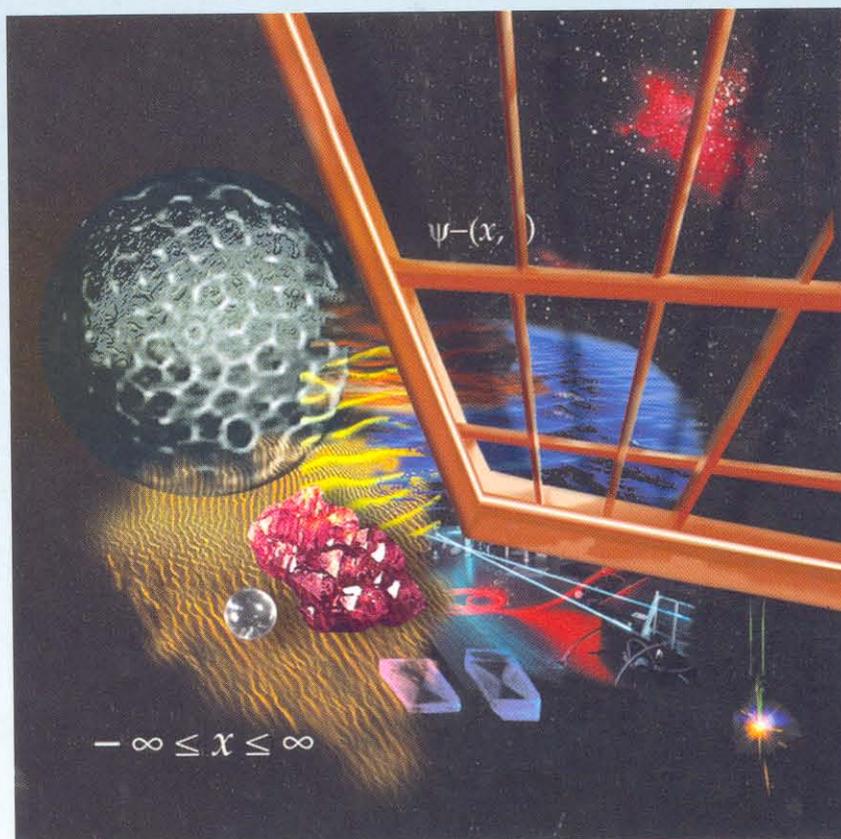


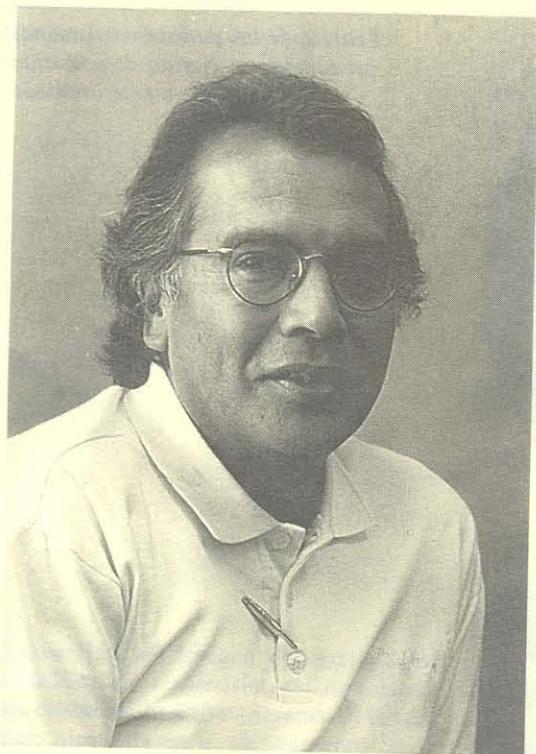
Esbaide Adem
(coordinadora)

UNA VENTANA HACIA LA INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

*Esbaide Adem ♦ Fernando Alba Andrade ♦ José Luis Aragón
Miguel Ávalos-Borja ♦ Rúben G. Barrera ♦ Rafael A. Barrio ♦ Guillermina Burillo
Enrique Cabrera ♦ Rolando Castillo ♦ Leonel Cota Araiza ♦ Efraín R. Chávez Lomeli
Forge Flores ♦ Shahen Hacyan ♦ Enriqueta Hernández ♦ I. Jiménez ♦ R. Machorro
Pier A. Mello ♦ Arturo Menchaca-Rocha ♦ Karo Michaelian ♦ Alfonso Mondragón
F. Montero de Espinosa ♦ Marcos Moshinsky ♦ Alicia Oliver ♦ Luis de la Peña
José Guadalupe Pérez Ramírez ♦ Forge Rickards C. ♦ Héctor G. Riveros ♦ Alberto Robledo
Mercedes Rodríguez-Villafuerte ♦ David Romeu ♦ E.C. Sámano ♦ Corina Solís ♦ G. Soto
Claude Thions de Renero ♦ M. Torres ♦ Carmen Varea*



