



16.
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**" ESTUDIO MECANICO ESTADISTICO
DE LAS PROPIEDADES ELASTICAS
DE MONOCAPAS DE ANFIFILO "**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A
MARCO VINICIO FELIX LERMA

MEXICO, D. F.

MARZO DE 1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**REGISTRADO EN EL CENECOME
SECCION ESCOLAR**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESTUDIO MECANICO
ESTADISTICO DE LAS PROPIEDADES ELASTICAS DE MONOCAPAS DE ANFILO"

realizado por Marco Vinicio Félix Lerma
con número de cuenta 9150798-3 , pasante de la carrera de Física.
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. ALBERTO ROBLEDI NIETO

Propietario

DRA. CARMEN VAREA GILABERT

Propietario

DR. GERARDO CARMONA RUIZ

Suplente

DR. GERARDO RUIZ CHAVARRIA

Suplente

DR. MIGUEL COSTAS BASIN

MANUEL ROJAS NIETO
[Firma]
[Firma]
[Firma]

P.A.

[Firma]

Consejo Departamental de Ciencias Exactas y Naturales

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS NAVARRA

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Para mí, sólo recorrer los caminos que tienen
corazón, cualquier camino que tenga corazón.
Por ahí yo recorro, y la única prueba que vale
es recorrer todo su largo. Y por ahí yo recorro
mirando, mirando, sin aliento.*

Don Juan.

*Yo amo a quienes viven para el conocimiento y
tratan de saber. Amo a quienes jamás se reservan
ni una gota de su espíritu y quieren ser íntegramente
el espíritu de su virtud, y así atraviesan el puente,
como espíritu. Yo os anuncio: es preciso llevar
dentro de sí un caos para poder engendrar
estrellas danzantes.*

Friedrich Nietzsche

*Dios vacío, dios sordo, dios mío,
palabra y silencio del hombre,
forma terrible de la nada,
muestra tu faz que aniquila,
que al polvo voy, al fuego impuro.*

Octavio Paz

*Antes que hombres de ciencia
deberíamos ser hombres.*

A. Einstein

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo, así como los estudios realizados en la carrera de físico no hubieran sido posibles sin la afortunada participación de diversas personas que generosamente me han brindado su apoyo, a ellos dedico esta tesis:

A mis padres, **Rosendo Félix Soto y Alma Lerma de Félix**, que me han dado lo mejor de sus vidas y a quienes deseo expresarles mi infinito agradecimiento. A ellos debo lo bueno que he aprendido en este camino. No existe palabra alguna que pueda ponderar su total entrega de amor.

A mis hermanos, Julio César y Eunice por ser mis mejores amigos.

A Ilyana E. Román Fernández, quien me ha apoyado en todo momento.

A mi familia que es mi mayor tesoro.

Debo agradecer al personal administrativo del **Ifunam** todas las facilidades otorgadas para el uso de material didáctico así como del material bibliográfico. Al personal de cómputo que me ayudó con varios aspectos de la impresión de este trabajo. A mis compañeros y amigos del departamento de física química, Consuelo García y Gerardo García, quienes me dieron su ayuda en el trabajo de graficación y en la elaboración del formato.

Agradezco a la Dra. Carmen Varela su aportación a esta tesis con un programa de cómputo útil en la resolución de un importante problema enunciado al final de este trabajo.

Quiero expresar mi especial agradecimiento al **Dr. Alberto Robledo Nieto**, quien me ha apoyado tanto en el aspecto académico como en el aspecto humano. La oportunidad de trabajar a su lado ha sido para mí una fructífera experiencia que espero siga prolongándose.

A todo aquél que me ha dado una mano en este largo camino.

