dieléctrica ϵ_s sumergida en un medio con función dieléctrica ϵ_b . Los centros de las esferas se encuentran localizados en las posiciones R_1, R_2, \dots, R_N y el sistema se encuentra en presencia de un campo eléctrico externo E^{ex} que oscila con frecuencia ω . Supongamos que $a_0 \ll c/\omega$, donde c es la velocidad de la luz. El momento dipolar p_i inducido en la i -ésima esfera es:

$$p_i = \alpha(\omega) \left[E_i^0 + \sum_j \vec{t}_{ij} \cdot p_j(\omega) \right] \quad (3.14a)$$

donde E_i^0 es el campo eléctrico inducido en el medio en la posición R_i en ausencia de esferas y

$$\vec{t}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \nabla_i \nabla_j (1/R_{ij}) \quad (3.14b)$$

es el tensor de interacción dipolo-dipolo en el límite cuasi-estático, $R_{ij} \equiv |R_i - R_j|$ y δ_{ij} es la delta de Kronecker.

La función dieléctrica efectiva (macroscópica) $\vec{\epsilon}_M$ del sistema se define como

$$\langle D \rangle(r, t) = \iiint \vec{\epsilon}_M(r, r'; t - t') \cdot \langle E \rangle(r', t') d^3r' dt' \quad (3.15)$$

donde D y E son los campos de desplazamiento y eléctrico, respectivamente, y $\langle \rangle$ significa promedio. Aquí se toma un promedio de ensamble sobre la colección de posiciones $\{R_i\}$ de las esferas. Si suponemos que el ensamble es homogéneo, isotrópico, e invariante ante inversiones entonces $\vec{\epsilon}_M$ es función sólo de $|r - r'|$ y su transformada de Fourier en espacio y tiempo $\vec{\epsilon}_M(q, \omega)$ se puede escribir como

$$\vec{\epsilon}_M(q, \omega) = \epsilon_M^l(q, \omega) \hat{q} \hat{q} + \epsilon_M^t(q, \omega) (1 - \hat{q} \hat{q}) \quad (3.16)$$

donde q es el vector de onda y $\hat{q}=q/q$. Los superíndices l y t se refieren a las proyecciones longitudinal y transversal, respectivamente. Por ejemplo $\epsilon_M^l \equiv \hat{q} \cdot \epsilon_M \cdot \hat{q}$ y $E^l \equiv \hat{q} \cdot E$. La respuesta dieléctrica macroscópica local está definida como^[3]

$$\epsilon_M(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_M^l(q, \omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_M^t(q, \omega) \quad (3.17)$$

En este caso la colección de esferas está sumergida en un medio con función dieléctrica local $\epsilon_b(\omega)$ y se puede demostrar^[3] que

$$\langle D \rangle^l(q, \omega) = \epsilon_b(\omega) [\langle E \rangle^l(q, \omega) + 4 \langle n \rangle \langle P \rangle^l(q, \omega)] \quad (3.18a)$$

donde $n \langle P \rangle^l(q, \omega)$ es la transformada de Fourier del campo de polarización promedio

$$n \langle P \rangle^l(r; \omega) = \langle \sum_l p_l(\omega) \delta(r - R_l) \rangle \quad (3.18b)$$

y n es el número de esferas por unidad de volumen. Usando (3.18), las propiedades de simetría del ensamble y tomando en cuenta que $\langle D \rangle^l$ es igual a la proyección longitudinal $E^{ex, l}$ del campo externo, obtenemos

$$\frac{\epsilon_b(\omega)}{\epsilon_M(\omega)} = 1 - 4 \langle n \rangle \epsilon_b(\omega) [\lim_{q \rightarrow 0} \chi^{ex, l}(q, \omega)] \quad (3.19a)$$

donde $\chi^{ex}(q, \omega)$ es la susceptibilidad externa definida por

$$n \langle P \rangle^l(q, \omega) = \chi^{ex}(q, \omega) E^{ex}(q, \omega) \quad (3.19b)$$

De esta forma la relación entre ϵ_M y los parámetros microscópicos del sistema se pueden obtener calculando $\chi^{ex, l}(q \rightarrow 0, \omega)$. Una característica importante de la eq.(3.19) es que proporciona un procedimiento para calcular $\epsilon_M(\omega)$ directamente en términos de su respuesta al campo externo, eliminando la necesidad de identificar

el campo eléctrico macroscópico $\langle E \rangle$ durante el cálculo.

Ya que no hay acoplamiento $l-t$ macroscópico debido a las propiedades de simetría del ensamble, el cálculo de $\chi^{ex,l}(q,\omega)$ se puede hacer más fácilmente si excitamos el sistema con un campo eléctrico externo longitudinal monocromático.

$$E^{ex}(r) = \hat{q} E^{ex} e^{i(q \cdot r - \omega t)} \quad (3.20)$$

En este caso

$$\langle P_i(q) \rangle \equiv \langle p_i e^{-iq \cdot R_i} \rangle = \langle P \rangle(q) \quad (3.21 a)$$

es independiente de i debido a la invariancia translacional del ensamble y $P_i \equiv p_i e^{-iq \cdot R_i}$ satisface

$$P_i(q) = \alpha \left[\hat{q} E^{ex} / \epsilon_b + \sum_j \vec{T}_{ij}(q) \cdot P_j(q) \right] \quad (3.21 b)$$

donde

$$\vec{T}_{ij}(q) = e^{-iq \cdot (R_i - R_j)} \vec{t}_{ij} \quad (3.21 c)$$

y hemos omitido el argumento ω . En lo que sigue también se eliminará el argumento q .

Si resolvemos formalmente el sistema de N ecuaciones (3.21 b) llegamos a que

$$P_i = \alpha \sum_j (\vec{U}^{-1})_{ij} E^{ex} / \epsilon_b \quad (3.22)$$

donde $(\vec{U}^{-1})_{ij}$ es el elemento ij del inverso del operador U cuyos elementos son tensores de 3×3 dados por:

$$\vec{U}_{ij} = \delta_{ij} \vec{1} - \alpha \vec{T}_{ij} \quad (3.23)$$

Tomando la proyección longitudinal y el promedio de ensamble

de la ec.(3.22) y usando la ec.(3.19b) obtenemos inmediatamente que

$$\chi^{ex,i} = \frac{\alpha n}{\epsilon_b} \langle \sum_j (U^{-1})_{ij}^l \rangle \equiv \frac{\alpha n}{\epsilon_b} F, \quad (3.24)$$

Debido a la invariancia translacional del ensamble, el promedio en la ec.(3.24) no depende de i . Substituyendo esta expresión para $\chi^{ex,i}$ en la ec.(3.19a) obtenemos finalmente la solución general para $\epsilon_M(\omega)$.

Si queremos determinar $\epsilon_M(\omega)$ de la solución general es necesario evaluar todos los elementos de matriz \vec{U}_{ij} y por lo tanto es necesario conocer los N tensores de interacción dipolo-dipolo, esto significa conocer la posición exacta de todas las esferas dentro del medio. Claramente, esta información no se puede conocer en un sistema real en donde el número de partículas es enorme y su posición aleatoria. Es por esta razón que necesitamos plantear algún tipo de aproximación y realizar un promedio que nos permita al menos obtener una solución aproximada de la ec.(3.22).

Teoría de Campo Medio

En esta sección se plantea una de las primeras y más fructíferas soluciones que se han dado a este problema.

Reescribamos la eq.(3.21) de la siguiente manera:

$$P_i = \alpha \left[\hat{Q} E^{ex}/\epsilon_b + \sum_j \vec{T}_{ij} \cdot \langle P \rangle + \sum_j \vec{T}_{ij} \cdot (P_j - \langle P \rangle) \right] \quad (3.25a)$$

$$\equiv \alpha \left[E'_i + \sum_j \vec{T}_{ij} \cdot \Delta P_j \right] \quad (3.25b)$$

donde $\Delta P_j \equiv P_j - \langle P \rangle$ es la fluctuación del j -ésimo momento dipolar. De esta forma se ha escrito el campo local en R_i como la superposición de dos campos: el campo fluctuante E'_i producido por un sistema de dipolos idénticos en valor e igual a su promedio, localizados en posiciones aleatorias $\{R_j\}$ más el campo generado

por las fluctuaciones dipolares ΔP_j localizadas en estas mismas posiciones.

Si ahora suponemos $\Delta P_j = 0$ se obtiene la llamada aproximación de campo medio (MFT). Esto, desde luego, sólo sería apropiado para un cristal perfecto ya que las fluctuaciones dipolares surgen del desorden espacial. Así, podemos escribir

$$P_i = \alpha E_i^e \quad (3.26)$$

Para encontrar la relación entre α y la función dieléctrica macroscópica ϵ_M tomamos el promedio de ensamble y la proyección longitudinal de la ec.(3.26) para obtener

$$\langle P \rangle^l = \alpha \left[E^{ex}/\epsilon_b + \left\langle \sum_j T_{ij}^l \right\rangle \langle P \rangle^l \right] \quad (3.27)$$

en donde se usó la definición de E_i^e dada por las ecs.(3.25), la invariancia translacional del ensamble y el hecho de que el promedio estadístico y la proyección longitudinal conmutan. Resolviendo para $\langle P \rangle^l$ obtenemos

$$\langle P \rangle^l = \frac{\alpha}{1 - \alpha \left\langle \sum_j T_{ij}^l \right\rangle} (E^{ex}/\epsilon_b) \quad (3.28)$$

Como [16]

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left\langle \sum_j T_{ij}^l(q) \right\rangle = -\frac{8}{3} \pi n \quad (3.29)$$

entonces de las ecs.(3.19) y (3.28) obtenemos la relación de Clausius-Mossotti (CM)

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha} \quad (3.30)$$

en donde $\tilde{\alpha} = \alpha/a_0^3 = (\epsilon_s - \epsilon_b)/(\epsilon_s + 2\epsilon_b)$ y con $f = n(4\pi a_0^3/3)$ la fracción de volumen de las esferas. Este resultado es equivalente a la

teoría de Maxwell Garnett (MGT).

Si ahora usamos la ec.(3.30) y la ec.(3.13) obtenemos que la teoría de campo medio predice para la función espectral $\{g(u)\}$ una delta de Dirac localizada en $u = (1-f)/3$. Esto corresponde a la existencia de un sólo modo electromagnético asociado con acumulación de carga en las interfaces de las esferas y el medio en el que se encuentran sumergidas. Por esta razón a este modo se le llama modo de plasmón superficial. La posición de este pico coincide en el límite de baja densidad ($f \rightarrow 0$) con el modo de plasmón superficial correspondiente a una esfera aislada y se desplaza hacia la región de u pequeñas conforme incrementamos la fracción de llenado de las esferas f .

Simulaciones numéricas

Una teoría física no resulta de utilidad si no es capaz de reproducir con más o menos cierta precisión los resultados experimentales obtenidos del sistema físico para el que fue desarrollada. Sin embargo, debido a la gran cantidad de simplificaciones que usualmente se hacen en una teoría, a veces es muy difícil desde el punto de vista experimental construir o encontrar un sistema que llene los requisitos necesarios para la aplicación de la teoría y esto puede llegar a ser una causa de discrepancia entre la teoría y las medidas experimentales sobre sistemas que no cumplen las restricciones del modelo. Desafortunadamente, aún en un caso tan aparentemente simple como es el sistema de esferas que estamos estudiando, las dificultades experimentales son enormes debido a que existen problemas como por ejemplo, la distribución de tamaños y formas de las partículas. Hasta hace no mucho tiempo era imposible comprobar los resultados de algunas teorías debido a estas dificultades. Sin embargo, el uso de la computadora nos permite solventar en cierta medida esta dificultad ya que podemos realizar simulaciones numéricas cuyos resultados se pueden comparar con la teoría. Las simulaciones numéricas tienen la ventaja de que uno puede hacer "experimentos" sobre un sistema bien definido con interacciones bien conocidas

que nos permitan cubrir la mayor parte de los requisitos exigidos por la teoría.

En años recientes^[17,18] se han realizado simulaciones numéricas para el sistema de esferas que nos interesa. En una de ellas, realizada por Cichocki y Felderhof^[17], se generaron N_x configuraciones independientes usando una simulación de tipo Monte Carlo para el sistema de esferas duras en equilibrio.

En esta simulación^[17] se toma un número grande N de celdas cúbicas de lado L y volumen $V = L^3$. El cubo central con centro en el origen se denota por $C(L)$. Se considera una configuración de N_c partículas con posiciones (R_1, \dots, R_{N_c}) en la celda $C(L)$. Esta celda se repite periódicamente hasta formar un cristal aproximadamente esférico compuesto por las celdas cúbicas que caen completamente en el interior de una esfera de radio R_0 centrada en el origen. Esto se hace para poder comparar la respuesta microscópica de una configuración típica (un elemento del ensamble) en la que las posiciones están distribuidas más o menos uniformemente en el volumen de la esfera con la respuesta macroscópica tal y como se obtiene a partir de las ecuaciones de Maxwell. En la simulación se compara la respuesta microscópica promedio con la respuesta macroscópica para el caso de esferas duras con una distribución homogénea e isotrópica inmersas en una esfera de volumen $\Omega = (4\pi/3)R_0^3$. En el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, $\Omega \rightarrow \infty$ con $n = N/\Omega$ constante los efectos de borde se hacen irrelevantes^[17].

Los cálculos se realizaron para seis fracciones de llenado distintas, $f = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.4628$, y 0.5 . Para las fracciones de llenado más altas se tomó $N_c = 580$ partículas en la celda cúbica y se promedió sobre $N_x = 200$ configuraciones.

En la Fig.(3.1a,b,c) se grafica la densidad espectral $g(u)$ tal y como se obtiene de la simulación numérica para tres fracciones de llenado distintas $f = 0.1, 0.2$, y 0.3 . Observamos que hay diferencias notables entre las curvas predichas por la

teoría de campo medio (MFT) en la que las curvas se reducen a una delta de Dirac localizada en $u = (1-f)/3$ y las del experimento numérico en donde las curvas muestran una estructura notable que en principio debería ser observable experimentalmente.

Una de las principales limitaciones de la teoría de Maxwell Garnett consiste en haber despreciado las fluctuaciones del campo local debidas al desorden espacial. Esta aproximación puede ser removida de diferentes maneras y encontrar la forma de hacerlo es uno de los objetivos de los siguientes capítulos.