EDICIONES CIENTÍFICAS UNIVERSITARIAS
TEXTO CIENTÍFICO UNIVERSITARIO



Rubén Gerardo Barrera Pérez

Rubén Gerardo Barrera Pérez nació en México, D.F., el 3 de febrero de 1943. Realizó sus estudios de licenciatura en física en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México; la maestría y el doctorado en física, en la Universidad de Illinois en Estados Unidos y los estudios de posdoctorado, en el Instituto Batelle y en la Universidad de Francfort, Alemania. Es investigador titular del máximo nivel del Instituto de Física y profesor de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Su especialidad es la teoría del estado sólido y, en especial, las propiedades ópticas de medios inhomogéneos. Los resultados de sus trabajos de investigación han sido presentados en diversos foros y publicados en revistas científicas especializadas nacionales e internacionales. El doctor Barrera ha sido profesor visitante invitado por diversas universidades en Estados Unidos, Brasil, Francia e Italia. Ha formado grupos de investigación que actualmente trabajan de manera independiente, y ha sido miembro de los comités organizadores de eventos científicos nacionales e internacionales. Es árbitro de las revistas *Physical Review B*, *Physical Review Letters* y el *Journal of the Optical Society of America*. Fue presidente de la Sociedad Mexicana de Física y es miembro de la Academia Mexicana de Ciencias. Le fue otorgada la medalla GAA en el área de física por la Academia de la Investigación Científica. Es investigador nacional del más alto nivel.

IV. Propiedades ópticas de materiales granulares

Rubén G. Barrera

RESUMEN

En el presente trabajo se señala la importancia de los materiales granulares en la preparación de nuevos materiales con propiedades físicas especiales. El estudio se centra en sus propiedades ópticas, y en él se presenta una nueva deducción de la fórmula de Maxwell Garnett para el cálculo del índice de refracción efectivo de un medio granular. Se parte de un modelo bien definido de esferas polarizables inmersas en una matriz homogénea; la deducción se realiza como una aproximación de campo medio. Esta deducción está exenta de las impresiones y equivocaciones típicas provenientes del largo alcance de las fuerzas dipolares. Finalmente se apunta la importancia de este tipo de fórmulas en el diseño de nuevos materiales y se menciona someramente las contribuciones de nuestro grupo de investigación en esta área de conocimiento.

INTRODUCCIÓN

Con respecto al título del presente capítulo quisiera apuntar que por propiedades ópticas me refiero a los efectos de la materia cuando la luz incide sobre ella; son las características que nuestro ojo percibe como color, transparencia, opacidad o brillo. Por otro lado, por materia granular me refiero a los sistemas inhomogéneos compuestos por pequeños granos, y los primeros ejemplos que nos vienen a la mente son las arenas, los suelos, las rocas, las emulsiones, los coloides y todos los materiales policristalinos. Sin embargo, lo granular de la materia depende también del tamaño que queramos asignarle a los granos; por ejemplo, si se considera a los átomos y las moléculas también como pequeños granos, entonces, en este sentido extremo, toda la materia sería granular. Aquí se va a considerar que los granos son de un tamaño tal que todavía pueden ser descritos por la física macroscópica. En especial, nos ocuparemos en sistemas de inclusiones nanométricas inmersas en una matriz homogénea. A este tipo de sistemas actualmente se les conoce como "compositos" o materiales compuestos, nombre que proviene del inglés *composite* y que lo vemos ya frecuentemente aparecer como nombre comercial en ciertos productos, como las raquetas de tenis.

La física de los materiales compuestos gira en torno a un problema extremadamente interesante. Imaginemos que tenemos dos tipos de materiales de los cuales conocemos algunas de sus propiedades físicas, como su transparencia o su dureza. Imaginemos ahora que molemos estos materiales hasta pulverizarlos y que después los mezclamos, y ya mezclados, los compactamos. Ahora nos preguntamos si las propiedades físicas de este nuevo material compuesto pueden deducirse de las propiedades físicas de los materiales originales. Por ejemplo, si se conocen los índices de refracción o los coeficientes de compresibilidad de los materiales originales, cabe preguntarse si en términos de ellos podemos calcular el índice de refracción o el coeficiente de compresibilidad de la mezcla. Para quienes están acostumbrados a calcular las propiedades macroscópicas de un sistema a partir de sus propiedades moleculares, la respuesta es obviamente afirmativa, que sí es posible; el problema es cómo. Es decir, cómo obtener las propiedades del nuevo material en términos de las propiedades de los materiales originales y de la forma en que se mezclaron. A las propiedades del nuevo material resultante de la mezcla se les llama propiedades *efectivas* y así se habla de un índice de refracción efectivo o de un coeficiente de compresibilidad efectivo. A las teorías dedicadas al cálculo de estas propiedades efectivas se les designa con el nombre genérico de *teorías del medio efectivo* (ETOPIM3, 1994). La idea es que el nuevo material se sigue comportando como un sistema homogéneo equivalente pero caracterizado por un conjunto de propiedades efectivas. Esto implica que la longitud de onda del campo con el que se excita el material es mucho mayor que las dimensiones lineales de las inclusiones, ya que, de no ser así, existirían procesos de dispersión e interferencia que generarían ondas incoherentes (difusas) y fenómenos de localización que no pueden ser descritos en términos de las propiedades de un sistema homogéneo equivalente.

Aquí nos restringiremos a las teorías del medio efectivo. Pero aún así esta temática es demasiado amplia, pues hay una multitud de propiedades físicas con diversos grados de interés. En el campo de las aplicaciones se busca hoy, por ejemplo, diseñar materiales compuestos con propiedades elásticas específicas que combinen, por decir, características especiales de dureza, ligereza y resistencia al impacto. Por el lado de las industrias extractivas hay interés por estudiar el flujo de líquidos (agua y petróleo) a través de materiales porosos (rocas) y su respuesta ante campos eléctricos externos. La industria de pinturas y recubrimientos trata de entender las propiedades ópticas de sistemas compuestos de inclusiones (pigmentos) en matrices de material transparente (polímeros).