Marco Vinicio Félix Lerma

Índice

página

1.- Capítulo 1. Termodinámica de superficies

1.1. Introducción	2
1.2. Soluciones micelares y microemulsiones	3
1.3. Cristales líquidos liotrópicos	4
1.4. Microestructura de las microemulsiones	5
1.5. Aplicaciones industriales de las soluciones de anfífilo	6
1.6. Energía libre de una superficie líquida curvada	7
1.7. Termodinámica de superficies	9
1.8. La energía como funcional de la densidad	13
1.9. Modelo de la mezcla agua-aceite-anfífilo	15

2.- Capítulo 2. Energía libre de una intercara esférica

2.1. Energía libre de Helfrich	17
2.2. Ecuación generalizada de Laplace	18
2.3. Energía libre de una intercara esférica	20

3.- Capítulo 3. Modelo parabólico para una mezcla de agua, aceite y anfífilo

3.1. Justificación física del modelo	29
3.2. Modelo parabólico por partes	32
3.3. Teoría con gradiente cuadrado	32

4.- Capítulo 4. Coeficientes elásticos de una monocapa de anfífilo

4.1. Perfil de densidad para una intercara plana	45
4.2. Cálculo de las cantidades interfaciales	49

5.- Conclusiones

53

6.- Apéndice A

56

7.- Referencias59

Capítulo 1

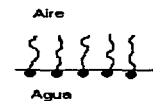
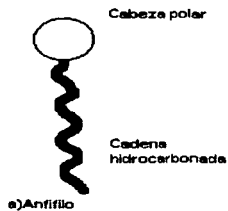
TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

1.1 INTRODUCCION

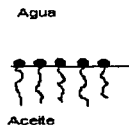
El estudio de las propiedades de sistemas formados por agua, aceite y anfífilo tiene una larga historia, pero en las dos últimas décadas se ha observado un significativo progreso tanto en la investigación experimental como teórica. En buena parte esto se debe a las importantes aplicaciones que estos sistemas tienen en diversos sectores de la economía, como en las industrias de la detergencia y de la recuperación del petróleo.

Las moléculas de anfífilo (del griego *amphi*, en ambos lados, y *philo*, amigable) son también llamadas surfactantes o tensioactivos debido a que cuando son solubilizadas en agua tienden a segregarse hacia la superficie del líquido y provocan que la tensión superficial caiga dramáticamente. Debido a la disposición especial de sus películas, estos sistemas son muy útiles para el estudio de las membranas celulares en sistemas biológicos.

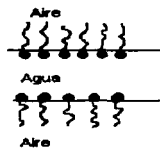
Un ejemplo de anfífilo es la molécula de jabón *n*-octanoato de potasio que posee una parte alifática (no polar) tipo *n*-alcano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ que no es soluble en agua y un grupo polar CO_2K^+ que es excesivamente soluble en agua [4]. Estas tendencias opuestas se resuelven formando una gran variedad de fases, como son las soluciones micelares, los cristales líquidos y las microemulsiones, en las cuales los anfífilos se acomodan de tal forma que las partes hidrofílicas forman una barrera entre las porciones hidrofóbicas y el agua



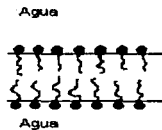
b) Intercara agua-aire



c) Intercara agua-aceite



d) Lamele de una
pompa de jabón



e) Otra bicapa de anfífilos

Figura 1 Monocapas y bicapas de moléculas de anfífilo

(figura 1).

Desde un punto de vista microscópico la propiedad más interesante [16] de estos sistemas es el auto-agrupamiento de las moléculas anfífilas que les permite formar una gran variedad de estructuras geométricas, las cuales pueden ser visualizadas como monocapas entre regiones ricas en agua y regiones ricas en aceite o bicapas con agua o aceite en ambos lados (figura 1d). Así, las fases de anfífilo en solución pueden ser consideradas como sistemas de películas interfaciales; es por ello que la estructura y características termodinámicas de soluciones micelares y vesiculares, de microemulsiones y de cristales líquidos liotrópicos han sido entendidas en términos de superficies fluctuantes.

1.2. SOLUCIONES MICELARES Y MICROEMULSIONES

Si se disuelve una pequeña cantidad de anfífilo en agua se formará espontáneamente una monocapa de él en la superficie (figura 1b), lo cual disminuirá la tensión superficial γ ,

$$\gamma = \gamma_w - \pi, \quad (1.1)$$

donde γ_w es la tensión superficial del agua y π es la presión de la monocapa de anfífilo. Esta monocapa se encuentra en equilibrio con los monómeros libres inmersos en el agua. La monocapa alcanza una estructura compacta a partir de una concentración crítica χ_c de anfífilo. Para concentraciones mayores que χ_c la tensión superficial ya no sigue disminuyendo, sino que se mantiene prácticamente constante [17]. También a partir de χ_c se forman en el volumen de la solución agregados moleculares llamados micelas (figura 2).