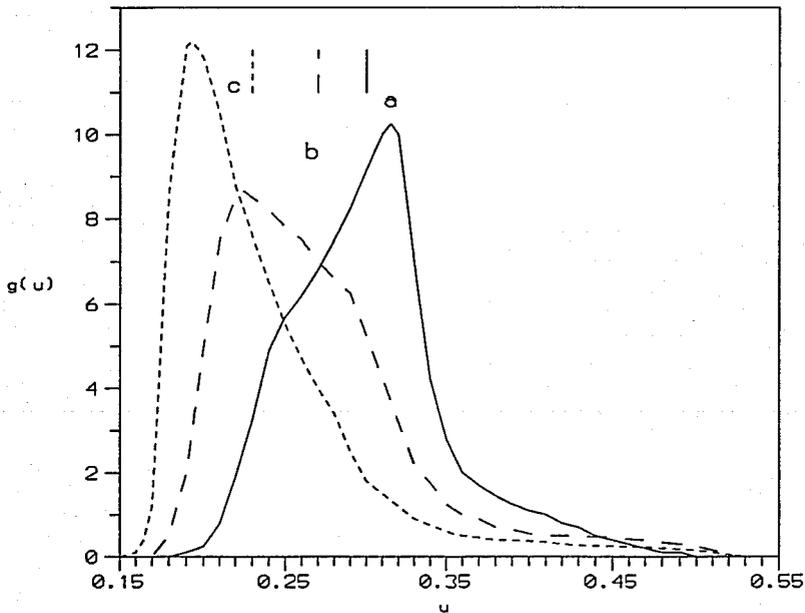


Fig.3.1. La función espectral $g(u)$ como función de u para fracciones de llenado a) $f = 0.1$, b) $f = 0.2$ y c) $f = 0.3$ tal y como se obtienen de la simulación numérica. Las líneas señalan la posición de la función δ predicha por MFT.

FLUCTUACIONES EN EL CAMPO LOCAL (Más allá de Campo Medio)

La teoría de campo medio desarrollada por Maxwell Garnett (MFT) que relaciona la función dieléctrica efectiva del sistema de esferas distribuidas aleatoriamente en un medio homogéneo con la polarizabilidad y la densidad de esferas presenta serias limitaciones. Por una parte se supone que ante la presencia de un campo eléctrico externo de longitud de onda larga el campo local en cada inclusión es uniforme de tal manera que sólo se induce momento dipolar (aproximación dipolar) y por otra parte en todas las esferas se induce exactamente el mismo momento dipolar (el momento dipolar promedio).

Cuando la densidad de esferas es muy pequeña uno espera que la aproximación dipolar sea correcta, sin embargo, aún en el caso de bajas densidades la suposición de que en todas las esferas se induce exactamente el mismo momento dipolar no es estrictamente correcta ya que el desorden espacial en la localización de las esferas da origen a fluctuaciones en los momentos dipolares. Por lo tanto, entre más ordenadas estén las esferas la aproximación de campo medio será mejor y en el caso de un cristal perfecto no habrá fluctuaciones en los momentos dipolares siempre y cuando estemos en el límite de longitudes de onda larga.

El propósito de este capítulo es desarrollar un formalismo que nos permita tomar en cuenta las fluctuaciones en el campo local debidas al desorden espacial de las esferas y poder escribir una expresión exacta para la función dieléctrica efectiva del sistema de esferas idénticas pero dentro del límite dipolar cuasi-estático.

Enfoque diagramático

En esta sección derivamos una expresión para la función dieléctrica efectiva en términos de una serie infinita de términos cada uno de los cuales puede representarse pictóricamente por un diagrama. Para esto re-escribimos la ec.(3.21) de la siguiente forma

$$P_i = \alpha(\omega) \left[E_i^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot P_j \right], \quad (4.1a)$$

donde

$$E_i^L \equiv \hat{q} E_i^{ex} / \epsilon_b + N \langle \vec{T} \rangle \cdot \langle P \rangle \quad (4.1b)$$

es el llamado campo de Lorentz y

$$\Delta \vec{T}_{ij} \equiv \vec{T}_{ij} - \langle \vec{T} \rangle, \quad (4.1c)$$

donde

$$\langle \vec{T} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \vec{T}_{ij} \right\rangle. \quad (4.1d)$$

La solución formal de la ec.(4) es

$$P_i = \alpha \sum_j (\vec{V}^{-1})_{ij} E_j^L \quad (4.2a)$$

donde $(\vec{V}^{-1})_{ij}$ es el elemento ij del inverso del operador V cuyos elementos son tensores de 3×3 dados por:

$$\vec{V}_{ij} \equiv \delta_{ij} \vec{I} - \alpha \Delta \vec{T}_{ij} \quad (4.2b)$$

Definamos la susceptibilidad de Lorentz como la respuesta al campo de Lorentz, es decir

$$n\langle P \rangle(\mathbf{q}, \omega) = \chi^L(\mathbf{q}, \omega) \cdot E^L(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.3)$$

donde $E^L(\mathbf{q}, \omega)$ es la transformada de Fourier del campo de Lorentz.

Al tomar el promedio estadístico y la proyección longitudinal de la ec.(4.2a) y combinarla con la ec.(4.3) obtenemos

$$n \alpha \langle \sum_j (\tilde{V}^{-1})_{lj}^l \rangle = \chi^{L,l} \quad (4.4)$$

Por otro lado, es fácil mostrar que la susceptibilidad de Lorentz está relacionada con la susceptibilidad externa definida en la ec.(3.19b) mediante la siguiente ecuación

$$\chi^{ex,l} = \frac{\chi^{L,l}}{\epsilon_b \left(1 + \frac{3|l|}{3} \chi^{L,l} \right)} \quad (4.5)$$

donde simplemente hemos usado las ecs.(4.4) y (3.29). Sustituyendo esta última expresión en la ec.(3.19a) obtenemos finalmente que

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha}^* \quad (4.6)$$

en donde hemos definido la polarizabilidad renormalizada $\tilde{\alpha}^* \equiv \alpha^*/\alpha_0^3$ mediante la siguiente ecuación

$$n \alpha^* \equiv n \alpha \xi \quad (4.7)$$

y en donde

$$\xi = \langle \sum_j (\tilde{V}^{-1})_{lj}^l \rangle$$

es un factor de renormalización.

De esta manera hemos encontrado una expresión *exacta* del tipo de Clausius-Mossotti para la función dieléctrica efectiva ϵ_M en la que se han tomado en cuenta las fluctuaciones en el campo local

debidas al desorden espacial de las esferas a través de la polarizabilidad renormalizada $\tilde{\alpha}^*$. Podemos notar que si ponemos $\tilde{\alpha}^* = \tilde{\alpha}$ en la ec.(4.6) recuperamos la teoría de Maxwell Garnett [ec.(3.30)].

El siguiente paso consiste en calcular la polarizabilidad renormalizada α^* , pero dado que tendremos que tomar promedios de ensamble de una distribución estocástica de esferas es necesario que introduzcamos primero el concepto de función de distribución de m partículas.

Nuestro modelo de esferas distribuidas aleatoriamente puede ser descrito por una distribución de probabilidad $W(R_1, R_2, \dots, R_N)$. Esta distribución de probabilidades es tal que $(1/V^N)W(R_1, R_2, \dots, R_N)d^3R_1 d^3R_2 \dots d^3R_N$ es la probabilidad de encontrar una configuración en la cual la esfera 1 esté localizada en un volumen d^3R_1 centrado en R_1 , la esfera 2 en el volumen d^3R_2 centrado en R_2, \dots , y la esfera N en el volumen d^3R_N centrado en R_N ; V es el volumen total del sistema. Dado que las esferas son idénticas supondremos que la distribución es simétrica respecto al intercambio de índices $1, 2, \dots, N$ y está normalizada como

$$\frac{1}{V^N} \int W(R_1, R_2, \dots, R_N) d^3R_1 d^3R_2 \dots d^3R_N = 1.$$

En el límite termodinámico se define la función de distribución de m -partículas $\rho^{(m)}$ como

$$\rho^{(m)}(R_1, R_2, \dots, R_m) = \frac{1}{V^{N-m}} \int W(R_1, \dots, R_N) d^3R_{m+1} \dots d^3R_N.$$

El promedio de ensamble de una función $F(R_1, R_2, \dots, R_m)$ que depende de la posición de m esferas en cada realización del ensamble está dado por

$$\langle F(R_1, \dots, R_m) \rangle = \frac{1}{V^m} \int F(R_1, \dots, R_m) \rho^{(m)}(R_1, \dots, R_m) d^3R_1 \dots d^3R_m.$$

Ahora, para calcular la polarizabilidad renormalizada α^r representamos el inverso del operador \vec{V}_{IJ} en una serie de potencias de $\Delta\vec{T}_{IJ}$, dada por

$$\sum_j (\vec{V}^{-1})_{IJ} = 1 + \alpha \sum_j \Delta\vec{T}_{IJ} + \alpha^2 \sum_{j,k} \Delta\vec{T}_{IJ} \cdot \Delta\vec{T}_{JK} + \dots \quad (4.8)$$

Usando la ec.(4.1c) podemos escribir

$$\begin{aligned} \sum_j (\vec{V}^{-1})_{IJ} &= 1 + \alpha \sum_j \left(\vec{T}_{IJ} - \langle \vec{T} \rangle \right) + \\ &+ \alpha^2 \sum_{j,k} \left(\vec{T}_{IJ} - \langle \vec{T} \rangle \right) \left(\vec{T}_{jk} - \langle \vec{T} \rangle \right) + \dots \quad (4.9) \end{aligned}$$

Si ahora tomamos el promedio de ensamble y la proyección longitudinal de esta última ecuación obtenemos la siguiente suma diagramática

$$\begin{aligned} \xi \equiv \langle \sum_j (\vec{V}^{-1})_{IJ}^L \rangle &= [0] + [0 \text{---} \bullet \text{---} 0 \text{---} \bullet] \\ &+ \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ 0 \text{---} \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} - (0 \text{---} \bullet)^2 \right] + \dots \quad (4.10) \end{aligned}$$

Hemos tomado el límite termodinámico y el límite $q \rightarrow 0$ por lo que cada diagrama tiene el siguiente significado en donde cada término de la ec.(4.10) que está entre corchetes representa el promedio de ensamble de la proyección longitudinal del término correspondiente del lado derecho de la ec.(4.8).

$$0 \equiv 1, \quad (4.11a)$$

$$0 \text{---} \bullet \equiv \alpha \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_j \hat{q} \cdot \vec{T}_{IJ} \cdot \hat{q} \rangle \quad (4.11b)$$

$$= n \alpha \lim_{q \rightarrow 0} \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_{12}) d^3 R_2,$$

$$\begin{aligned}
 \text{O} \cdot \text{O} &\equiv \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \vec{T}_{ik} \cdot \vec{T}_{kj} \cdot \hat{q} \rangle, \quad j \neq i \\
 &= n^2 \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \int \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \hat{q} \rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \\
 &\quad \times d^3 R_2 d^3 R_3 \quad (4.11c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{O} \circ &\equiv \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \langle \sum_j \hat{q} \cdot \vec{T}_{ij} \cdot \vec{T}_{ji} \cdot \hat{q} \rangle \\
 &= n \alpha^2 \lim_{q \rightarrow 0} \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{21} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_{12}) d^3 R_2 \quad (4.11d)
 \end{aligned}$$

y así sucesivamente.

Cada diagrama puede verse como un proceso de polarización elemental (ver Tabla 4.1) que contribuye a la polarización de una esfera dada (punto blanco). Por ejemplo la ec.(4.11b) corresponde al proceso en el cual E^0 polariza a una esfera (punto negro) cuyo campo dipolar (línea) polariza directamente la esfera escogida (punto blanco). La ec.(4.11c) es la interacción indirecta más simple entre dos partículas, mientras que la ec.(4.11d) representa la auto interacción de una esfera a través de su efecto en una segunda esfera.

s	r	1	2	3	
1					
2					
3					

TABLA 4.1. Diagramas de orden más bajo. r es el número de líneas y s es el número de puntos negros.

Es interesante notar que estos diagramas no contemplan la auto-interacción directa, es decir, $T_{jj} = 0$ y que todos los pares

de tensores sucesivos $\vec{T}_{pq} \cdot \vec{T}_{rs}$ en la ec.(4.9) tienen $q=r$. Por lo tanto todas las gráficas con s puntos negros y r líneas se pueden dibujar sin levantar el lápiz del papel y no se puede unir un punto directamente consigo mismo (gráficas eulerianas).

Para obtener el valor correspondiente a cada gráfica numeramos cada punto con un índice distinto de 1 a n , recorremos la gráfica en orden comenzando por el punto blanco (índice i_0) y escribimos $\alpha \vec{T}_{i_{p-1} i_p}$ cuando pasamos por la p -ésima línea que une los puntos i_{p-1} e i_p . Luego tomamos la proyección longitudinal y sumamos sobre todas las posibles formas de numerar con un i_0 fijo. Finalmente, al promediar sobre el ensamble y tomar el límite cuando $q \rightarrow 0$ obtenemos

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left[\alpha^r \langle \sum \hat{Q} \cdot \vec{T}_{i_0 i_1} \cdot \vec{T}_{i_1 i_2} \cdots \vec{T}_{i_{r-1} i_r} \cdot \hat{Q} \rangle \right].$$

Dado que el ensamble es homogéneo, esta expresión es independiente de i_0 y al tomar el promedio sobre todas las posibles formas de numerar todas éstas contribuyen lo mismo a la suma. Por lo tanto podemos escoger $i_0 = 1$ y numerar el resto de las partículas desde 2 hasta $s+1$, donde s es el número de puntos negros y multiplicar este término por $N^s [1 + O(\frac{1}{N})] \approx N^s$. Luego promediamos sobre el ensamble utilizando la función de distribución de $s+1$ partículas $\rho^{(s+1)}(R_1, \dots, R_{s+1})$. Finalmente, tomando el límite termodinámico obtenemos

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left[n^s \alpha^r \int \cdots \int \hat{Q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdots \vec{T}_{r-1,r} \cdot \hat{Q} \times \rho^{(s+1)}(R_1, R_2, \dots, R_{s+1}) d^3 R_2 \cdots d^3 R_{s+1} \right].$$

En las ecs.(4.11) se muestran ejemplos de la correspondencia entre la expresión de arriba y su gráfica particular.

Es posible clasificar las gráficas de acuerdo con su número de líneas y puntos. Por ejemplo, si $G(r,s)$ es la suma de todas las

gráficas posibles con r líneas y s puntos negros (todas las gráficas tienen un punto blanco y $r \geq s$), entonces, cada uno de los términos en $G(r,s)$ contiene el factor $\alpha^r n^s$.