Como se avisa en el título de este capítulo, aquí el interés reside en las propiedades ópticas. Por ello nos concentraremos en las teorías del medio efectivo dedicadas al cálculo de la función dieléctrica y el índice de refracción. El sistema granular más sencillo consiste en considerar un conjunto de inclusiones esféricas dispuestas al azar e inmersas en un medio homogéneo. De ahí partiremos para señalar los problemas más importantes que aparecen al tratar de resolver este problema y las dificultades más serias para encontrar soluciones a problemas análogos con geometrías más complicadas. Veremos en detalle la teoría de campo medio y presentaremos una deducción detallada de la fórmula de Maxwell

Garnett a partir de un modelo microscópico. A esta fórmula se le conoce también, en la teoría de líquidos, como la relación de Clausius-Mossotti. La deducción más conocida de esta relación fue la dada originalmente por Lorentz en su libro *Teoría de electrones* a principios de siglo (Lorentz, 1952), que utilizó argumentos heurísticos. La deducción de esta relación a partir de un modelo microscópico ha dado lugar a un gran número de métodos que varían en claridad, precisión y validez (Barrera *et al.*, 1988 y 1993). El problema fundamental reside en cómo tratar correctamente los promedios del campo dipolar, ya que éstos pueden dar lugar a integrales divergentes o condicionalmente divergentes. Así como hay gente que colecciona rocas, timbres postales o monedas, a veces creo que sería también interesante coleccionar deducciones de la relación de Clausius-Mossotti. Que exista tal variedad de deducciones implica, a mi entender, que en su proceso lógico-deductivo existe un juego delicado de sutilezas. Aquí presentamos una nueva deducción que, en mi opinión, está completamente limpia de los sutiles problemas de convergencia. Esta deducción fue elaborada en estrecha colaboración con Carlos Román, estudiante de doctorado, y Pier Mello, investigador de nuestro instituto. Recibí también críticas y agudos comentarios del profesor Frank Forstman de la Universidad Libre de Berlín.

Más adelante señalaremos muy brevemente las contribuciones de nuestro grupo de investigación en el área de propiedades ópticas de medios granulares. Como fruto del análisis de la función dieléctrica efectiva de un sistema granular esperaríamos poder entender, por ejemplo, por qué los antiguos constructores de catedrales lograban en sus vitrales un color púrpura muy hermoso, añadiendo al vidrio incoloro un poco de polvo de oro finamente molido. Y cómo era posible cambiar la tonalidad del color del vidrio dependiendo de la cantidad de polvo añadida. Esperaríamos poder entender también por qué durante la crisis energética de los años setenta surge en los programas de desarrollo de energía solar el estudio de los *cermets* como materiales capaces de ser utilizados como colectores solares. Los *cermets* son materiales compuestos por pequeñas inclusiones metálicas inmersas en una matriz cerámica.

MODELO MATEMÁTICO

Primero imaginemos un conjunto de $N \gg 1$ esferas de radio a , con una función dieléctrica ϵ_s y cuyos centros en posiciones $\{\mathbf{R}_i\}$ se encuentran distribuidos al azar en el seno de un material homogéneo caracterizado por una función dieléctrica ϵ_b . Se coloca ahora un campo eléctrico (la luz) con vector de onda k , tal que $ka \ll 1$. Este campo eléctrico inducirá cargas en las interfaces entre las esferas y la matriz produciendo una polarización, es decir, induciendo en el sistema un campo de polarización \mathbf{P} , definido como el momento dipolar inducido por unidad de volumen. La relación entre este campo de polarización \mathbf{P} y el campo eléctrico promedio \mathbf{E} en el sistema es lo que define la susceptibilidad eléctrica efectiva, la cual está a su vez relacionada con el índice de refracción, en cuyos términos se expresan las propiedades ópticas del sistema.

Se comienza por escribir el modelo matemático que describe este sis-

tema dentro de la llamada aproximación dipolar. En esta aproximación se considera que el campo eléctrico inducido en cada esfera tiene únicamente un carácter dipolar. Esta aproximación será válida siempre y cuando el campo eléctrico responsable de la polarización de cada esfera sea prácticamente constante a lo largo de las dimensiones de la esfera; y esto será válido cuando la concentración de esferas no sea muy grande. Por consiguiente, el momento dipolar \mathbf{p}_i inducido en la i -ésima esfera estará determinado por el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\mathbf{p}_i = \alpha \left(\mathbf{E}_i^{\text{ext}} + \sum_j \vec{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right), \quad (\text{IV.1})$$

en donde los índices i y j van de 1 a N , $\alpha = a^3(\epsilon_s - \epsilon_b)/(\epsilon_s + 2\epsilon_b)$ es la polarizabilidad de las esferas, $\mathbf{E}_i^{\text{ext}}$ es el campo eléctrico externo en la i -ésima esfera y $\vec{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j$ es el campo eléctrico en \mathbf{R}_i producido por el dipolo \mathbf{p}_j en \mathbf{R}_j , y en donde:

$$\vec{\mathbf{T}}_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \nabla_i \nabla_i (1/R_{ij}). \quad (\text{IV.2})$$