Las micelas constituyen los agrupamientos más pequeños de surfactantes en los cuales las cabezas polares pueden aislar las cadenas hidrocarbonadas del solvente. Las micelas están por lo general formadas por unas cien moléculas y muestran un diámetro de aproximadamente 100 ó 200 Å. Estos agregados micelares pueden formarse en solventes no acuosos, como en un aceite; en este caso las micelas formadas son invertidas (figura 2b), ya que la cabeza polar del anfífilo es protegida por la parte hidrofóbica que se coloca hacia el exterior.

Una característica muy peculiar de ambos tipos de micelas es su capacidad para solubilizar especies químicas inmiscibles, como el agua y el aceite. De esta forma, es posible solubilizar grasas en solventes acuosos encerrando estas sustancias en el interior de las micle-

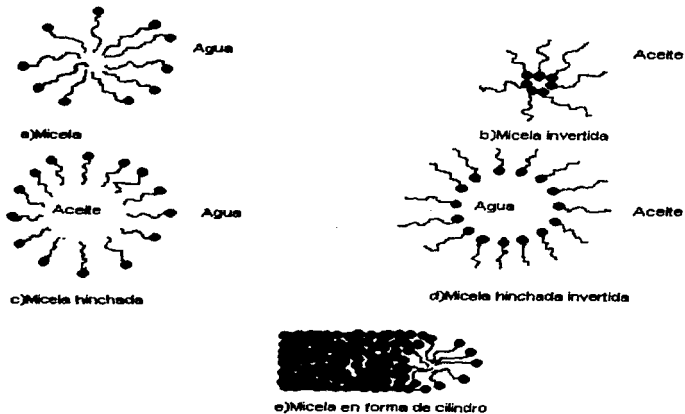


Figura 2. Diversos tipos de micelas

las. De la misma manera, el agua puede hacerse soluble en aceite empleando a las micelas inversas. Cuando la cantidad de soluto es grande se pueden formar micelas hinchadas (figuras 2c y 2d) de varios centenares a un millar de angstroms y a estas soluciones se les llama microemulsiones.

Las micelas pueden ser llenadas con aceite hasta un cierto límite (del orden de una molécula de aceite por anfífilo). El alto grado de empaquetamiento alcanzado en las microemulsiones puede ser obtenido sólo con surfactantes muy específicos. En muchos casos los agregados micelares son esféricos, pero también se han observado agregados tubulares (figura 2c). En algunos casos pueden elongarse bastante y se disponen como polímeros. Las moléculas surfactantes no siempre se asocian en micelas y en algunos casos no forman estructuras cerradas: pueden asociarse en láminas planas extendidas que son conocidas como fases laminares, las cuales son fases de cristal líquido. En otros casos las láminas están distorsionadas e interconectadas y la estructura es bicontinua e isotrópica. Las microemulsiones, al igual que las fases micelares, son fases sin orden macroscópico. Las estructuras bicontinuas son muy discutidas en la literatura debido a que en ellas se alcanza un máximo en el poder de solubilización.

1.3 . CRISTALES LIQUIDOS LIOTROPICOS

Si se reduce la concentración de agua en una solución micelar se pierde gradualmente la estabilidad termodinámica y se da lugar a una sucesión de fases de cristales líquidos liotrópicos. Se observan frecuentemente estructuras con geometría hexagonal [4], cúbica y laminar (figura 3). La fase laminar, como su nombre lo indica, consiste de un conjunto de láminas dispuestas una sobre otra sin mostrar una estructura definida entre ellas, es decir, las cabezas polares del anfífilo están confinadas sobre un plano pero distribuidas aleatoriamente sobre él.