Para estimar la importancia relativa de los distintos diagramas, utilizamos las cantidades adimensionales definidas antes $\tilde{\alpha}$ y f . Podemos ver que cada diagrama es proporcional a $\tilde{\alpha}^r f^s$. Así para una polarizabilidad $\tilde{\alpha}$ dada, una expansión a bajas fracciones de llenado f requerirá de las gráficas con el menor número de puntos negros para un número dado de líneas. Por otra parte, dada una fracción de llenado de esferas una expansión para bajas polarizabilidades requerirá de las gráficas con el menor número de líneas para un número dado de puntos negros.

En la Tabla 4.1 agrupamos en potencias de $\tilde{\alpha}$ y f las primeras gráficas; todas las gráficas que están en la misma columna tienen el mismo número de líneas y las que están en el mismo renglón tienen el mismo número de puntos.

El principal problema que existe para calcular los distintos tipos de diagramas es el conocimiento de la función de distribución de m - partículas. En el caso de los medios compuestos lo más adecuado sería su determinación experimental debido a que la distribución estadística de las partículas depende del proceso de preparación de la muestra.

En cada diagrama el efecto más importante de la correlación entre partículas es el evitar el traslape entre partículas conectadas entre sí (i y j) debido al polo de \tilde{T}_{ij} cuando $R_{ij} \rightarrow 0$. Como ésta es una propiedad de dos partículas, para mantener el análisis lo más simple posible y al mismo tiempo tomar en cuenta la correlación más importante, tomamos la región de baja densidad en donde la función de distribución de m - partículas para una gráfica dada con $m > 1$ puntos puede aproximarse como el producto

$$\rho^{(m)}(R_1, R_2, \dots, R_m) \approx \prod_{(i,j)} \rho^{(2)}(R_{ij}) \quad (4.12)$$

tomado sobre todos los pares de puntos (i,j) directamente conectados por al menos una línea. Entonces, podemos escribir la ec.(4.10) de la siguiente forma

$$\xi = 0 + \binom{\bullet}{0} + \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \end{array} + \binom{\bullet}{0} \right] + \dots \quad (4.13)$$

en donde cada diagrama es irreducible; lo que significa que no puede separarse en dos diagramas independientes cortando una sola línea.

Usando estas aproximaciones es posible realizar distintas sumas infinitas de distintas clases de diagramas.

Sumas diagramáticas

Conocer la importancia relativa de cada uno de los diagramas para un sistema dado es un problema difícil. Sin embargo, podemos seleccionar sumas infinitas de diagramas que sean útiles para casos específicos.

-Aproximación de campo medio

Si hacemos la aproximación

$$\xi = 0 = 1 \quad (4.14)$$

obtenemos la teoría de Maxwell Garnett ec.(3.30). Por otra parte, demostramos en el capítulo anterior que la teoría de Maxwell Garnett corresponde a una aproximación de campo medio en la que se desprecia la contribución de las fluctuaciones de los momentos dipolares al campo local. Esto se debe a que los diagramas de ciclos cerrados son los responsables de la auto-polarización de una partícula a través de las demás. En otras palabras, los bucles son responsables de la correlación entre los momentos dipolares y las posiciones relativas de las esferas, lo que da origen a las

fluctuaciones de sus correspondientes momentos dipolares.

-Diagramas para baja densidad^[5]

Los diagramas que se necesitan sumar para un régimen de baja densidad son aquellos que tienen muchas líneas para un número dado de puntos. Considerando procesos de auto-polarización representados por vértices o que parten de una esfera dada, polariza el resto de las esferas y regresa a la esfera original, entonces podemos escribir

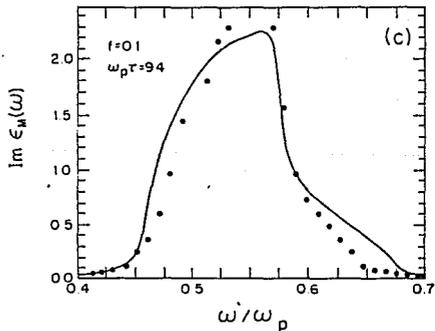
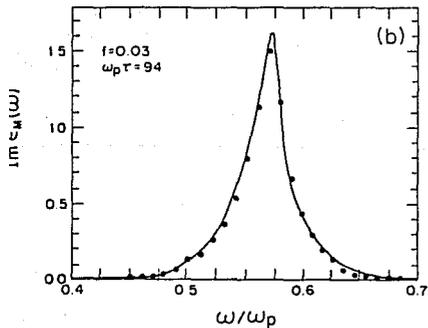
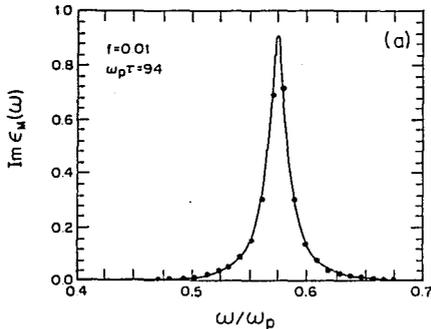


Fig.4.1. $\text{Im } \epsilon_M$ como función de ω/ω_p para fracciones de llenado (a) 0.01, (b) 0.03, y (c) 0.1. La línea sólida corresponde a la suma diagramática dada por la ec.(4.15) y los puntos son los resultados de la simulación numérica de Kumar y Cukier.

$$\xi = 0 + \text{---} + \text{---} + \dots \quad (4.15a)$$

donde el vértice renormalizado \circ está definido como

$$\circ = \text{O} + \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \dots \quad (4.15b)$$

$$= 1 + \eta + \eta^2 + \dots = \frac{1}{1 - \eta}$$

con

$$\text{diagrama 1} = \eta = \text{diagrama 1a} + \text{diagrama 1b} + \text{diagrama 1c} + \dots \quad (4.15c)$$

Se ha mostrado que esta suma diagramática produce excelentes resultados para bajas densidades como se puede ver en la Fig. 4.1. En esta figura se muestran los resultados obtenidos con esta suma diagramática para un sistema de esferas de Drude con $\omega_p \tau = 94$ sumergidas en el vacío y se comparan con los resultados obtenidos de una simulación numérica reportada por Kumar y Cukier, para fracciones de llenado $f = 0.01$; 0.03 ; y 0.1 . Para la función de correlación de dos partículas se usó la aproximación de volumen excluido (hole correction) $\rho^{(2)}(R) = \theta(R-2a)$, donde θ es la función escalón.

-Teoría del vértice renormalizado (TVR)

En esta sección vamos a considerar un conjunto de diagramas simplemente-conexos. Por simplemente-conexos queremos decir que cualquier punto i puede ser separado de cualquier otro punto j cortando a lo más dos líneas que salgan de i

$$\xi = \circ = \text{O} + \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \dots \quad (4.16)$$

y en donde

$$\text{diagrama 1} \cong \begin{pmatrix} \circ \\ \circ \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

entonces encontramos que^[4] ξ cumple una ecuación algebraica de segundo grado dada por

$$\xi^2 \binom{\bullet}{0} - \xi + 1 = 0 \quad (4.18)$$

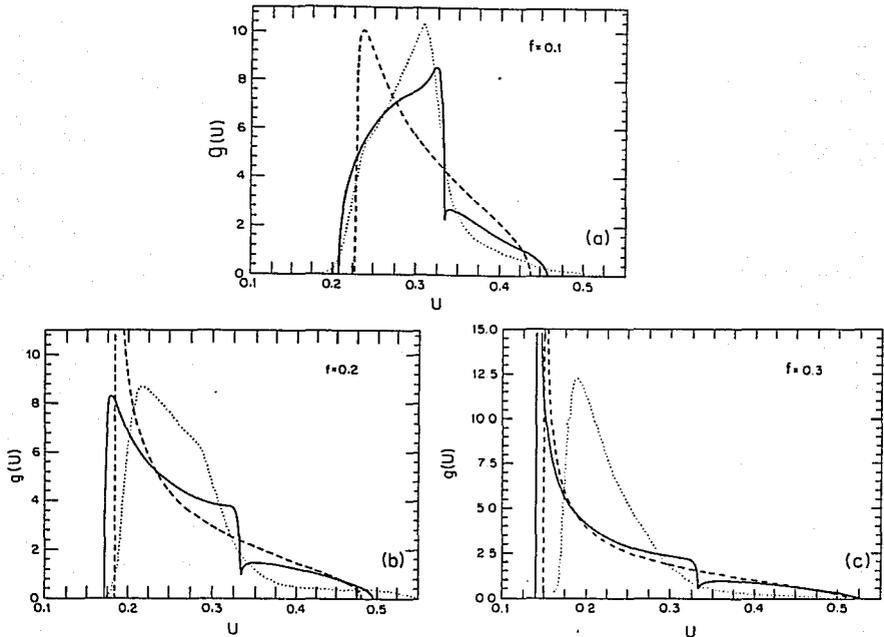


Fig.4.2. La función espectral $g(u)$ como función de u para fracciones de llenado (a)0.1, (b)0.2, y (c)0.3. La línea continua corresponde a los diagramas para bajas densidades [ec.(4.15)] y la entrecortada a la teoría TVR [ec.(4.18)]. La línea punteada es la simulación numérica descrita en el capítulo tres (Ref.17)

Evaluando la integral correspondiente a $\binom{\bullet}{0}$ obtenemos que

$$\binom{\bullet}{0} = \frac{1}{4} \int_e^{(2)} \alpha^2 \quad (4.19)$$

en donde

$$f_e^{(z)} = 3f \int_0^{\infty} \frac{\rho^{(z)}(2\alpha_0 X)}{X^4} dX.$$

Utilizando el hecho de que $\xi = \tilde{\alpha}^* / \tilde{\alpha}$, y que ϵ_M está dado por la ec.(4.6) tenemos entonces una fórmula simple para ϵ_M en donde lo único que hay que resolver es la ecuación algebraica de segundo grado (4.18). Como podemos ver, en esta última suma diagramática interviene la función de correlación de dos partículas a través de la integral $f_e^{(z)}$.

En la Fig.4.2 graficamos los resultados obtenidos con esta suma diagramática y con los de la ec.(4.15) en términos de la función espectral $g(u)$ definida anteriormente. Para la función de correlación de dos partículas se usó la aproximación de volumen excluido (HC). Además se comparan estos resultados con los obtenidos mediante la simulación numérica descrita en el capítulo tres para fracciones de llenado $f = 0.1, 0.2, \text{ y } 0.3$. Podemos observar que para $f = 0.1$ los diagramas para bajas densidades se ajustan mejor a la simulación que la teoría TVR. Sin embargo, para $f = 0.2$ el ajuste no es tan bueno y la curva obtenida con los diagramas para bajas densidades se parece más a la de la teoría TVR. Para $f = 0.3$ las curvas obtenidas con los diagramas para baja densidad y los de la teoría TVR son muy parecidas y están desplazadas hacia valores menores de u comparados con la simulación numérica.

-Diagramas de anillos^[4]

Si en lugar de la aproximación hecha en la ec.(4.17), consideramos la siguiente suma

$$\text{Diagrama con anillo} \equiv \text{Diagrama con 2 partículas} + \text{Diagrama con 3 partículas} + \text{Diagrama con 4 partículas} + \dots \quad (4.20)$$

entonces, se puede mostrar^[4] que

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} f_e (\tilde{\alpha}^*)^2 + f^2 (\tilde{\alpha}^*)^3 I(f\tilde{\alpha}^*), \quad (4.21)$$

en donde

$$I(f\tilde{\alpha}^*) = \frac{1}{6\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sigma^3 (1-2f\tilde{\alpha}^* \sigma)}{(1-2f\tilde{\alpha}^* \sigma)(1+f\tilde{\alpha}^* \sigma)} y^2 dy \quad (4.22)$$

y

$$\sigma(y) = -3 \int_0^{\infty} \frac{j_1(R(y/2a))}{R(y/2a)} \frac{d\rho^{(2)}(R)}{dR} dR. \quad (4.23)$$

Utilizando la aproximación de volumen excluido (HC) para $\rho^{(2)}(R)$ esta última integral se reduce a

$$\sigma(y) = -3 j_1(y)/y, \quad (4.24)$$

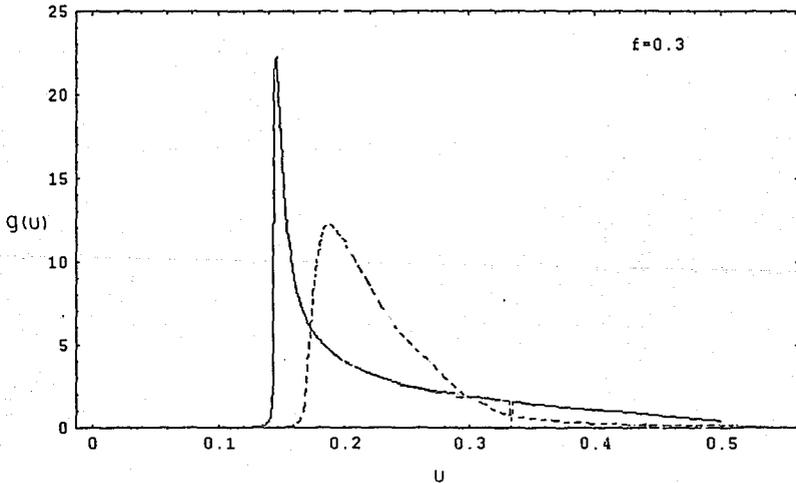


Fig.4.3. La función espectral $g(u)$ como función de u para una fracción de llenado $f = 0.3$. La línea continua corresponde a tomar los diagramas de anillos [ec.(4.21)]. La línea punteada es la simulación numérica.

La Fig. 4.3 muestra la función espectral $g(u)$ para una fracción de llenado $f = 0.3$, tal y como se obtiene de esta aproximación. Como se puede observar, al tomar la serie completa ec.(4.20) la forma de $g(u)$ cambia respecto de la curva correspondiente a la teoría TVR [ec.(4.17)] que es un caso particular de la ec.(4.20) en el que únicamente se considera el primer término de esta serie.

Los resultados muestran que al ir aumentando la fracción de llenado, las curvas correspondientes a los diagramas para bajas densidades ec.(4.15) y los utilizados en la teoría TVR ec. (4.18) se parecen cada vez más. Esto significa que los diagramas utilizados en la aproximación para bajas densidades prácticamente no tienen ningún efecto para grandes fracciones de llenado, en las que los diagramas que tienen una mayor influencia son los utilizados en las ecs.(4.18) y (4.21). Por otro lado, las graficas de $g(u)$ se encuentran desplazadas hacia valores pequeños de u con respecto a los obtenidos con la simulación numérica.