La cantidad entre paréntesis en (IV.1) se llama el campo *local*, debido a que es el campo responsable de la polarización de la esfera i , y está dado por la suma del campo externo más los campos en \mathbf{R}_i provenientes de todos los demás dipolos inducidos en el resto de las esferas. El término $(1 - \delta_{ij})$ en $\vec{\mathbf{T}}_{ij}$ aparece porque en el campo local se excluye la interacción de una esfera consigo misma. La solución formal del sistema de ecuaciones (IV.1) se puede escribir así:

$$\mathbf{p}_i = \vec{\mathbf{U}}_{ij}^{-1} \cdot \mathbf{E}_j^{\text{ext}}, \quad (\text{IV.3})$$

en donde $\vec{\mathbf{U}}_{ij}^{-1}$ representa el elemento ij del inverso de la matriz:

$$\vec{\mathbf{U}}_{jk} = \frac{1}{\alpha} \vec{\mathbf{1}} \delta_{jk} - \vec{\mathbf{T}}_{jk}, \quad (\text{IV.4})$$

y el campo de polarización (macroscópico) en \mathbf{R} está dado por:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \left\langle \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \right\rangle. \quad (\text{IV.5})$$

En esta última expresión el símbolo $\langle \dots \rangle$ representa promedio. Y éste puede ser un promedio de ensamble, o cualquier otro tipo de promedio que borre adecuadamente las fluctuaciones microscópicas espaciales. Ahora bien, dado que $\vec{\mathbf{T}}_{jk}$ depende de la distancia entre pares de esferas y las esferas están distribuidas estocásticamente, los elementos de la matriz $\vec{\mathbf{T}}_{jk}$ tienen una distribución estocástica. Por consiguiente, la solución del sistema de ecuaciones (IV.1) requiere que se invierta una matriz estocástica de dimensiones $3N \times 3N$, para posteriormente realizar un promedio de ensamble, lo cual resulta ser un problema harto complicado que ha desafiado la capacidad y el ingenio de muchos de nuestros mejores científicos.

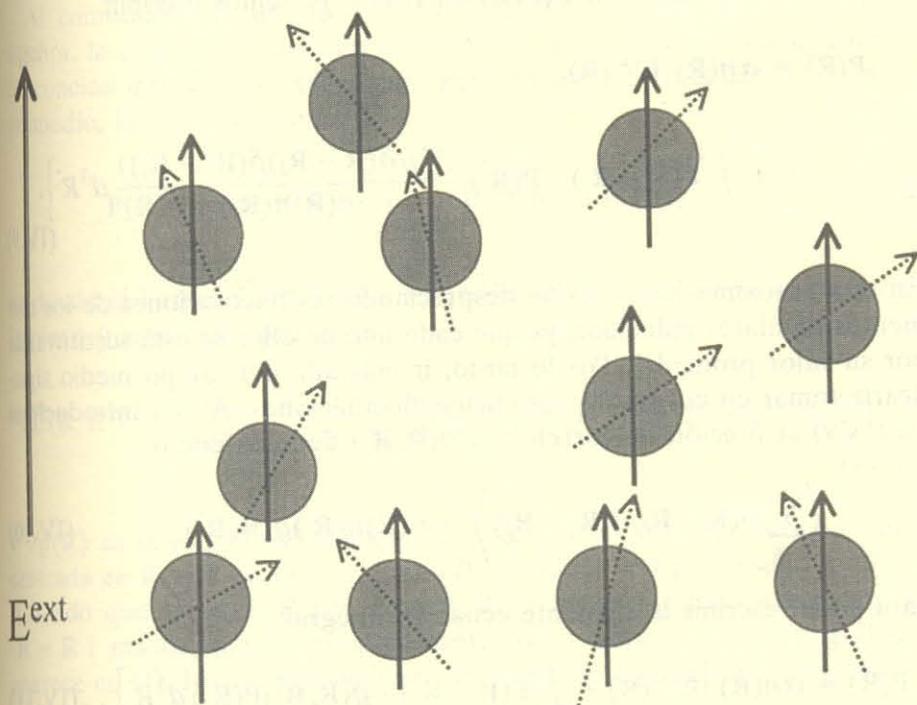


FIGURA IV.1. Esferas localizadas al azar en presencia de un campo eléctrico externo. Las flechas punteadas representan, esquemáticamente, los momentos dipolares inducidos, y las flechas sólidas representan el momento dipolar promedio.

TEORÍA DEL CAMPO MEDIO

Aquí presentaremos una solución aproximada del problema antes mencionado dentro de la llamada teoría del campo medio. Para esto combinamos primero las ecuaciones (IV.1) y (IV.5), es decir, tomamos el promedio del ensamble en ambos miembros de la ecuación que determina el valor de los dipolos inducidos, y escribimos:

$$P(\mathbf{R}) = \alpha n(\mathbf{R}) \left[\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{R}) + \frac{1}{n(\mathbf{R})} \left\langle \sum_{ij} \vec{\mathbf{T}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \cdot \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \right\rangle \right], \quad (\text{IV.6})$$

en donde $\vec{\mathbf{T}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \equiv \nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{R}} (1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}_j|)$ y:

$$n(\mathbf{R}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \right\rangle \quad (\text{IV.7})$$

es la densidad (macroscópica) del número de esferas en \mathbf{R} . La aproximación de campo medio (CM) se realiza cuando suponemos que los momentos dipolares inducidos $\{\mathbf{p}_j\}$ se aproximan por el momento dipolar

promedio (véase la figura IV.1), es decir,

$$P_j \approx \frac{P(\mathbf{R}_j)}{n(\mathbf{R}_j)}. \quad (\text{IV.8})$$

Por lo tanto, si sustituimos (IV.8) en (IV.6), podemos escribir:

$$P(\mathbf{R}) = \alpha n(\mathbf{R}) \left[E^{\text{ext}}(\mathbf{R}) + \int \vec{T}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot P(\mathbf{R}') \frac{\langle \sum_{ij} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j) \rangle}{n(\mathbf{R})n(\mathbf{R}')} d^3R' \right]. \quad (\text{IV.9})$$