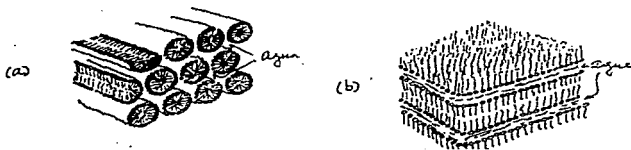


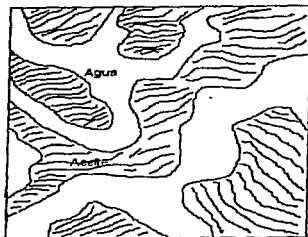
Figura 3. Cristales líquidos liotrópicos. a) Hexagonales. b) Laminares

Cuando la concentración está ubicada entre aquéllas correspondientes a las fases micelares y las laminares, se observan las fases hexagonales. Estas fases están formadas por arreglos cilíndricos de anfífilos de gran longitud, en los cuales las cabezas hidrocarbonadas están dirigidas hacia el interior de los cilindros y el espacio entre ellos se llena con agua (figura 3a).

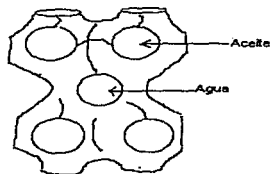
Si en lugar de utilizar agua como solvente utilizamos un solvente orgánico observaremos fases hexagonales inversas, donde las cabezas polares son las que se ubican hacia el interior de los cilindros. Las fases de geometría cúbica (figura 3b) son observadas cuando la concentración es intermedia a la de las fases hexagonales y laminares.

1.4. MICROESTRUCTURA DE LAS MICROEMULSIONES

Debido a la doble afinidad que tienen, los anfífilos sirven de puentes entre los dos solventes inmiscibles, formando una monocapa entre ellos con sus partes polares y no polares orientadas hacia los solventes con los que son compatibles. Esta monocapa muestra extensión suficiente para separar completamente a los solventes y puede estar constituida por porciones aisladas, como en las microemulsiones de micelas hinchadas, o poseer secciones de gran extensión como en las microemulsiones bicontinuas (figura 4a).



a) Microemulsión



b) Cristal líquido cúbico

Figura 4. Estructuras bicontinuas

La película de anfífilo se ordena espacialmente en los dos casos y se generan así fases de cristal líquido. Las propiedades de la monocapa microscópica determinan el comportamiento de fases y están asociadas a los valores tan pequeños que toma la tensión superficial en estos sistemas. Debido al valor casi nulo de la tensión superficial de estas monocapas, las características dominantes en estos sistemas son su curvatura de equilibrio (curvatura espontánea) y su rigidez. Ambas características dependen del estado termodinámico (composición y temperatura) y de la naturaleza específica del anfífilo y de los solventes utilizados. Se observan comúnmente microemulsiones con estructura micelar, aceite en agua (ac/aq) o agua en aceite (aq/ac). Las microemulsiones bicontinuas se presentan cuando las proporciones de los solventes son similares.

Las interacciones anfífilo-anfífilo y anfífilo-solvente determinan la curvatura espontánea de la monocapa en equilibrio [4]. Si la cabeza polar del anfífilo es menos voluminosa que que la cadena hidrocarbonada, la película se curva hacia el aceite, en caso contrario, hacia el agua [17]. Se puede producir una inversión continua entre estructuras ac/aq y aq/ac si se tiene una curvatura muy pequeña o nula, para lo cual se requiere de tensioactivos muy especiales o la adición de un cotensioactivo como un alcohol de cadena corta [4]. En sistemas de tensioactivos no iónicos la inversión de estructuras ac/aq y aq/ac se logra variando la temperatura. En sistemas con anfífilo iónico lo mismo puede lograrse añadiendo sal a la solución, pues ésta reduce la repulsión entre las cabezas polares y por lo tanto su tamaño efectivo.

Las microemulsiones de Winsor [17] son aquéllas para las cuales la inversión de estructuras ac/aq a aq/ac se encuentra mediada por estructuras bicontinuas. Estos sistemas contienen al menos cinco especies: agua, aceite, tensioactivo iónico, cotensioactivo y sal.

1.5. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS SOLUCIONES DE ANFÍFILO

Debido a que los anfífilos permiten solubilizar especies químicas de por sí insolubles, estos han sido útiles en problemas de lubricación, inhibición de la corrosión, extracción líquido-líquido, preparación de coloides (algunos con propiedades magnéticas) y fabricación de microlátex.