A pesar de que en el régimen de bajas densidades se han obtenido excelentes resultados al comparar con la simulación numérica, las sumas diagramáticas mencionadas con anterioridad, no dan buenos resultados cuando la fracción de llenado se incrementa a valores mayores de 0.1 aproximadamente. En el capítulo siguiente se propone una forma fenomenológica de atacar el problema para tratar de encontrar resultados que se asemejen más a los de la simulación numérica para fracciones de llenado altas.

CORRELACION DE TRES Y CUATRO PARTICULAS

Hemos hecho un análisis de la respuesta dieléctrica para el sistema de esferas primero en términos de la teoría de campo medio y luego en términos de un enfoque diagramático. Vimos que en la teoría de campo medio se desprecian por completo las fluctuaciones al campo local debido al desorden espacial y que estas fluctuaciones se toman en cuenta en el enfoque diagramático a través de los diagramas con ciclos cerrados.

En este capítulo vamos a desarrollar una teoría de medio efectivo que toma en cuenta la presencia de las fluctuaciones pero desde un punto de vista diferente al diagramático. Como veremos, este procedimiento nos conduce como caso particular a una de las sumas diagramáticas presentadas en el capítulo 4. La característica de este nuevo enfoque es que parte de un procedimiento más intuitivo que el usado en la formulación diagramática, sin embargo, tiene la desventaja de que es menos general.

Teoría de la Polarizabilidad Renormalizada (TPR)

El procedimiento que se plantea en esta sección para calcular el valor de la función dieléctrica efectiva del sistema de esferas idénticas dentro de la aproximación dipolar cuasi-estática es básicamente el mismo que se siguió en el capítulo 3 para la teoría de campo medio, sólo que en este caso tomamos en cuenta la presencia de las fluctuaciones en el campo local debidas al desorden espacial de las esferas a través de un parámetro escalar. Además, usaremos por conveniencia el campo de Lorentz definido por la ec.(4.1b).

Mostramos en el capítulo 4 que el momento dipolar inducido en la i -ésima esfera se puede escribir de la siguiente manera

$$P_i = \alpha(\omega) \left[E_i^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot P_j \right], \quad (5.1)$$

donde E_i^L es el campo de Lorentz definido por la ec.(4.1b) y $\Delta \vec{T}_{ij} \equiv \vec{T}_{ij} - \langle \vec{T} \rangle$.

Analogamente a lo que hicimos con la ec.(3.21) podemos re-escribir la ec.(5.1) de la siguiente forma

$$P_i = \alpha \left[\hat{Q} E^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \langle P \rangle + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot (P_j - \langle P \rangle) \right] \quad (5.2a)$$

$$= \alpha \left[\hat{Q} E^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \langle P \rangle + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta P_j \right] \quad (5.2b)$$

Ahora, en lugar de suponer que en todas las esferas se induce el mismo momento dipolar como se hizo en la teoría de campo medio, definimos el tensor de polarizabilidad renormalizada $\vec{\alpha}_i''$ por medio de la ecuación.

$$P_i = \vec{\alpha}_i'' \cdot \left[\hat{Q} E^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \langle P \rangle \right] \quad (5.3)$$

donde los efectos producidos por las fluctuaciones dipolares en el campo local están contenidos en $\vec{\alpha}_i''$, la cual en general depende tanto de i como del miembro del ensamble. Para determinarla por completo se necesitan los momentos dipolares $\{P_j\}$ para cada miembro del ensamble y para tres direcciones linealmente independientes del campo externo. De esta manera la reformulación del problema en términos de la polarizabilidad renormalizada no representa ninguna utilidad a menos que se proponga una aproximación conveniente. Aquí proponemos la siguiente aproximación

$$\vec{\alpha}_i'' \equiv \alpha'' \vec{1} \quad (5.4)$$

en donde $\vec{1}$ es el tensor unitario y α^* es un escalar independiente de i y es el mismo para todas las realizaciones del ensamble.

Tomando en cuenta que $\langle \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \rangle = 0$, observamos que poner $\alpha^* = \alpha$ es equivalente a despreciar los efectos producidos por las fluctuaciones y se recupera entonces la teoría de campo medio.

Siguiendo el mismo procedimiento usado en el cap. 3 pero con α^* en vez de α obtenemos nuevamente una relación de tipo Clausius-Mossotti entre la función dieléctrica efectiva ϵ_M y la polarizabilidad renormalizada α^* .

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha}^* \quad (5.5)$$

donde $\tilde{\alpha}^* = \alpha^* / a_0^3$.

Correlación de tres partículas

Ya que obtuvimos una relación entre α^* y ϵ_M buscamos ahora calcular α^* incluyendo de la mejor manera posible la contribución de las fluctuaciones. Para hacer esto demandamos auto-consistencia entre las ecs.(5.4), (5.3) y (5.1), lo cual nos conduce a

$$P_i = \alpha \left[\hat{q} E^L + \alpha^* \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \left[\hat{q} E^L + \sum_k \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \langle P \rangle \right] \right] \quad (5.6)$$

Tomando el promedio estadístico y la proyección longitudinal de esta ecuación obtenemos

$$\langle P \rangle^L = \alpha \left[[1 + \alpha^* \langle \sum_j \Delta \vec{T}_{ij}^L \rangle] E^{L,L} + \alpha^* \langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \hat{q} \rangle \langle P \rangle^L \right] \quad (5.7)$$

Finalmente, substituyendo $\langle P \rangle^L = \alpha^* E^{L,L}$ en ambos lados de la ec.(5.7) y tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$, obtenemos una ecuación algebraica de segundo grado

$$\frac{\alpha^*}{\alpha} = 1 + (\alpha^*)^2 \lim_{q \rightarrow 0} \Delta T^2(q) \quad (5.8a)$$

que nos da α^* en términos de α y la proyección longitudinal de la varianza de la interacción dipolar.

$$\Delta T^2(q) \equiv \left\langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \vec{T}_{lj}(q) \cdot \vec{T}_{jk}(q) \cdot \hat{q} \right\rangle - \left\langle \sum_j \hat{q} \cdot \vec{T}_{lj}(q) \cdot \hat{q} \right\rangle^2 \quad (5.8b)$$

Es conveniente definir, una fracción efectiva de llenado como $f_e = 4a^6 \lim_{q \rightarrow 0} \Delta T^2$. Usando esta definición en la ec.(5.8a) podemos escribir

$$\frac{1}{4} f_e \tilde{\alpha} (\tilde{\alpha}^*)^2 - \tilde{\alpha}^* + \tilde{\alpha} = 0 \quad (5.8c)$$

La solución de la ec.(5.8c) en términos de f_e es

$$\frac{\tilde{\alpha}^*}{2} = \frac{1 - (1 - f_e \tilde{\alpha}^2)^{1/2}}{f_e \tilde{\alpha}} \xrightarrow{f_e \rightarrow 0} \frac{\tilde{\alpha}}{2} \left[1 + \frac{f_e}{4} \tilde{\alpha}^2 + \dots \right] \quad (5.9)$$

en donde se ha escogido el signo menos antes de la raíz cuadrada para que $\alpha^* \rightarrow \alpha$ cuando $f_e \rightarrow 0$. Esto significa que en el límite de bajas densidades recuperamos la relación de Clausius-Mossotti.

El cálculo de la fracción efectiva de llenado f_e se puede hacer en términos de las funciones de correlación definidas anteriormente. El primer término del lado derecho de la ec.(5.8b) está dado por

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \vec{T}_{lj} \cdot \vec{T}_{jk} \cdot \hat{q} \right\rangle \quad (5.10) \\ & = n^2 \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \hat{q} \rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) d^3 R_2 d^3 R_3 \\ & \quad + n \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{21} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_1, R_2) d^3 R_2 \end{aligned}$$

en donde las $\rho^{(m)}$ son las funciones de correlación de m partículas del sistema. Nótese que con este procedimiento se incluye en f_e la función de correlación hasta de tres partículas.

Todas las integrales que aparecen en la ec.(5.10) son bien comportadas porque las singularidades que aparecen en los tensores de interacción dipolo-dipolo son removidas por las funciones de correlación, las cuales se hacen cero cuando la distancia entre dos esferas es menor a su diámetro.

En la región de baja densidad es posible aproximar

$$\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \cong \rho^{(2)}(R_1, R_2) \rho^{(2)}(R_2, R_3) \quad (5.11)$$

Usando esta aproximación junto con las ecs.(5.8b), (5.8c) y (5.10) obtenemos que f_e está dada por

$$f_e = f_e^{(2)} = 3f \int_0^{\infty} \frac{\rho^{(2)}(2\alpha_0 X)}{X^4} dX \quad (5.12)$$

Esta expresión coincide con el resultado obtenido en la teoría del vértice renormalizado (TVR) desarrollada en el cap. 4 [ecs.(4.18) y (4.19)], pero esta vez partiendo de una teoría de medio efectivo cuyo principal mérito consiste en su simplicidad y el claro significado físico de sus aproximaciones.

Los resultados obtenidos con esta aproximación se graficaron en la fig.4.2, en donde se observó que las curvas correspondientes para $g(u)$ están desplazadas hacia la izquierda respecto de los resultados obtenidos con la simulación numérica.

Esto nos hace pensar que dicho corrimiento se debe a que la aproximación propuesta para la función de correlación de tres partículas ec.(5.11) no es satisfactoria, al menos, para fracciones de llenado altas. Por lo tanto, si queremos obtener un mejor ajuste con la simulación, es necesario tomar en cuenta la función de correlación de tres partículas de forma más precisa.

La función de correlación de tres partículas se puede escribir de la siguiente forma

$$\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \Delta\rho + \rho^{(2)}(R_1, R_2)\rho^{(2)}(R_2, R_3) \quad (5.13)$$

en donde $\Delta\rho = \rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) - \rho^{(2)}(R_1, R_2)\rho^{(2)}(R_2, R_3)$.

Usando esta expresión junto con la eq.(5.8) y (5.10) obtenemos

$$\Delta T^2(q) \cong n^2 \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \hat{q} \Delta\rho \, d^3R_2 \, d^3R_3 + \frac{1}{4} \frac{f_e^{(2)}}{a^6} \quad (5.14)$$

Si llamamos I a la integral del lado derecho de la ec.(5.14) entonces podemos escribir la fracción efectiva de llenado como

$$f_e = f_e^{(3)} + f_e^{(2)} \quad (5.15)$$

en donde $f_e^{(3)} = 4a^6 n^2 I$.

Aproximación de superposición de Kirkwood

En esta sección tomamos para $\rho^{(3)}$ la aproximación de superposición (SA) de Kirkwood, es decir

$$\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \cong \rho^{(2)}(R_{12})\rho^{(2)}(R_{23})\rho^{(2)}(R_{13}) \quad (5.16)$$

que expresa la función de correlación de tres partículas en términos de la función de correlación de dos partículas de todas las parejas posibles. Obsérvese que se ha usado el hecho de que el sistema es homogéneo para escribir

$$\rho^{(2)}(R_i, R_j) = \rho^{(2)}(R_{ij}) \quad (5.17)$$

Con estas aproximaciones a la mano podemos escribir

$$\Delta \rho^{SA} = \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) [\rho^{(2)}(R_{13}) - 1]. \quad (5.18)$$

Substituyendo la ec.(5.18) en la integral I obtenemos

$$I = 2 \int \frac{P_2(\cos\theta)}{R_{12}^3 R_{23}^3} \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) [\rho^{(2)}(R_{13}) - 1] d^3 R_{12} d^3 R_{23} \quad (5.19)$$

Como en el caso de las ecs.(4.15) y (4.19), escogemos la aproximación de volumen excluido (HC) $\rho^{(2)}(R) = \theta(R-2a)$ con lo que obtenemos el siguiente valor de la integral I¹

$$I = -\frac{5}{3} \Pi^2 \quad (5.20)$$

Substituyendo este resultado en la ec.(5.15) obtenemos finalmente

$$f_e = -\frac{15}{4} f^2 + f \quad (5.21)$$

Hasta ahora sólo hemos usado la aproximación de volumen excluido (HC) para $\rho^{(2)}(R)$, sin embargo, es posible examinar la dependencia de la ec.(5.8) para otras elecciones de las funciones de correlación de dos y tres partículas $\rho^{(2)}(R)$ y $\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$. Afortunadamente la ec.(5.15) con las integrales definidas por las ecs.(5.12b) y (5.19) aparece en la teoría de Kirkwood-Yvon^[19,20] y ha sido estudiada en detalle por Stell y Rushbrook^[21] usando diferentes aproximaciones para $\rho^{(2)}$ y $\rho^{(3)}$ dentro del modelo de esferas duras. En la fig.5.1 reproducimos sus resultados graficando f_e como función de f . En dicha gráfica las curvas marcadas como:

(*) SA+HC corresponde a tomar f_e tal y como se obtiene a partir de la ec.(5.21),

(**) $J_{(3)}(0)$ significa que se usó $f_e^{(2)}$ tal y como se obtiene a partir de cálculos de tipo Monte-Carlo y en $f_e^{(3)}$ se utilizó

¹Ver apéndice.

SA para $\rho^{(3)}$ y HC para $\rho^{(2)}$

(*) SA+PY corresponde a tomar SA para $\rho^{(3)}$ y a $\rho^{(2)}$ tal y como se obtiene a partir de la teoría de Percus-Yevick.

La única manera de evitar la SA en la evaluación de $f_3^{(3)}$ es mediante un cálculo de Monte-Carlo. Este cálculo ya ha sido hecho^[21] pero únicamente para $f \approx 0.46$ que es el punto marcado como AWS y proviene de sumar $f_e^{(2)}$ y $f_e^{(3)}$ obtenidos directamente mediante una simulación del tipo Monte-Carlo, el resto de la curva es una extrapolación "a ojo" de lo que Stell y Rushbrook consideran es la mejor predicción para f_e .