En esta aproximación se están despreciando las fluctuaciones de los momentos dipolares inducidos, ya que cada uno de ellos se está sustituyendo por su valor promedio. Por lo tanto, ir más allá del campo medio significaría tomar en cuenta las susodichas fluctuaciones. Ahora introducimos en (IV.9) la función de correlación $g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ definida como:

$$\left\langle \sum_{ij} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j) \right\rangle = n(\mathbf{R})n(\mathbf{R}')g(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), \quad (\text{IV.10})$$

para poder escribir la siguiente ecuación integral:

$$P(\mathbf{R}) = \alpha n(\mathbf{R}) \left[E^{\text{ext}}(\mathbf{R}) + \int \vec{T}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot g(\mathbf{R}, \mathbf{R}') P(\mathbf{R}') d^3R' \right], \quad (\text{IV.11})$$

que debe satisfacer el campo de polarización macroscópica. La función $g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ es proporcional a la probabilidad de encontrar el centro de una esfera en \mathbf{R}' , dado que existe ya una con centro en \mathbf{R} . Dada la impenetrabilidad de las esferas tenemos que $g = 0$ cuando $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \leq 2a$ y $g = 1$ cuando $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \rightarrow \infty$, debido a la ausencia de correlación a grandes separaciones. En realidad, $g \rightarrow 1$ a distancias de orden microscópico, por ejemplo, en un sistema de esferas duras macroscópicamente homogéneo, y en equilibrio termodinámico, $g \rightarrow 1$ a distancias de unos cuantos radios a .

Si ahora recordamos que la definición usual de la susceptibilidad eléctrica (macroscópica) χ_M , en un sistema macroscópicamente homogéneo e isotrópico, está dada por:

$$\mathbf{P} = \chi_M \mathbf{E}, \quad (\text{IV.12})$$

donde χ_M es un escalar y \mathbf{E} es el campo eléctrico promedio (macroscópico). Si nuestro objetivo es el cálculo de χ_M , debemos entonces encontrar la relación entre \mathbf{E} y \mathbf{E}^{ext} , con el fin de sustituir \mathbf{E}^{ext} por \mathbf{E} en (IV.11). En términos del campo (macroscópico) de polarización $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ esta relación es inmediata y se puede escribir así:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{R}) - \nabla_R \int_V \frac{\rho_{\text{pol}}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d^3R' - \nabla_R \int_{\Sigma} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R}') \cdot d\mathbf{a}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (\text{IV.13})$$

en donde $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{R}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R})$ es la densidad volumétrica de carga de polarización (macroscópica), la región de integración V corresponde al

volumen del sistema y Σ es la superficie que lo delimita. Por lo tanto, el segundo término en (IV.13) corresponde a la contribución debida a la polarización volumétrica, mientras que el tercer término corresponde a la contribución al campo promedio debida a las cargas de polarización inducidas en la superficie del sistema.

Al combinar por último (IV.11) y (IV.13) y haciendo un poco de álgebra, la cual detallamos en el apéndice, podemos obtener finalmente la ecuación integral resultante para $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ en términos del campo eléctrico promedio, la cual escribimos así:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = n\alpha \left[\mathbf{E}(\mathbf{R}) + \int_{V_b(\mathbf{R})} \vec{\mathbf{L}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}') \right], \quad (\text{IV.14})$$

en donde el kernel $\vec{\mathbf{L}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ es la versión no-local del llamado tensor de Lorentz, y está dado por:

$$\vec{\mathbf{L}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = -\frac{1}{4\pi} \nabla_{\mathbf{R}} \left[\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] \left[(1 - g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \nabla_{\mathbf{R}'} + \nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right], \quad (\text{IV.15})$$

y $V_b(\mathbf{R})$ es la región del espacio ocupada por el volumen de una esfera centrada en \mathbf{R} , con un radio mínimo b , tal que $g = 1$ para toda $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \geq b$. Dado que $1 - g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ y $\nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ tienden rápidamente a cero en $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ mayor que b , es importante hacer notar que la integral que aparece en (IV.14) es independiente del radio de $V_b(\mathbf{R})$, siempre y cuando éste sea mayor que b y de dimensiones microscópicas.

Por otro lado, la interpretación física de (IV.14) es realmente muy atractiva. La cantidad entre paréntesis cuadrados no es otra cosa que el campo local promedio, y éste es la suma del campo eléctrico promedio $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ más un segundo término, que puede escribirse así:

$$\int_{V_b(\mathbf{R})} \frac{\rho'(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^3} (\mathbf{R} - \mathbf{R}') d^3R', \quad (\text{IV.16})$$

y que corresponde al campo eléctrico en \mathbf{R} producido por una densidad de carga:

$$\rho'(\mathbf{R}') \equiv -(1 - g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \rho_{\text{pol}}(\mathbf{R}') + \nabla_{\mathbf{R}'} [g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}'),$$

en donde $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{R}') = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}')$ es la densidad volumétrica de carga de polarización (macroscópica).