Ya que las microemulsiones poseen baja viscosidad, éstas se emplean en la industria de la detergencia en innumerables formas, frecuentemente como ceras líquidas. Debido a las

tensiones superficiales muy pequeñas de microemulsiones en equilibrio con aceites, también se emplean en la recuperación del petróleo (pues al inyectarlas a los pozos abaten las fuerzas capilares que atrapan el aceite en los poros más pequeños de la roca) [4].

Por otra parte, el área interfacial microscópica que forma la estructura interna de estos sistemas se extiende bastante y se efectúan constantemente intercambios moleculares a través de ella, lo cual hace que estos sistemas sean importantes agentes catalizadores. Ellos han hecho posible la realización de nuevas reacciones químicas, como la polimerización iónica en solventes orgánicos no polares [4].

Puesto que además las microemulsiones son soluciones transparentes, se investiga actualmente su potencialidad en la conversión fotoquímica de la energía solar. Debido a su estabilidad termodinámica también se les investiga como sustitutos de la sangre, como ejemplos de éstos tenemos las emulsiones de compuestos carbofluorinados.

1.6. ENERGÍA LIBRE DE UNA SUPERFICIE LÍQUIDA CURVADA

Hemos visto que en las dos últimas décadas ha existido un notable progreso en el estudio de las soluciones anfífilas. Esto ha sido posible debido a que estas soluciones han sido eventualmente visualizadas como películas interfaciales y por tanto, descritas a partir de las propiedades de superficies. Gibbs [14] ha sido el primero en advertir que cuando se realiza la descripción termodinámica de un elemento de área, éste no está caracterizado en forma completa por el área superficial que presenta, sino que es necesario especificar sus radios principales de curvatura (figura 5)

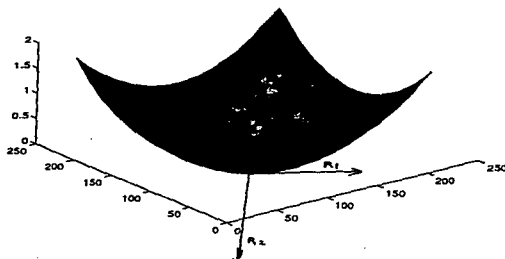


Figura 5. Radios de curvatura principales de una superficie.

De esta forma, además de la tensión superficial (energía por unidad de área) ya estudiada. Gibbs consideró otros términos calculando el trabajo necesario para cambiar estos radios de curvatura, lo cual completa la descripción termodinámica de una superficie. Pero además Gibbs argumentó que todas las densidades termodinámicas dependen, en general, de los radios principales de curvatura; de tal forma que si se tiene una gota líquida en coexistencia con su vapor, las densidades en estas fases y la tensión superficial dependerán del radio R de la gota: $\rho_l = \rho_l(R)$, $\rho_v = \rho_v(R)$ y $\gamma = \gamma(R)$.

El primero en investigar la dependencia radial de la tensión superficial fue Tolman en 1949 [11]. Tolman hizo una expansión de γ para radios de curvatura R grandes en potencias de $1/R$ y derivó relaciones termodinámicas para el coeficiente del término de primer orden. Dicha expansión es de la forma

$$\gamma = \gamma_p \left(1 - \frac{2\delta_1}{R}\right), \quad (1.2)$$

donde γ_p es la tensión superficial de la intercara plana y δ_1 es conocida como longitud de Tolman. Por otro lado, en 1973 W. Helfrich [7] hizo una expansión de la energía libre superficial a segundo orden (potencias de $1/R$) en los radios principales de curvatura. Esta energía es hoy conocida como hamiltoniano de Helfrich y se ha constituido como el paradigma en el estudio de las propiedades de películas líquidas curvadas. El coeficiente del término de primer orden contiene la llamada curvatura espontánea o curvatura natural c_0 , el cual está relacionado con la longitud de Tolman (pues ambos aparecen como coeficientes del término de primer orden en la expansión de la energía). A segundo orden aparecen dos coeficientes los cuales son conocidos como constantes de rigidez al curvado κ (splay), asociado a la curvatura media, y la constante de rigidez al curvado asociado a la curvatura Gaussiana $\bar{\kappa}$ (saddle-splay). Además de introducir estos coeficientes, Helfrich encontró formulas para la curvatura espontánea y para la constante de rigidez al curvado en forma de silla de montar $\bar{\kappa}$. La expresión más general para la energía superficial de interfases formadas por anfífilos es [6],