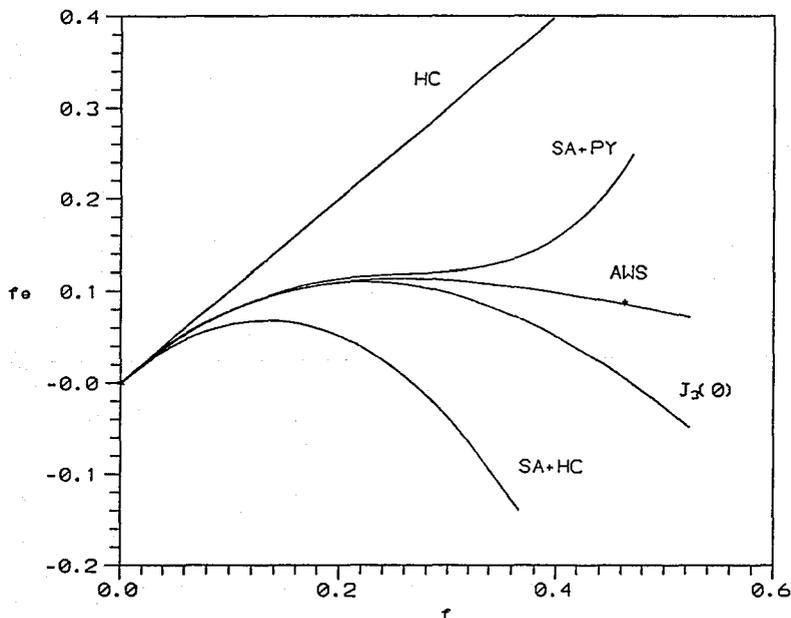


Fig.5.1. Curvas correspondientes a la fracción efectiva de llenado f_e como función de la fracción de llenado f . Los símbolos se definen en el texto. [Las curvas se tomaron de: Stell y Rushbrooke 1974, Chem. Phys. Lett. 24 531]

(*) Finalmente, en la curva marcada como HC se aproximó $\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \rho^{(2)}(R_1, R_2) \rho^{(2)}(R_2, R_3)$ y se tomó HC para $\rho^{(2)}$.

En la fig. 5.2 se grafica la función espectral $g(u)$ usando distintas elecciones de f_e . Para la curva continua se tomó $f_e = f_e(\text{AWS})$, para la curva entrecortada se tomó $f_e = f_e(\text{HC})$ [esta curva es la correspondiente en la fig.(4.2)] y la línea punteada es la simulación numérica. En la parte (a) se grafican los resultados para $f=0.1$, y en la parte (b) para $f=0.3$. El efecto más notable de haber tomado valores más realistas para $\rho^{(2)}$ y $\rho^{(3)}$ es que la curva de $g(u)$ se recorre un poco hacia la derecha, ajustandose mejor a la posición de la curva correspondiente a la simulación, pero sin cambiar en términos generales el perfil de la curva en la que se usó $f_e = f_e(\text{HC})$. Este corrimiento es mayor para fracciones de llenado altas ya que como se ve en la fig.5.1, para f pequeñas todas las f_e se parecen, en cambio cuando f crece, las diferencias entre las distintas f_e aumentan.

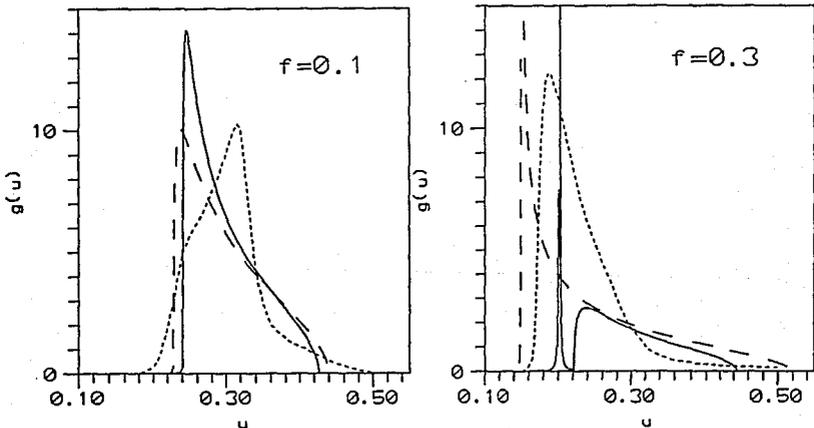


Fig.5.2. La función espectral $g(u)$ como función de u para fracciones de llenado: (a) $f=0.1$, y (b) $f=0.3$. La curva continua (entrecortada) proviene de tomar para f_e las curvas marcadas como AWS (HC) en la fig.5.1.

Estos resultados junto con los del capítulo anterior muestran que para fracciones de llenado de hasta $f \approx 0.1$ la aproximación $\rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \approx \rho^{(2)}(R_1, R_2) \rho^{(2)}(R_2, R_3)$ es bastante satisfactoria aunque es necesario tomar más diagramas que los que se consideran en la teoría TPR. Sin embargo, para fracciones de llenado mayores ($f \approx 0.3$) las correlaciones entre las partículas se hacen más importantes, lo cual se refleja al tomar mejores aproximaciones para la función de correlación de tres partículas ya que se produce un corrimiento en la curva para $g(u)$ ajustándose mejor a los resultados de la simulación numérica, sin embargo, el ajuste aún no es muy bueno. Además, podemos ver la presencia de un polo aislado para $f=0.3$ que no aparece en los diagramas de anillos ni en la simulación numérica. La razón de este polo es la siguiente: Al despejar ϵ_M de la ec.(5.5) obtenemos $\epsilon_M = \epsilon_b(1+2f\tilde{\alpha}^*)/(1-f\tilde{\alpha}^*)$, lo cual quiere decir que el polo aparece siempre que $1-f\tilde{\alpha}^* = 0$ y esto sucede cuando $u = (1-f)/3 - f_e/(12f)$ con la restricción de que $f^2 \geq f_e/4$. Más adelante, veremos como la función de correlación de cuatro partículas modifica aún más estos resultados.

Comparación entre la teoría de la polarizabilidad renormalizada y la teoría de Kirkwood e Yvon

En la teoría para la función dieléctrica de fluidos no polares iniciada por Kirkwood^[19] (1936) e Yvon^[20] (1937) se considera un sistema de dipolos puntuales polarizables que interaccionan entre sí y se estudian las desviaciones respecto a la ecuación de Clausius-Mossotti.

Esta teoría se puede resumir en dos ecuaciones. La función dieléctrica se escribe en la forma

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha} [1 + S] \quad (5.21)$$

(para fluidos no polares ϵ_M sería la función dieléctrica, $\epsilon_b=1$, α la polarizabilidad de cada átomo, y f la fracción de llenado de

los átomos). S es una cantidad que representa las correcciones a la fórmula de Clausius-Mossotti (CM). Esta cantidad fue calculada por Kirkwood e Yvon hasta el término proporcional a $\tilde{\alpha}^2$ y encontraron lo siguiente

$$S_2 = \frac{1}{4} \tilde{\alpha}^2 \left[3f \int_0^\infty \frac{\rho^{(2)}(2a_0 X)}{X^4} dX \right. \\ \left. + 8\alpha^6 n^2 \int \frac{P_2(\cos\theta)}{R_{12}^3 R_{23}^3} \left[\rho^{(3)}(R_{12}, R_{23}) - \rho^{(2)}(R_{12})\rho^{(2)}(R_{23}) \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} \right] \quad (5.22)$$

podemos escribir esta última ecuación en el lenguaje de medios compuestos en términos de la fracción efectiva de llenado f_e [ec.(5.15)] para obtener

$$S_2 = \frac{1}{4} f_e \tilde{\alpha}^2 \quad (5.23)$$

substituyendo este resultado en la ec.(5.21) encontramos que la teoría de Kirkwood-Yvon (KY) se puede escribir como

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha} \left[1 + \frac{1}{4} f_e \tilde{\alpha}^2 \right] \quad (5.24)$$

Por otra parte, habíamos visto que en la teoría TPR, la solución de $\tilde{\alpha}^*$ [ec.(5.8c)] en términos de f_e es

$$\tilde{\alpha}^* = 2 \frac{1 - (1 - f_e \tilde{\alpha}^2)^{1/2}}{f_e \tilde{\alpha}} \cong \tilde{\alpha} \left[1 + \frac{f_e}{4} \tilde{\alpha}^2 + \dots \right] \quad (5.25)$$

substituyendo este resultado en la ec.(5.5) podemos escribir la teoría de la polarizabilidad renormalizada de la siguiente forma

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_b}{\epsilon_M + 2\epsilon_b} = f \tilde{\alpha} \left[1 + \frac{1}{4} f_e \tilde{\alpha}^2 + \dots \right] \quad (5.26)$$

Comparando las ecs.(5.24) y (5.26) vemos que la teoría de Kirkwood-Yvon es una aproximación a la teoría de la polarizabilidad renormalizada en el que se desprecian los términos de orden superior a $f_e \tilde{\alpha}^2$. En el límite de bajas polarizabilidades los términos de orden superior a $\tilde{\alpha}^2$ no tienen ninguna influencia y por lo tanto, las dos teorías coinciden. Para el sistema de esferas $\tilde{\alpha} = (\epsilon_s - \epsilon_b) / (\epsilon_s + 2\epsilon_b)$, esto significa que a bajas polarizabilidades $\epsilon_s \approx \epsilon_b$, es decir, cuando la función dieléctrica de las esferas es muy similar a la función dieléctrica del medio en el que se encuentran sumergidas, lo cual sucede lejos de las resonancias, las dos teorías predicen los mismos resultados para la función dieléctrica efectiva. En cambio, para grandes valores de la polarizabilidad (cerca de las resonancias) las correcciones a la teoría de Kirkwood-Yvon comienzan a ser importantes.

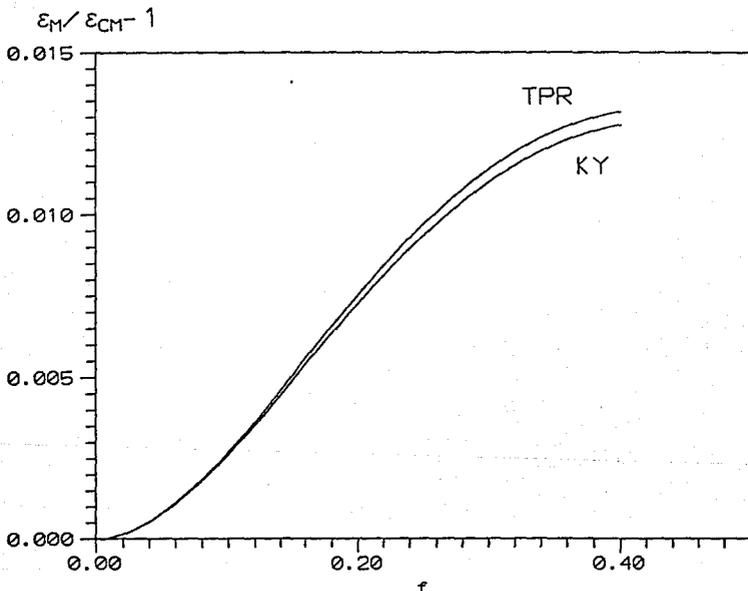


Fig.5.3.Desviación relativa al valor de Clausius-Mossotti como función de f para materiales transparentes. Se escogió $\epsilon_s/\epsilon_b = 24/2$ y $f_e = f$ (AWS). La línea continua es la teoría TPR y la línea de trazos es la teoría KY.

Como ilustración de esto, en la Fig.5.3 graficamos la desviación relativa respecto al valor de ϵ_M obtenido con la ec. de Clausius-Mossotti [ec.(3.30)] en la región de transparencia, es decir, en la región donde la función dieléctrica es real. Podemos ver que las curvas obtenidas son muy parecidas a pesar de que el

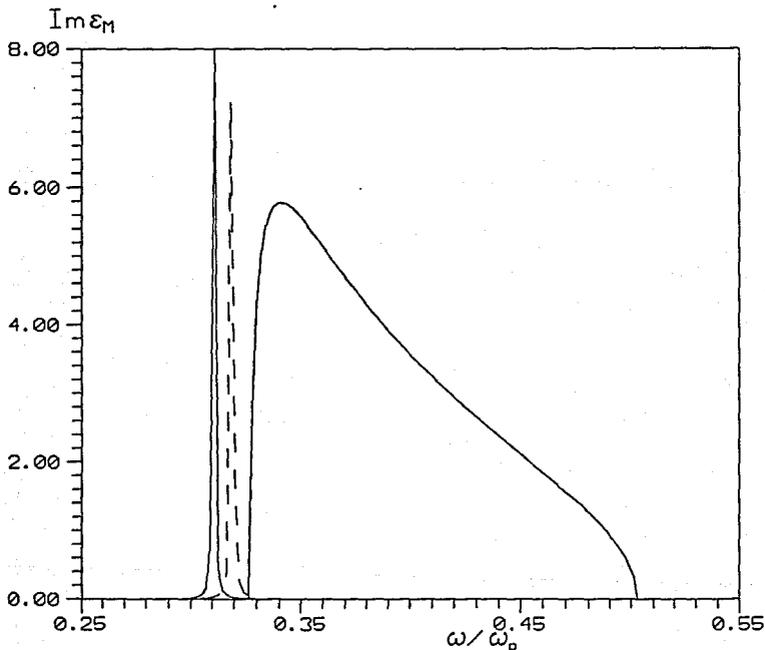


Fig.5.4. Parte imaginaria de ϵ_M para un sistema de esferas de Drude. Se escogió $\omega \tau = 100,000$ y $f = 0.3$. La línea continua es la teoría TPR y la línea de trazos es la teoría KY.

contraste entre la función dieléctrica de las esferas y la del medio es muy grande ($\epsilon_s \gg \epsilon_b$), de haber utilizado $\epsilon_s \cong \epsilon_b$ las curvas para TPR y KY hubieran sido prácticamente idénticas. En

cambio, si no estamos en la región de transparencia, las diferencias entre la teoría TPR y KY son notables.

En la Fig.5.4 graficamos la parte imaginaria de ϵ_M como función de $\tilde{\omega}$ para un sistema de esferas de Drude sumergidas en gelatina. Hemos escogido para la gelatina $\epsilon_b = 2.37$ y para las esferas

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - 1/\tilde{\omega}(\tilde{\omega} + i/\omega_p \tau)$$

donde $\tilde{\omega} \equiv \omega/\omega_p$, ω_p es la frecuencia de plasma y τ el tiempo de relajación. Podemos observar que en la teoría KY sólo aparece un polo aislado, mientras que en la teoría TPR existe toda una región en la que $\text{Im } \epsilon_M$ es distinta de cero.

Correlación de cuatro partículas

Hasta ahora, la única información geométrica que hemos introducido para calcular la función dieléctrica efectiva ha sido, primero, la fracción de llenado f y segundo, las funciones de correlación de dos y tres partículas. En la teoría de campo medio unicamente aparece la información correspondiente a la fracción de llenado como se ve en la ec.(3.30). Al desarrollar una teoría más realista que toma en cuenta las fluctuaciones, fue necesario añadir mayor información geométrica a través de las funciones de correlación de dos y tres partículas. Vimos además, que el comportamiento de la teoría de la polarizabilidad renormalizada es muy sensible a las distintas aproximaciones de la función de correlación de tres partículas. Estos resultados, junto con las diferencias que todavía existen entre la simulación numérica y la teoría en cuanto a la predicción de la función espectral sugieren que se busque la incorporación de otros elementos que puedan llevar a mejorar la teoría.