Consideremos ahora un sistema macroscópicamente homogéneo e isotrópico, entonces $n(\mathbf{R}) = N/V \equiv n$, y $g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ será una función de $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ en vez de una función de \mathbf{R} y \mathbf{R}' por separado. En este caso, la ecuación integral que aparece en (IV.14) se reduce a:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = n\alpha \left[\mathbf{E}(\mathbf{R}) + \int_{V_b(\mathbf{R})} \vec{\mathbf{L}}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}') \right]. \quad (\text{IV.17})$$

Hay que hacer notar que la suposición de homogeneidad no es válida en la región cercana a la superficie del sistema (región superficial), en la

cual $\vec{\mathbf{L}}$ ya no sería una función de $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. Ahora bien, si consideramos el caso en el que $\mathbf{P}(\mathbf{R}')$ no varía apreciablemente en la región en la cual $(1 - g|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)$ es distinta de cero, entonces podemos sustituir $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ por $\mathbf{P}(\mathbf{R}')$ en la integral que aparece en (IV.17), y sacarlo de la integral. A este caso se le conoce como el límite *local*. Si consideramos ahora que $\nabla_{\mathbf{R}}(1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) = -\nabla_{\mathbf{R}'}(1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)$, y que la integral sobre \mathbf{R}' resultará ser independiente de \mathbf{R} , podemos entonces tomar $\mathbf{R} = 0$, como origen en la integración, y la ecuación integral (IV.17) se reduce a la ecuación algebraica:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = n\alpha \left[\mathbf{E}(\mathbf{R}) + 4\pi \vec{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right], \quad (\text{IV.18})$$

en donde:

$$\vec{\mathbf{L}} = -\frac{1}{4\pi} \int_{V_b} \nabla_{\mathbf{R}'} \left(\frac{1}{R'} \right) \nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}') d^3 R' \quad (\text{IV.19})$$

se convierte en un parámetro geométrico independiente de b y ligado a $g(\mathbf{R})$. Por otro lado, la interpretación física de (IV.18) es muy clara. La cantidad entre paréntesis cuadrados es el campo local promedio, el cual es la suma del campo eléctrico promedio (macroscópico) $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ más:

$$4\pi \vec{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \int_{V_b} \frac{\mathbf{R}'}{(R')^3} \nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}) d^3 R', \quad (\text{IV.20})$$

que corresponde al campo eléctrico en el origen producido por una densidad de carga dada por $\nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R})$. Por ejemplo, en el caso de que $g(\mathbf{R}')$ sea aproximada por una cavidad esférica, es decir:

$$g(R) = \begin{cases} 0; & R < 2a \\ 1; & R \geq 2a \end{cases} \quad (\text{IV.21})$$

entonces:

$$\nabla_{\mathbf{R}'} g(\mathbf{R}') = \hat{\mathbf{n}}' \delta(R' - a), \quad (\text{IV.22})$$

en donde $\hat{\mathbf{n}}' = \mathbf{R}'/R'$. En consecuencia, la integral de volumen que aparece en (IV.19) se convierte en la integral de superficie:

$$4\pi \vec{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \int_{S_a} \frac{\mathbf{R}'}{(R')^3} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{a}' = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{R}). \quad (\text{IV.23})$$

En ésta, la región de integración S_a corresponde a la superficie de una esfera de radio $2a$. En este caso $4\pi \vec{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R})$ es el campo eléctrico en el centro de una esfera producido por una densidad superficial de carga $\mathbf{P}(\mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{n}}'$ sobre la superficie de la esfera. Pero ésta es precisamente la idea en que se basa el conocido método de Lorentz para el cálculo del campo local promedio (Lorentz, 1952). En este método se construye una cavidad esférica (esfera de Lorentz) de radio arbitrario, y el campo local promedio está dado por el campo eléctrico promedio \mathbf{E} más el campo producido por las inclusiones dentro y fuera de la esfera. Las inclusiones fuera de la esfera se obtienen en la aproximación del continuo, y la contribución de las que se encuentran dentro de la esfera se desprecia en virtud de su posición aleatoria. Si se supone ahora que el campo de polarización en el sistema es constante y está dado por \mathbf{P} , la contribución de las

inclusiones fuera de la esfera es simplemente $-\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$. Por consiguiente, el campo local promedio viene a estar dado exactamente por la misma expresión que la correspondiente a una función de correlación dada por una cavidad esférica. Si agregamos el hecho de que el resultado $4\pi\mathbf{P}/3$ es independiente del radio de la esfera, concluimos que nuestro análisis muestra que es posible adjudicarle una realidad física a esta esfera (de Lorentz), puesto que ésta correspondería a la función de correlación g cuando ésta se aproxima por una cavidad esférica. Sin embargo, lo que ahora mostraremos es que el resultado de (IV.23) es más general de lo que aquí parece. Para ello, partiendo de (IV.19), tomemos la traza del tensor de Lorentz:

$$\text{Tr } \vec{\mathbf{L}} = -\frac{1}{4\pi} \int_{V_b} \nabla_{R'} \left(\frac{1}{R'} \right) \cdot \nabla_{R'} g(\mathbf{R}') d^3 R', \quad (\text{IV.24})$$

la cual se puede escribir, después de una integración por partes, así:

$$\text{Tr } \vec{\mathbf{L}} = \left[-\frac{1}{4\pi} \int_{S_b} \nabla_{R'} \left(\frac{1}{R'} \right) \cdot d\mathbf{a}' - \int_{V_b} g(R') \delta(R') d^3 R' \right] = 1. \quad (\text{IV.25})$$

Aquí S_b es la superficie de una esfera de radio b , y hemos utilizado que $g(b) = 1$, $\nabla^2(1/R) = 4\pi\delta(R)$ y $g(0) = 0$. Por consiguiente, para cualquier función de correlación con simetría esférica, se tiene que $\text{Tr } \vec{\mathbf{L}} = 1$. Pero por la condición de isotropía es forzoso que:

$$\vec{\mathbf{L}} = \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}} \text{Tr } \vec{\mathbf{L}} = \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}. \quad (\text{IV.26})$$

Así podemos escribir finalmente:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = n\alpha \left[\mathbf{E}(\mathbf{R}) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]. \quad (\text{IV.27})$$

Este resultado es válido para cualquier función de correlación con simetría esférica. Lo más interesante de esta relación es que no depende de la forma explícita de $g(R)$, sino sólo de su simetría.