$$F_H = \int dS \{ \kappa (J - c_0)^2 + \bar{\kappa} K \} \quad (1.3)$$

donde dS es el elemento de área, $\frac{1}{2} = \frac{1}{2}(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ es la curvatura media y $K = \frac{1}{R_1 R_2}$ es la curvatura Gaussiana. Nótese que en esta expresión la única contribución considerada es la energía elástica de curvado, pues las interfaces formadas por anfifilos tienen una tensión superficial prácticamente nula.

La energía libre de Helfrich, tal como es conocida la expresión (1.3), es derivada fenomenológicamente, bajo la suposición de que las propiedades elásticas de la interfase son las de una película delgada continua. Esta energía puede ser considerada como un funcional de las curvaturas de la superficie de la cual pueden extraerse configuraciones de equilibrio.

Véase el hecho de que J es de primer orden y K de segundo orden en potencias inversas de los radios de curvatura. Helfrich consideró a los coeficientes c_0 , κ y $\bar{\kappa}$ independientes de J y K , de tal forma que para valores fijos de estos coeficientes, pudo obtener formas geométricas de equilibrio imponiendo una condición de extremo a F_H sobre todas geometrías superficiales posibles [6]. La naturaleza de los anfifilos y de los solventes, sus concentraciones relativas, la temperatura y otras variables, como la geometría del anfífilo y la longitud de la cadena hidrocarbonada, salinidad, etc. determinan los valores de estos coeficientes superficiales [5]. La configuración de equilibrio obtenida por la minimización de F_H nos da información acerca del auto-acoplamiento de los anfifilos el cual les permite formar una variedad de estructuras geométricas internas.

1.7. TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

Cuando se observan dos fases termodinámicas estables en coexistencia (situación en que la energía libre presenta dos mínimos a la misma altura), ellas se encuentran en la llamada superficie de discontinuidad, en la cual los valores de las diferentes densidades termodinámicas cambian en forma continua de aquéllos de una fase a la otra, a lo largo de una distancia del orden de la longitud de correlación de la fase homogénea [9].

Esta superficie de discontinuidad debe ser considerada como una película no-homogénea bien definida (con volumen diferente de cero) que separa a las dos fases homogéneas y no como una superficie matemática infinitamente delgada. Por ello es conveniente situar dentro o muy cerca de la superficie de discontinuidad, la superficie divisoria matemática exacta.

Gibbs fue el primero en introducir tanto los conceptos de superficie de discon-

tinuidad, como el de superficie divisoria y admitió que aunque existe cierta arbitrariedad en la ubicación exacta de la superficie divisoria, debe ser escogida "sensiblemente coincidente con la superficie física real de discontinuidad". Para este propósito, Gibbs toma un punto dentro o muy cerca de la superficie de discontinuidad y construye la superficie divisoria tal que pase por este punto y así con el resto de puntos que están similarmente localizados con respecto a la materia adyacente. La selección de un punto inicial diferente nos llevaría a una superficie ligeramente desplazada con respecto a la primera, pero paralela a ella.

Aunque la localización de la superficie divisoria no está unívocamente determinada, la dirección de la normal a la superficie está determinada sin ambigüedad alguna. Si por ejemplo, el sistema en equilibrio es una gota esférica, entonces todas las posibles superficies divisorias serán esféricas, con radios tales que las superficies divisorias estén dentro o cerca de la región de discontinuidad y la normal es independiente de la selección particular hecha. La diferencial de energía libre superficial es de la forma

$$dF_s = -S^s dT + \mu dN^s + \gamma dA + C_1 Adc_1 + C_2 Adc_2, \quad (1.4)$$

donde T es la temperatura, S^s es la entropía superficial, γ es la tensión superficial y A es el área. Gibbs discutió la existencia de los dos últimos términos en los cuales C_1 y C_2 son los coeficientes asociados con el cambio de las curvaturas principales c_1 y c_2 de la superficie divisoria. Una descripción equivalente se obtiene usando la curvatura total $J = c_1 + c_2$ y la curvatura Gaussiana $K = c_1 c_2$, así

$$dF_s = -S^s dT + \mu dN^s + \gamma dA + C_J AdJ + C_K AdK, \quad (1.5)$$

donde ahora C_J y C_K Son los coeficientes asociados con J y K . Ya que dF_s es una diferencial exacta es claro que γ, C_J y C_K están conectados a través de las relaciones de Maxwell

$$C_J = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial J} \right)_{T, N^s, K} \text{ y } C_K = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial K} \right)_{T, N^s, J}. \quad (1.6)$$