En esta sección investigamos un posible camino en el cual tratamos de añadir mayor información geométrica al introducir la función de correlación de cuatro partículas dentro del marco de la

teoría de la polarizabilidad renormalizada.

Las funciones de correlación de dos y tres partículas provienen de demandar autoconsistencia entre las ecs.(5.4), (5.3), y (5.1). Si ahora queremos introducir la función de correlación de cuatro partículas en vez de cerrar el sistema de ecuaciones substituyendo directamente las ecs.(5.4) y (5.3) en la ec.(5.1), primero iteramos la ec.(5.1) una vez y hasta entonces substituímos las ecs.(5.4) y (5.3). De esta forma encontramos que

$$P_i = \alpha \left[E^L + \sum_j \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \alpha \left[E^L + \sum_k \Delta \vec{T}_{jk} \alpha^* \left(E^L + \sum_l \Delta \vec{T}_{kl} \cdot \langle P \rangle \right) \right] \right] \quad (5.27)$$

promediando y tomando la proyección longitudinal obtenemos

$$\langle P \rangle^l = \alpha \left[\left[1 + \alpha \langle \sum_j \Delta \vec{T}_{ij}^l \rangle + \alpha \alpha^* \langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \hat{q} \rangle \right] E^{L,l} + \alpha \alpha^* \langle \sum_{j,k,l} \hat{q} \cdot \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \Delta \vec{T}_{kl} \cdot \hat{q} \rangle \langle P \rangle^l \right] \quad (5.28)$$

substituyendo $\langle P \rangle^l = \alpha^* E^{L,l}$ en ambos lados de la ec.(5.28) y tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$, nuevamente obtenemos una ecuación algebraica de segundo grado en $\xi = \tilde{\alpha}^* / \tilde{\alpha}$

$$\xi^2 \alpha^3 \langle \Delta T^3 \rangle + \xi \left[\alpha^2 \langle \Delta T^2 \rangle - 1 \right] + 1 = 0 \quad (5.29)$$

ya que $\langle \Delta T \rangle = 0$ y en donde por brevedad hemos escrito

$$\langle \Delta T^2 \rangle \equiv \langle \sum_{j,k} \hat{q} \cdot \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \hat{q} \rangle \quad (5.30)$$

$$\langle \Delta T^3 \rangle \equiv \langle \sum_{j,k,l} \hat{q} \cdot \Delta \vec{T}_{ij} \cdot \Delta \vec{T}_{jk} \cdot \Delta \vec{T}_{kl} \cdot \hat{q} \rangle \quad (5.31)$$

Es fácil mostrar que

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2 \quad (5.32)$$

$$\langle \Delta T^3 \rangle = \langle T^3 \rangle - 2 \langle T^2 \rangle \langle T \rangle + \langle T \rangle^3 \quad (5.33)$$

donde la notación es similar a la usada en las ecs.(5.30) y (5.31).

En la ec.(5.29) está contenida la información de la función de correlación de cuatro partículas a través del término $\langle \Delta T^3 \rangle$ (más precisamente a través del término $\langle T^3 \rangle$). Siguiendo las reglas dadas en el cap. 4 para obtener el diagrama correspondiente a cada término de las ecs.(5.32) y (5.33) podemos escribir la ec.(5.29) en forma diagramática

$$\begin{aligned} \xi^2 \left[\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} \right] + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \end{array} - 2 \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \end{array} \right) \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} \right] + \left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \text{---} \end{array} \right)^2 \Big] \\ + \xi \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} - \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \end{array} \right)^2 - 1 \right] + 1 = 0 \end{aligned} \quad (5.34)$$

en donde hemos usado que

$$\alpha \langle T \rangle = \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \end{array} \quad (5.35a)$$

$$\alpha^2 \langle T^2 \rangle = \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} \quad (5.35b)$$

$$\alpha^3 \langle T^3 \rangle = \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \text{---} \end{array} \quad (5.35c)$$

Para resolver la ec.(5.34) necesitamos calcular el valor correspondiente a cada uno de los diagramas involucrados, esto implica necesariamente el conocimiento de las funciones de correlación $\rho^{(2)}$, $\rho^{(3)}$, y $\rho^{(4)}$.

Para analizar el efecto de la correlación de cuatro partículas, primeramente usaremos la aproximación

$$\rho^{(m)}(R_1, R_2, \dots, R_m) = \prod_{(i,j)} \rho^{(2)}(R_{ij}) \quad (5.36)$$

en donde el producto se toma sobre todos los pares de puntos (i,j) directamente conectados por al menos una línea.

Ahora procedemos a calcular cada uno de los diagramas comenzando por los más sencillos. Algunos ya se evaluaron en los capítulos anteriores. Por ejemplo, para el diagrama que aparece en la ec.(5.35a) se obtuvo un valor $O \text{---} \bullet = -2f\alpha$; también calculamos el primer diagrama que aparecen en la ec.(5.35b) [ver ec.(4.19)], obteniéndose

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ O \end{array} \right) = \frac{3}{4} f \tilde{\alpha}^2 \int_0^{\infty} \frac{\rho^{(2)}(2\alpha_0 X)}{X^4} dX. \quad (5.37a)$$

En el apéndice se demuestra que al usar la simplificación propuesta en la ec.(5.36) obtenemos las siguientes relaciones

$$\begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ O \quad \bullet \end{array} = (O \text{---} \bullet)^2 \quad (5.37b)$$

$$O \text{---} \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) = (O \text{---} \bullet) \left[\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ O \end{array} \right) \right] \quad (5.37c)$$

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ O \end{array} \right) \bullet = (O \text{---} \bullet) \left[\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ O \end{array} \right) \right] \quad (5.37d)$$

$$\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \backslash \\ O \quad \bullet \end{array} = (O \text{---} \bullet)^3. \quad (5.37e)$$

Los otros dos diagramas que aparecen en la ec.(5.35c) también se evalúan en el apéndice obteniéndose las siguientes expresiones

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \\ | \\ O \end{array} \right) = 8 \prod n \alpha^3 \int_0^{\infty} \frac{\rho^{(2)}(R)}{R^7} dR. \quad (5.37f)$$

$$\langle \circ \rangle = 64 \Pi n^2 \left[\frac{\alpha^3}{27} \right] \int_0^{\infty} s^3(k) k^2 dk \quad (5.37g)$$

donde

$$s(k) = -3 \int_0^{\infty} \frac{j_1(kR)}{kR} \frac{d}{dR} \left\{ \rho^{(2)}(R) \right\} dR.$$

Con estos resultados podemos simplificar la ec.(5.34). El resultado final es la siguiente ecuación cuadrática

$$\xi^2 \left[\langle \circ \rangle + \langle \circ \rangle \right] + \xi \left[\langle \circ \rangle - 1 \right] + 1 = 0 \quad (5.38)$$

Desde luego, de esta ecuación podemos ver que en el límite de muy bajas densidades, es decir, cuando $f \rightarrow 0$ los efectos de correlación entre las partículas son despreciables y $\xi \rightarrow 1$, es decir, $\tilde{\alpha}'' \rightarrow \tilde{\alpha}$. Vale la pena comparar esta última ecuación con la ec.(4.18) en la que únicamente se considera la correlación entre tres partículas bajo la simplificación propuesta en la ec.(5.11). Observamos que incluso en el límite de bajas densidades y bajas polarizabilidades, la ec.(5.38) no se reduce a la ec.(4.18).

Escogiendo la aproximación de volumen excluido (*hole correction*) para la función de correlación de dos partículas obtenemos los siguientes valores para los diagramas que aparecen en la ec.(5.38)

$$\langle \circ \rangle = \frac{1}{4} f \tilde{\alpha}^2 \quad (5.39a)$$

$$\langle \circ \rangle = \frac{1}{64} f \tilde{\alpha}^3 \quad (5.39b)$$

$$\langle \circ \rangle = -\frac{15}{128} f^2 \tilde{\alpha}^3 \quad (5.39c)$$

Habiendo determinado el valor de los diagramas para estas aproximaciones resolvemos la ec.(5.38) con el fin de encontrar el

valor de $\tilde{\alpha}^*$ en términos de $\tilde{\alpha}$ y substituirlo en la ec.(5.5) para obtener finalmente la función dieléctrica efectiva.

En la Fig.5.5 mostramos los resultados obtenidos al introducir la función de correlación de cuatro partículas en nuestros cálculos. Graficamos la densidad espectral $g(u)$ como función de u para una fracción de llenado $f=0.3$.

Comparando estos resultados con la simulación numérica vemos que las curvas obtenidas están en la región correcta, es decir, no se encuentran desplazadas respecto a la simulación y se siguen recorriendo hacia la izquierda conforme aumentamos la fracción de

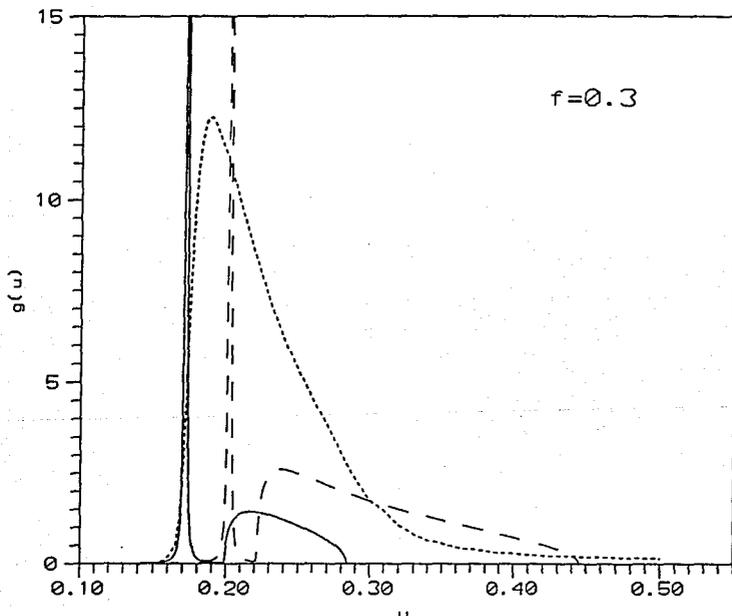


Fig.5.5. La función espectral $g(u)$ como función de u para una fracción de llenado $f=0.3$. La curva continua (entre-cortada) es el resultado de introducir la función de correlación de cuatro (tres) partículas y la línea punteada es la simulación numérica.

llenado. Sin embargo, las curvas son sensiblemente más pequeñas ya que el area bajo la curva se reparte en un polo aislado y una parte continua que resulta ser menor que la obtenida con la simulación. Estos resultados indican que para fracciones de llenado altas las aproximaciones que hicimos, en particular la factorización de la función de correlación de tres y cuatro partículas en un producto asimétrico de funciones de correlación de dos partículas, no son buenas.

Podemos, sin embargo, mejorar estos resultados. Al utilizar la aproximación descrita en la ec.(5.36) hemos desaprovechado las mejoras introducidas cuando tomamos otras aproximaciones para la función de correlación de tres partículas. Para ver esto con mayor claridad podemos reagrupar los diagramas que aparecen en la ec.(5.34) para obtener

$$\begin{aligned}
 \xi^2 & \left[\left(\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \\ \bullet \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \diagdown \\ \circ \end{array} \right) - 0 \text{---} \bullet^3 \right] \\
 & - 2 \left(0 \text{---} \bullet \right) \left[\left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} \right) - \left(0 \text{---} \bullet \right)^2 \right] + 2 \left(0 \text{---} \bullet \right) \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} \right) \\
 & + \xi \left[\left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ / \quad \diagdown \\ \circ \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} \right) - \left(0 \text{---} \bullet \right)^2 - 1 \right] + 1 = 0 \quad (5.40)
 \end{aligned}$$

pero como la fracción efectiva de llenado f_e se puede escribir en términos diagramáticos como

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad / \\ \circ \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \circ \end{array} \right) - \left(0 \text{---} \bullet \right)^2 = \frac{\tilde{\alpha}^2}{4} f_e \quad (5.41)$$

entonces, podemos utilizar $f_e = f_e(\text{AWS})$ para obtener mejores resultados que los obtenidos con la ec.(5.38) en la que se usó $f_e = f_e(\text{HC})$.

De todos los diagramas que aparecen en la ec.(5.40) sólo nos falta conocer el término:

$$I_1 = \left(\text{Diagram 1} - \text{Diagram 2} \right) \quad (5.42)$$

Con el fin de evaluar la integral I_1 necesitamos tomar algún tipo de aproximación para $\rho^{(4)}$. Lo primero que nos viene a la mente es proponer una aproximación similar a la utilizada por Kirkwood para $\rho^{(3)}$. En la aproximación de superposición de Kirkwood se factorizó $\rho^{(3)}$ como el producto de funciones de correlación de dos partículas de todas las parejas posibles, evitando de esta manera que se traslapen las esferas. Si intentamos algo análogo para $\rho^{(4)}$ tendríamos que factorizarla como el producto de seis funciones de correlación de dos partículas, i.e.,

$$\rho^{(4)}(R_1, R_2, R_3, R_4) = \prod_{\substack{l=1 \\ j>l}}^3 \rho^{(2)}(R_{lj}) \quad (5.43)$$

Sin embargo, al introducir esta aproximación en I_1 , la integral que se obtiene es muy difícil de resolver incluso numéricamente. Lo que aquí proponemos es la siguiente aproximación

$$\rho^{(4)}(R_1, R_2, R_3, R_4) = \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34}) \rho^{(2)}(R_{41}) \quad (5.44)$$

que si bien no es tan completa como la (5.43) ya que no toma todas las parejas posibles, al menos es mejor que la (5.36). Además, utilizando esta aproximación en I_1 obtenemos una integral que se puede resolver.