Si despejamos ahora $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ de (IV.27), utilizamos la definición de la susceptibilidad χ_M dada en (IV.12) y definimos la función dieléctrica macroscópica ϵ_M como:

$$\epsilon_M = 1 + 4\pi\chi_M, \quad (\text{IV.28})$$

obtenemos la conocida relación de Clausius-Mossotti (Jackson, 1973):

$$\epsilon_M = \frac{1 + (8\pi/3)n\alpha}{1 - (4\pi/3)n\alpha}, \quad (\text{IV.29})$$

en donde el subíndice M denota la característica macroscópica. Esta relación deducida por Clausius y Mossotti en el siglo pasado fue hecha pensando en líquidos, en donde α representa la polarizabilidad de las moléculas (Landauer, 1978). En el caso de tener un medio compuesto formado por esferas con función dieléctrica $\epsilon_s(\omega)$ inmersas en una matriz homogénea con función dieléctrica $\epsilon_b(\omega)$, la polarizabilidad efectiva $\alpha(\omega)$ de las esferas estará dada entonces por:

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{\epsilon_s(\omega) - \epsilon_b(\omega)}{\epsilon_s(\omega) + 2\epsilon_b(\omega)}, \quad (\text{IV.30})$$

en donde ω es la frecuencia del campo electromagnético. Si sustituimos ahora esta forma de la polarizabilidad en (IV.29) se obtiene la fórmula de Maxwell Garnett. Por cierto, la relación entre Maxwell Garnett y el gran James Clerk, es a través del señor Garnett, asistente de laboratorio de James Clerk. Tal era la admiración que el señor Garnett le tenía al gran James Clerk, que cuando tuvo un hijo lo llamó J. C. Maxwell Garnett.

Lo valioso de la deducción de la fórmula de Maxwell Garnett aquí presentada no es sólo el mostrar que dicha deducción puede realizarse de la manera más limpia posible, sino que también se puede generalizar a sistemas, por ejemplo, con inclusiones no-esféricas, en donde ya no es posible extender de manera única el método de Lorentz.

Por último, hay que resaltar que, en la fórmula de Clausius-Mossotti o Maxwell Garnett, el único parámetro estadístico del sistema que aparece en la fórmula es la densidad del número de esferas n . Siendo ésta una teoría del campo medio, uno esperaría que también apareciera la función de correlación g . No obstante, como ya se mostró antes, lo único que importa de g es su simetría esférica, lo que da lugar al factor $1/3$ en (IV.26). Esto ha sido bueno y malo. Bueno, porque la fórmula es muy simple y requiere poca información sobre la microestructura del sistema, y malo, porque en los diversos intentos de generalizar esta fórmula a sistemas más complejos se buscaban siempre fórmulas en donde también el único parámetro estadístico fuera n . Sin embargo, siguiendo el mismo procedimiento mostrado aquí, puede probarse que esto es una "casualidad" válida sólo en el caso de esferas en tres dimensiones. Si consideramos, por ejemplo, un sistema desordenado de esferas en un plano o un sistema desordenado de esferoides en tres dimensiones (Barrera *et al.*, 1993), la teoría del campo medio da lugar a fórmulas en donde aparecen explícitamente, como era de esperarse, *ambos* parámetros estadísticos n y g .

PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de un sistema están dadas por el índice de refracción $\tilde{n}(\omega)$, el cual está relacionado con función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ de la siguiente manera:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (\text{IV.31})$$

En general, $\epsilon(\omega)$ es una función compleja cuya parte imaginaria está relacionada con la disipación de energía en el sistema. Por ejemplo, los polos de $\alpha(\omega)$ en (IV.30) están dados por:

$$\epsilon_s(\omega_r) + 2\epsilon_b(\omega_r) = 0, \quad (\text{IV.32})$$

que define la frecuencia ω_r a la cual el sistema absorbe energía. Esta frecuencia es precisamente la frecuencia de los modos dipolares propios del sistema. En el caso de una esfera metálica en el aire, esta frecuencia es $\omega_p/\sqrt{3}$, en donde el metal está modelado por un gas de electrones libres y ω_p es la frecuencia del plasma. Es fácil ver ahora que esta frecuencia va a cambiar cuando tenemos, en vez de una esfera, un sistema de esferas

ubicadas al azar con una función dieléctrica ϵ_M dada por la fórmula de Maxwell Garnett (IV.29). En este caso las frecuencias de absorción estarán dadas por los polos de ϵ_M , es decir:

$$1 - \frac{4\pi}{3} n \alpha(\omega_r) = 0. \quad (\text{IV.33})$$

Resulta ser que con respecto a las frecuencias de la esfera aislada, el sistema de esferas desordenadas sufre un corrimiento hacia el rojo como función de su fracción de llenado $f = (N/V)4\pi a^3/3$. Entre mayor es la fracción de llenado, mayor es el corrimiento. Puesto que el color está relacionado con las frecuencias de absorción del material, ello explica por qué el color de una pequeña esfera de oro aislada es diferente de la de un sistema de muchas esferas. Esto abre la posibilidad de hacer ingeniería de materiales y de diseñar materiales con frecuencias de absorción dadas por pedido.

Mucho del trabajo de nuestro grupo de investigación ha consistido en ir más allá de la aproximación del campo medio e incluir los efectos de las fluctuaciones de los dipolos inducidos. Éste es un problema complejo en el que, sin embargo, hemos logrado avances (Barrera *et al.*, 1988, 1989a y b, 1990, 1992 y 1994). También hemos considerado los efectos de inclusiones no-esféricas (Barrera *et al.*, 1993), y actualmente estamos realizando simulaciones numéricas que incluyen los efectos multipolares y la estructura misma del desorden (Noguez y Barrera, 1994 y 1998).

APÉNDICE

En este apéndice detallamos la deducción de (IV.14) a partir de (IV.11), lo que equivale a eliminar el campo externo \mathbf{E}^{ext} de la ecuación integral para el campo de polarización en favor del campo macroscópico \mathbf{E} . Nuestro punto de partida es (IV.11), en la cual eliminamos \mathbf{E}^{ext} a través de (IV.13) para obtener:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \alpha n(\mathbf{R}) \left[\mathbf{E}(\mathbf{R}) - \nabla_{\mathbf{R}} \int_V \frac{\nabla_{\mathbf{R}'} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d^3 R' + \nabla_{\mathbf{R}} \int_{\Sigma} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R}') \cdot d\mathbf{a}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right. \\ \left. + \int \vec{\mathbf{T}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot g(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{P}(\mathbf{R}') \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

Construyamos ahora una esfera centrada en \mathbf{R} y de un radio mínimo b tal que $g = 1$ para toda $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \geq b$, y denotemos esta región del espacio como $V_b(\mathbf{R})$. También vamos a suponer que b es del orden de unos cuantos radios a , lo cual es cierto en la gran mayoría de los nanosistemas tratados hasta ahora en el laboratorio. Con esta definición y utilizando que $\vec{\mathbf{T}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = -\nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{R}'} (1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)$, la tercera integral en (IV.34), a la que denotaremos como I_3 , se puede escribir entonces así:

$$\begin{aligned} I_3 = - \int_{V - V_b(\mathbf{R})} \left[\nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{R}'} (1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) \right] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}') d^3 R' \\ - \int_{V_b} \left[\nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\mathbf{R}'} (1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) \right] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}') g(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d^3 R'. \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

Al integrar por partes, se tiene:

$$I_3 = \int_{V-V_b(R)} \nabla_R \left[\frac{\nabla_{R'} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] d^3R' - \nabla_R \int_S \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R}') \cdot d\mathbf{a}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \\ + \int_{V_b(R)} \nabla_R \left[\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] \nabla_{R'} \cdot [\mathbf{P}(\mathbf{R}') g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')] d^3R'. \quad (\text{IV.36})$$

Ahora se observa que la primera integral de la derecha en el integrando no es singular en $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ y que, por lo tanto, I_3 puede reescribirse así:

$$I_3 = \int_V \nabla_R \left[\frac{\nabla_{R'} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] d^3R' - \nabla_R \int_S \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R}') \cdot d\mathbf{a}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \\ - \int_{V_b(R)} \nabla_R \left[\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] \nabla_{R'} \cdot [(1 - g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \mathbf{P}(\mathbf{R}')] d^3R'. \quad (\text{IV.37})$$

Si ahora combinamos (IV.34) y (IV.37) obtenemos que el campo de polarización queda determinado por la siguiente ecuación integral:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \alpha n(\mathbf{R}) \left\{ \mathbf{E}(\mathbf{R}) - \int_V \nabla_R \left[\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right] \nabla_{R'} \cdot [(1 - g(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) \mathbf{P}(\mathbf{R}')] dR' \right\}, \quad (\text{IV.38})$$

de la cual se deduce inmediatamente (IV.14).

- Barrera, R. G., G. Monsiváis y W. L. Mochán, 1988, *Physical Review*, B 38:5371.
- , P. Villaseñor-González, W. L. Mochán, M. del Castillo-Mussot y G. Monsiváis, 1989a, *Physical Review*, B 39:3522.
- , G. Monsiváis, W. L. Mochán y E. Anda, 1989b, *Physical Review*, B 39:9998.
- , P. Villaseñor-González, W. L. Mochán y G. Monsiváis, 1990, *Physical Review*, B 41:7370.
- , C. Noguez y E. V. Anda, 1992, *Journal of Chemical Physics*, 96:1574.
- , J. Giraldo y W. L. Mochán, 1993, *Physical Review*, B 47:8528.
- , y C. I. Mendoza, 1994, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32:463.
- ETOPIM3, *Proceedings of the Third International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, W. Luis Mochán y Rubén G. Barrera (editores), 1994, North-Holland, Amsterdam. Aquí se presenta una colección de trabajos relacionados con diversas facetas de las teorías de medio efectivo.
- Jackson, J. D., 1973, *Classical Electrodynamics*, segunda edición, Wiley, Nueva York, p. 155.
- Landauer, R. (ETOPIM1), 1978, *Proceedings of the First International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, AIP Conference Proceedings núm. 40, J. C. Garland y D. B. Tanner (editores), AIP, Nueva York, p. 2. Se presenta una revisión interesante del desarrollo histórico de las teorías del medio efectivo.
- Lorentz, H. A., 1952, *The Theory of Electrons*, Dover, Nueva York.
- Noguez, C., y R. G. Barrera, 1994, *Physica*, A 211:399.
- , y R. G. Barrera, 1998, *Physical Review*, B 57:302.