Substituyendo la aproximación (5.44) en la integral I_1 obtenemos

$$I_1 = n^3 \alpha^3 \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \vec{T}_{34} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34}) \\ \times \left[\rho^{(2)}(R_{14}) - 1 \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \quad (5.45)$$

Tras algunas manipulaciones algebraicas² llegamos a la siguiente expresión para la integral:

$$I_1 = -\frac{40}{3} n^3 \alpha^3 \int h(k) \left[\int \frac{J_0(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \right]^3 d^3k \quad (5.46)$$

en donde

$$h(k) = \int [\rho^{(2)}(R) - 1] e^{-ik \cdot R} d^3R \quad (5.47)$$

Nuevamente escogemos la aproximación de volumen excluido para $\rho^{(2)}$ con lo que obtenemos la siguiente expresión para la integral I_1 :

$$I_1 = \frac{360}{11} f^3 \tilde{\alpha}^3 \left[\int_0^\infty y J_1(2y) \left(\int_{2y}^\infty \frac{J_0(x)}{x} dx \right)^3 dy \right] \quad (5.48)$$

Esta última integral se tiene que evaluar numericamente^[22] para encontrar que

$$I_1 = \frac{360}{11} (0.024) f^3 \tilde{\alpha}^3 \quad (5.49)$$

Resolviendo la ec.(5.40) y substituyendo el valor así obtenido de $\tilde{\alpha}^*$ en la ec.(5.5), encontramos el valor de la función dieléctrica efectiva para esta aproximación.

En la Fig.5.6 graficamos $g(u)$ como función de u para una fracción de llenado $f = 0.3$. Podemos observar que la curva obtenida usando la aproximación (5.44) mejora todos los resultados anteriores para fracciones de llenado altas ($f \cong 0.3$), sin embargo, el polo aislado sigue apareciendo. Esto ocasiona que el tamaño de la parte continua de la curva sea menor que el de la simulación.

²Ver apéndice.

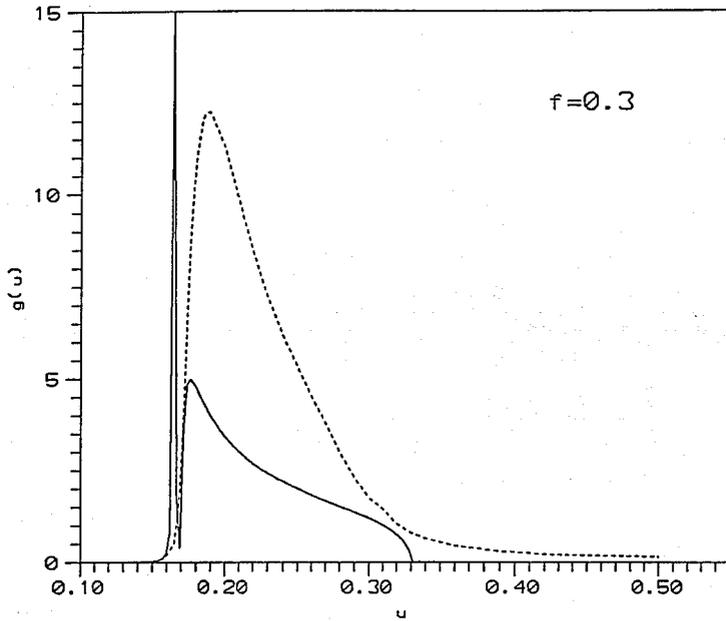


Fig.5.6. La función espectral $g(u)$ como función de u para una fracción de llenado $f=0.3$. La curva continua es el resultado de introducir la función de correlación de cuatro partículas con la aproximación (5.4) y la línea punteada es la simulación numérica.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron distintas aproximaciones al problema de calcular la función dieléctrica efectiva de un sistema de esferas idénticas sumergidas aleatoriamente en un medio aislante homogéneo. Los cálculos se hicieron dentro del límite dipolar cuasiestático y los resultados obtenidos se expresaron en términos de la función espectral $g(u)$ que únicamente depende de la geometría del medio y no de las funciones dieléctricas de los materiales que forman el sistema.

Vimos que una de las principales complicaciones que surgen al tratar de resolver este problema es la forma de incluir, de la mejor manera posible, los efectos de las fluctuaciones al campo local debidas al desorden espacial de las esferas.

Una forma de calcular la función dieléctrica efectiva fue usando un enfoque diagramático en el que los efectos de las fluctuaciones aparecen a través de los diagramas con bucles. Partiendo de este enfoque encontramos que la función dieléctrica efectiva cumple una relación del tipo de Clausius-Mossotti pero con una polarizabilidad renormalizada α^* en lugar de la polarizabilidad α . Presentamos varias sumas diagramáticas en las cuales se aproximó la función de correlación de m -partículas como un producto asimétrico de funciones de correlación de dos partículas [ec.(4.12)]. Una de las sumas presentadas, en la que se suman una clase infinita de diagramas con muchas líneas y pocos puntos, da excelentes resultados en la región de baja densidad. Además, mostramos que como caso particular recuperamos la teoría de campo medio (Maxwell Garnett) en la que no se incluyen los efectos de las fluctuaciones y por lo tanto, sólo es aplicable a

un sistema ordenado como un cristal.

A partir de un enfoque fenomenológico (TPR), que tiene la ventaja de ser más simple que el diagramático y en el que las principales aproximaciones tienen un claro significado físico, encontramos nuevamente, que las fluctuaciones están contenidas en una polarizabilidad renormalizada α^* . Esta polarizabilidad renormalizada cumple una ecuación algebraica de segundo grado, que depende de una fracción efectiva de llenado f_e y de la polarizabilidad de las esferas α , y en donde la fracción efectiva de llenado es una funcional de las funciones de correlación de dos y tres partículas. Como caso particular, vimos que al aproximar la función de correlación de m -partículas como un producto asimétrico de funciones de correlación de dos partículas [ec.(4.12)] esta teoría se reduce a una suma infinita de diagramas simplemente conexos (TVR).

Mostramos, además, que la teoría de Kirkwood-Yvon para la función dieléctrica de fluidos no polares puede considerarse como un caso límite de la teoría de la polarizabilidad renormalizada para bajas polarizabilidades en el que se desprecian los términos superiores a α^2 [ver ecs.(5.24) y (5.26)].

Dentro del marco de la teoría de la polarizabilidad renormalizada (TPR) investigamos la influencia que tienen distintas aproximaciones de la función de correlación de tres partículas en el cálculo de ϵ_M .

Comparamos nuestros resultados con simulaciones numéricas llevadas a cabo recientemente y vimos que el principal efecto producido al tomar mejores aproximaciones para la función de correlación de tres partículas es desplazar las curvas hacia valores mayores de u logrando un mejor ajuste con la simulación. Sin embargo, la altura de las curvas resultó menor debido a la presencia de un polo aislado que no aparece en la simulación numérica.

Se diseñó un procedimiento mediante el cual se incorporó mayor información geométrica a través de la función de correlación de cuatro partículas. Los resultados obtenidos mejoraron el perfil de las curvas para la función espectral que resultaron ser más parecidas a las de la simulación que cuando se consideró únicamente la función de correlación de tres partículas. Estas mejoras se hacen más evidentes para fracciones de llenado altas ya que la correlación entre las partículas es más importante en el régimen de altas densidades.

En resumen, podemos decir que la diferencia esencial entre la teoría TPR y el "experimento" numérico es la aparición de un polo aislado. Vemos, sin embargo, que si se suman otros diagramas (diagramas de anillos), este desaparece. Entonces, si queremos obtener una mejor comparación con el "experimento" numérico para altas densidades, es necesario incluir, tanto las correlaciones (tres y cuatro partículas), como los diagramas de anillos. Esta es una tarea difícil, sin embargo, esperamos que se continúe la investigación en esa dirección.

Se diseñó un procedimiento mediante el cual se incorporó mayor información geométrica a través de la función de correlación de cuatro partículas. Los resultados obtenidos mejoraron el perfil de las curvas para la función espectral que resultaron ser más parecidas a las de la simulación que cuando se consideró únicamente la función de correlación de tres partículas. Estas mejoras se hacen más evidentes para fracciones de llenado altas ya que la correlación entre las partículas es más importante en el régimen de altas densidades.

En resumen, podemos decir que la diferencia esencial entre la teoría TPR y el "experimento" numérico es la aparición de un polo aislado. Vemos, sin embargo, que si se suman otros diagramas (diagramas de anillos), este desaparece. Entonces, si queremos obtener una mejor comparación con el "experimento" numérico para altas densidades, es necesario incluir, tanto las correlaciones (tres y cuatro partículas), como los diagramas de anillos. Esta es una tarea difícil, sin embargo, esperamos que se continúe la investigación en esa dirección.

En este apéndice presentamos los cálculos que se llevaron a cabo para resolver las integrales del capítulo 5.

Primero resolveremos la integral que aparece en la ec.(5.19)

$$I = 2 \int \frac{P_2(\cos\theta)}{R_{12}^3 R_{23}^3} \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) [\rho^{(2)}(R_{13}) - 1] d^3R_{12} d^3R_{23} \quad (\text{A.1})$$

donde $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$, siendo θ el ángulo que forman entre sí los vectores R_{12} y R_{23} . Haciendo uso del teorema de adición de los armónicos esféricos^[23] podemos desarrollar $P_2(\cos\theta)$ como

$$P_2(\cos\theta) = \frac{4}{5} \prod \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}^*(\theta_{12}, \varphi_{12}) Y_{2m}(\theta_{23}, \varphi_{23}) \quad (\text{A.2})$$

donde $(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ son las coordenadas angulares de los vectores de posición R_{ij} . Substituyendo esta expresión en la eq.(A.1) obtenemos

$$I = \frac{8}{5} \prod \sum_{m=-2}^2 \int h(R_{12} + R_{23}) g_{2m}^*(R_{12}) f_{2m}^*(R_{23}) d^3R_{12} d^3R_{23} \quad (\text{A.3})$$

donde hemos definido

$$g_{2m}^*(R_{12}) = \frac{Y_{2m}^*(\hat{R}_{12})}{R_{12}^3} \rho^{(2)}(R_{12}) \quad (\text{A.4a})$$

$$f_{2m}^*(R_{23}) = \frac{Y_{2m}(\hat{R}_{23})}{R_{23}^3} \rho^{(2)}(R_{23}) \quad (\text{A.4b})$$

$$h(R_{12} + R_{23}) = \rho^{(2)}(R_{13}) - 1 \quad (\text{A.4c})$$

ahora usamos del teorema de convolución^[23] para llegar a la siguiente expresión

$$I = \frac{8}{5} \prod \sum_{m=-2}^2 \int h(k) g_{2m}^*(k) f_{2m}^*(k) \frac{d^3 k}{(2\prod)^3} \quad (\text{A.5})$$

con

$$f_{2m}^*(k) = \int f_{2m}^*(R) e^{ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.6a})$$

$$g_{2m}^*(k) = \int g_{2m}^*(R) e^{ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.6b})$$

$$h(k) = \int h(R) e^{-ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.6c})$$

Para resolver la eq.(A.6a) podemos hacer uso de la expansión en ondas esféricas de la exponencial (ecuación de Rayleigh)^[23] y del teorema de adición de armónicos esféricos para obtener

$$e^{\pm ik \cdot R} = 4\prod \sum_{n=0}^{\infty} (\pm i)^n j_n(kR) \sum_{m'=-n}^n Y_{nm'}^*(\hat{R}) Y_{nm'}(\hat{k}) \quad (\text{A.7})$$

donde $j_n(kR)$ es la función de Bessel esférica de orden n ^[24], substituyendo las ecs.(A.4b) y (A.7) en la ec.(A.6a) y reconociendo que debido a la isotropía del sistema podemos escribir $\rho^{(2)}(R_{12}) = \rho^{(2)}(R_{12})$ entonces

$$f_{2m}^*(k) = 4\prod \sum_{n, m'} i^n Y_{nm'}^*(\hat{k}) \int \frac{j_n(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \int Y_{nm'}^*(\hat{R}) Y_{2m}(\hat{R}) d\Omega \quad (\text{A.8})$$

si ahora aprovechamos el hecho de que los armónicos esféricos son ortonormales obtenemos

$$f_{2m}^*(k) = -4\prod Y_{2m}(\hat{k})F_2(k) \quad (\text{A.9})$$

donde hemos definido

$$F_2(k) = \int \frac{j_2(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \quad (\text{A.10})$$

Siguiendo un procedimiento análogo se puede encontrar la expresión correspondiente para $g_{2m}^*(k)$

$$g_{2m}^*(k) = -4\prod Y_{2m}(\hat{k})F_2(k) \quad (\text{A.11})$$

Finalmente substituyendo las ecs.(A.6c),(A.9) y (A.11) en la ec.(A.5) y usando nuevamente la ortonormalidad de los armónicos esféricos obtenemos

$$I = 16 \int h(k)F_2^2(k)k^2 dk \quad (\text{A.12})$$

Ahora escogemos $\rho^{(2)}(R)=\theta(R-2a)$ y substituímos en la ec.(A.6c) para escribir

$$h(k) = - \int_0^{2a} e^{-ik \cdot R} d^3R \quad (\text{A.13})$$

usando de nuevo la fórmula de Rayleigh

$$h(k) = - \frac{4\prod}{k^3} \int_0^{2a} j_0(X)X^2 dX \quad (\text{A.14})$$

pero sabemos que $\frac{d}{dX} [X^{n+1}j_n(X)] = X^{n+1}j_{n-1}(X)$ por lo tanto

$$h(k) = -4\prod (2ka)^2 \frac{j_1(2ka)}{k^3} \quad (\text{A.15})$$

Para resolver la ec.(A.10) utilizamos que $\frac{d}{dX} [X^{-n}j_n(X)] = -X^{-n}j_{n+1}(X)$

$$F_2(k) = \frac{j_1(2ka)}{2ka} \quad (\text{A.16})$$

Sustituyendo estos resultados en la ec.(A.12) obtenemos que

$$I = -64 \prod \int_0^{\infty} \frac{j_1^3(2ka)}{k} dk \quad (\text{A.17})$$

finalmente resolviendo esta integral obtenemos

$$I = -\frac{5}{3} \prod^2 \quad (\text{A.18})$$

Consideremos ahora la ec.(5.37c). Al diagrama del lado izquierdo de la ec.(5.37c) le corresponde la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \underline{0} \text{---} \textcircled{\bullet} &= n^2 \alpha^3 \int \hat{q} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \vec{t}_{23} \cdot \vec{t}_{32} \cdot \hat{q} \rho^{(3)}(R_1, R_2, R_3) d^3 R_2 d^3 R_3 \quad (\text{A.19}) \\ &= n^2 \alpha^3 \int \hat{q} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \vec{l} \cdot \vec{t}_{23} \cdot \vec{t}_{32} \cdot \hat{q} e^{-i\hat{q} \cdot R_{12}} \rho^{(2)}(R_1, R_2) \\ &\quad \times \rho^{(2)}(R_2, R_3) d^3 R_2 d^3 R_3 \end{aligned}$$

donde $\vec{l} = \hat{e}_x \hat{e}_x + \hat{e}_y \hat{e}_y + \hat{q} \hat{q}$ es la diada unitaria. Se puede demostrar que

$$\int \hat{q} \cdot \vec{t}_{ij} \cdot \hat{e}_k \rho^{(2)}(R_{ij}) d^3 R_{ij} = 0, \quad k = x, y \quad (\text{A.20})$$

por lo tanto podemos escribir la ec.(A.19) de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \underline{0} \text{---} \textcircled{\bullet} &= n\alpha \int \hat{q} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \hat{q} e^{-i\hat{q} \cdot R_{12}} \rho^{(2)}(R_{12}) d^3 R_{12} \quad (\text{A.21}) \\ &\quad \times n\alpha^2 \int \hat{q} \cdot \vec{t}_{23} \cdot \vec{t}_{32} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_{23}) d^3 R_{23} \end{aligned}$$

que en términos diagramáticos se expresa como

$$\underline{0} \text{---} \textcircled{\bullet} = \left(\underline{0} \text{---} \bullet \right) \left(\textcircled{\bullet} \right) \quad (\text{A.22a})$$

Siguiendo un procedimiento análogo podemos obtener el valor del resto de las ecs.(5.37)

$$\text{Diagrama 1} = (\text{Diagrama 2})^2 \quad (\text{A.22b})$$

$$\text{Diagrama 3} = (\text{Diagrama 2}) \left(\text{Diagrama 4} \right) \quad (\text{A.22c})$$

$$\text{Diagrama 5} = (\text{Diagrama 2})^3. \quad (\text{A.22d})$$

El valor del diagrama del lado izquierdo de la ec.(5.37f) se obtiene al resolver la integral

$$\langle \hat{O} \rangle = n \alpha^3 \int \hat{q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{21} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \hat{q} \rho^{(2)}(R_1, R_2) d^3 R_2 \quad (\text{A.23})$$

$$= n \alpha^3 \int \hat{q} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \vec{t}_{21} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \hat{q} e^{-iq \cdot (R_1 - R_2)} \rho^{(2)}(R_1, R_2) d^3 R_2$$

con $\vec{t}_{ij} = \frac{3 \hat{R}_{ij} \hat{R}_{ij} - \vec{0}}{R_{ij}^3}$. Es posible demostrar que

$$\hat{q} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \vec{t}_{21} \cdot \vec{t}_{12} \cdot \hat{q} = \frac{9 \cos^2 \theta - 1}{R_{12}^9} \quad (\text{A.24})$$

donde θ es el ángulo que forman entre sí los vectores \hat{q} y \hat{R}_{12} . Sustituyendo la ec.(A.24) en la ec.(A.23) y sabiendo que el sistema es homogéneo e isotrópico podemos escribir

$$\langle \hat{O} \rangle = 2 \Pi n \alpha^3 \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{9 \cos^2 \theta - 1}{R_{12}^9} e^{-iq R_{12} \cos \theta} \rho^{(2)}(R_{12}) d(\cos \theta) dR_{12} \quad (\text{A.25})$$

tomando el límite cuando $q \rightarrow 0$ encontramos finalmente

$$\langle \hat{Q} \rangle = 8\pi n\alpha^3 \int_0^\infty \frac{\rho^{(2)}(R)}{R^7} dR. \quad (\text{A.26})$$

Por último calculemos la integral I_1 [ec.(5.45)]:

$$I_1 = n^3 \alpha^3 \int \hat{Q} \cdot \vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \vec{T}_{34} \cdot \hat{Q} \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34}) \\ \times \left[\rho^{(2)}(R_{14}) - 1 \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \quad (\text{A.27})$$

Debido a la isotropía del sistema podemos escribir la integral anterior como:

$$I_1 = \frac{1}{3} n^3 \alpha^3 \int \text{Tr} \left(\vec{T}_{12} \cdot \vec{T}_{23} \cdot \vec{T}_{34} \right) \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34}) \\ \times \left[\rho^{(2)}(R_{14}) - 1 \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \\ = n^3 \alpha^3 \left[\int \frac{3P_1(\hat{R}_{12} \cdot \hat{R}_{23}) P_1(\hat{R}_{23} \cdot \hat{R}_{34}) P_1(\hat{R}_{12} \cdot \hat{R}_{34})}{R_{12}^3 R_{23}^3 R_{34}^3} \right. \\ \times \rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34}) \left. \left[\rho^{(2)}(R_{14}) - 1 \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \right. \\ \left. - \int \frac{\rho^{(2)}(R_{12}) \rho^{(2)}(R_{23}) \rho^{(2)}(R_{34})}{R_{12}^3 R_{23}^3 R_{34}^3} \left[\rho^{(2)}(R_{14}) - 1 \right] d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \right] \quad (\text{A.28})$$

Llamemos A_1 a la primer integral del lado derecho de la ec.(A.28) y A_2 a la segunda, entonces:

$$I_1 = n^3 \alpha^3 [A_1 - A_2] \quad (\text{A.29})$$

Usando el teorema de adición de los armónicos esféricos

podemos desarrollar $P_1(\hat{A} \cdot \hat{B})$ como:

$$P_1(\hat{A} \cdot \hat{B}) = \frac{4\Pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_{1m}(\theta_A, \varphi_A) Y_{1m}^*(\theta_B, \varphi_B) \quad (\text{A.30})$$

Substituyendo esta expresión en cada uno de los polinomios de Legendre de la integral A_1 obtenemos

$$A_1 = 3 \left(\frac{4\Pi}{3} \right)^3 \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ = -1}}^1 \int h(R_{12} + R_{23} + R_{34}) \underset{m_1}{r_{1m_1}^*}(R_{12}) \underset{m_2}{r_{1m_2}^*}(R_{23}) \underset{m_3}{r_{1m_3}^*}(R_{34}) d^3R_{12} d^3R_{23} d^3R_{34} \quad (\text{A.31})$$

en donde hemos definido

$$\underset{m_i}{r_{1m_i}^*}(R) = \frac{Y_{1m_i}^*(\hat{R}) Y_{1m_j}(\hat{R})}{R^3} \rho^{(z)}(R) \quad (\text{A.32})$$

y

$$h(R_{12} + R_{23} + R_{34}) = \rho^{(z)}(R_{14}) - 1 \quad (\text{A.33})$$

Podemos transformar la integral A_1 en una integral sobre el espacio k usando la identidad:

$$\int h(x+y+z) g^*(x) \underset{m_1}{r_{1m_1}^*}(y) e^*(z) d^3x d^3y d^3z = \int h(k) g^*(k) \underset{m_1}{r_{1m_1}^*}(k) e^*(k) \frac{d^3k}{8\Pi^3} \quad (\text{A.34})$$

entonces, la integral A_1 en el espacio k toma la forma:

$$A_1 = 3 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^3 \sum_{m_1, m_2, m_3}^1 \int_{-1}^1 h(k) f_{1m_3}^*(k) f_{1m_2}^*(k) f_{1m_1}^*(k) \frac{d^3 k}{8\pi^3} \quad (\text{A.35})$$

en donde

$$f_{1m_j}^*(k) = \int f_{1m_j}^*(R) e^{ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.36})$$

y

$$h(k) = \int [\rho^{(2)}(R) - 1] e^{-ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.37})$$

Usando la ecuación de Rayleigh [ec.(A.7)] podemos escribir la integral (A.36) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} f_{1m_j}^*(k) &= 4\pi \int \frac{Y_{1m_l}^*(\hat{R}) Y_{1m_j}(\hat{R})}{R^3} \rho^{(2)}(R) \sum_{n,s} (i)^n j_n(kR) Y_{ns}^*(\hat{R}) Y_{ns}(\hat{R}) d^3 R \\ &= 4\pi \sum_{n,s} i^n Y_{ns}^*(\hat{k}) \int \frac{j_n(kR) \rho^{(2)}(R)}{R} dR \int Y_{1m_j}(\hat{R}) Y_{1m_l}^*(\hat{R}) Y_{ns}^*(\hat{R}) d\Omega \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

pero ^[25]

$$\begin{aligned} \int Y_{l_3 m_3}^*(\hat{R}) Y_{l_2 m_2}(\hat{R}) Y_{l_1 m_1}(\hat{R}) d\Omega &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \langle l_1 l_2 00 | l_1 l_2 l_3 0 \rangle \\ &\times \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l_3 m_3 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

en donde $\langle \dots | \dots \rangle$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan ^[25] y es diferente de cero sólo si

$$\begin{aligned}
 |l_3 - l_1| &\leq l_2 \leq l_3 + l_1 \\
 m_1 + m_2 &= m_3 \\
 l_1 + l_2 + l_3 &\text{ es par.}
 \end{aligned}
 \tag{A.40}$$

Utilizando la ec.(A.39) junto con las condiciones (A.40) llegamos a que

$$\int Y_{1m_j}(\hat{R}) Y_{1m_l}^*(\hat{R}) Y_{ns}^*(\hat{R}) d\Omega = \sqrt{\frac{2n+1}{4\pi}} \langle n100 | n110 \rangle \langle n1sm_l | n11m_j \rangle$$

(A.41)

Substituyendo este resultado en la ec.(A.38) obtenemos

$$f_{1m_l}^{m_j}(k) = \langle 010m_l | 011m_j \rangle \int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \delta_{m_l, m_j}$$

(A.42)

en donde hemos usado que $Y_{00}(\hat{k}) = (4\pi)^{-1/2}$ y $\langle 0100 | 0110 \rangle = 1$. Entonces, podemos escribir la integral A_1 como

$$A_1 = 3 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^3 \sum_{m_1=-1}^1 [\langle 010m_1 | 011m_1 \rangle]^3 \int h(k) \left[\int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \right]^3 \frac{d^3k}{8\pi^3}$$

(A.43)

pero como $\langle 010m_1 | 011m_1 \rangle = 1$ para $m_1 = -1, 0, 1$, llegamos finalmente a que

$$A_1 = \frac{8}{3} \int h(k) \left[\int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \right]^3 d^3k$$

(A.44)

con $h(k)$ definida mediante la ec.(A.37).

Por otro lado, la integral A_2 se puede escribir de la siguiente forma

$$A_2 = 2(4\pi)^{3/2} \int h(R_{12} + R_{23} + R_{34}) f_{00}^*(R_{12}) f_{00}^*(R_{23}) f_{00}^*(R_{34}) d^3 R_{12} d^3 R_{23} d^3 R_{34} \quad (\text{A.45})$$

en donde

$$f_{00}^*(R_{ij}) = \frac{Y_{00}^*(\hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} \rho^{(2)}(R_{ij}) \quad (\text{A.46})$$

y $h(R_{12} + R_{23} + R_{34})$ está definida mediante la ec.(A.33).

Utilizando la identidad (A.34) podemos transformar la integral A_2 para obtener

$$A_2 = \frac{2}{\pi^{3/2}} \int h(k) \left[f_{00}^*(k) \right]^3 d^3 k \quad (\text{A.47})$$

en donde

$$f_{00}^*(k) = \int f_{00}^*(R) e^{ik \cdot R} d^3 R \quad (\text{A.48})$$

y $h(k)$ está dada por la ec.(A.37).

Para evaluar la integral (A.48) usamos nuevamente la ecuación de Rayleigh [ec.(A.7)] para obtener

$$\begin{aligned} f_{00}^*(k) &= 4\pi \sum_{\substack{n=0 \\ m=-n}}^n i^n Y_{nm}^*(\hat{k}) \int \frac{j_n(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \int Y_{nm}(\hat{R}) Y_{00}^*(\hat{R}) d\Omega \\ &= (4\pi)^{1/2} \int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(2)}(R) dR \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Substituyendo este resultado en la ec.(A.47) obtenemos finalmente que

$$A_z = 16 \int h(k) \left[\int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(z)}(R) dR \right]^3 d^3 k \quad (\text{A.50})$$

con $h(k)$ definida mediante la ec.(A.37).

Por último, sustituimos las ecs.(A.44) y (A.50) en la ec.(A.29) para obtener la ec.(5.46):

$$I_1 = -\frac{40}{3} n^3 \alpha^3 \int h(k) \left[\int \frac{j_0(kR)}{R} \rho^{(z)}(R) dR \right]^3 d^3 k \quad (\text{A.51})$$

REFERENCIAS

- [1] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Optical Properties and Solar Selectivity of Metal-Insulator Composites*
- [2] J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* 203, 385 (1904)
- [3] R.G. Barrera, G. Monsiváis and W.L. Mochán, *Phys. Rev. B* 38, 5371 (1988)
- [4] R.G. Barrera, G. Monsiváis, W.L. Mochán, and E. Anda, *Phys. Rev. B* 39, 9998 (1989)
- [5] R.G. Barrera, C. Noguez, and E. Anda, *J. Chem. Phys.* 96, 1574 (1992) y C. Noguez, *Tesis de Licenciatura*, (1990)
- [6] F.Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press (1972)
- [7] M. Brédov, V. Rumiántsev e I. Toptiguin, *Electrodinámica Clásica*, Mir (1986)
- [8] O.F. Mossotti, *Mem. di Matem. e Fisica della Soc. Ital. della Sci. Residente in Modena* 24, 49 (1850)
- [9] R. Clausius, *Die Mekanische Wärmetheorie*, 2nd ed, vol. 2, sección 3 (Braunschweig, Vieweg, 1879), p. 62
- [10] J.C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 1, (Oxford, Clarendon Press, 1873), p. 360
- [11] L. Lorenz, *Ann. Phys. Chem.* 11, 70 (1880)

- [12] H.A. Lorentz *Ann. Phys. Chem.* 9, 641 (1880)
- [13] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636 (1935)
- [14] D. Stroud, G.W. Milton, B.R. De, *Phys. Rev. B* 34, 5145 (1986)
- [15] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. J. Wiley (1975)
- [16] R.G. Barrera, P.A. Mello, *Am. J. Phys.* 50, 165 (1982)
- [17] B. Cichocki and B.U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* 90, 4960 (1989)
- [18] S. Kumar and R.I. Cukier, *J. Phys. Chem.* 93, 4334 (1989)
- [19] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 4, 592 (1936)
- [20] J. Yvon, *Recherches sur la Théorie Cinétique des Liquides* (Hermann, Paris, 1937)
- [21] G.Stell and G.S. Rushbrooke, *Chem. Phys. Lett.* 24, 531 (1974)
- [22] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1990)
- [23] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* Academic Press (1985)
- [24] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* Dover Publications (1965)
- [25] E.U. Condon, G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press (1964)