Se debe enfatizar que tanto dF_s como C_J y C_K son válidos para cada elección apropiada de la superficie divisoria. Sin embargo todas estas cantidades dependen de esta elección y las ecuaciones anteriores deben ser complementadas con una selección específica de la superficie divisoria. Si se desea comparar diferentes alternativas de la superficie divisoria,

debe transformarse una elección en otra usando el hecho de que las cantidades totales son independientes de tal elección.

A lo largo de la historia han existido principalmente dos elecciones para la superficie divisoria. La primera fue introducida por Gibbs y es conocida como superficie de tensión debido a que tal superficie satisface la ecuación de Laplace (de la cuál se hablara más tarde), esto es, el sitio geométrico donde actúa la tensión superficial. Con esta elección los coeficientes C_J y C_K pueden ser despreciados en el análisis termodinámico.

Otra posibilidad de elección de la superficie divisoria es una en la cual el número de partículas sea idénticamente cero. Esta superficie es conocida como superficie equimolar. Para un sistema multi-componente será imposible escoger esta superficie en forma tal que N sea cero para todas las componentes y hay un numero variable de posibles superficies equimolares. Si se escoge esta superficie la expresión (1.5) se escribe como

$$dF_s = -S^s dT + \gamma dA + C_J AdJ + C_K AdK. \quad (1.7)$$

Considerando una gota esférica de radio R la ecuación anterior toma la forma

$$dF_s = -S^s dT + \gamma dA + C AdR, \quad (1.8)$$

donde

$$C(R) = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial R} \right)_T.$$

Aunque la energía libre de la superficie divisoria depende de su posición, la energía total del sistema no puede depender de ella. Este requerimiento puede ser utilizado para derivar la ecuación de Laplace: considérese un cambio en la energía libre debido a un cambio en el radio divisorio R . Este cambio estará dado por la suma de cuatro términos: dos términos debido a un cambio en los volúmenes externo e interno de la gota (ΔV_{in} y ΔV_{ext}). Otro término debido a un cambio en el área superficial ΔA y el último debido a un cambio en el radio de curvatura ΔR . Los coeficientes de estos cuatro términos serán las presiones interna y externa P_{in} y P_{ext} , $\gamma(R)$ y $C(R)$ respectivamente. La suma de estos cuatro términos es igual a cero (por las razones expuestas anteriormente), lo que nos

conduce a la ecuación clásica de Laplace para una gota esférica de radio R ,

$$\Delta P = P_{in} - P_{ext} = \frac{2\gamma(R)}{R} + C(R). \quad (1.9)$$

Si se toma en cuenta la definición de $C(R)$ de la ec.(1.8) y la expansión de $\gamma(R)$ hecha por Tolman, ec (1.2), se encuentra la siguiente expresión para la diferencia de presiones ΔP

$$\Delta P = \frac{2\gamma_0}{R} \left(1 - \frac{\delta_1}{R}\right). \quad (1.10)$$

Al igual que Gibbs, Tolman introduce la superficie de tensión para la cual el radio R_s es tal que el término de curvatura en (1.8) es cero. Se encuentra la presión de Laplace cuando se escoge la superficie divisoria de Gibbs

$$\Delta P = \frac{2\gamma_0}{R_s} \left(1 - \frac{2\delta_1}{R_s}\right). \quad (1.11)$$

El lector advertirá que para llegar a la expresión (1.10) se ha utilizado el hecho de que se eligió la superficie equimolar, mientras que en la ec.(1.11) se eligió la superficie de tensión, así, comparando las dos ecuaciones anteriores se llega a una definición de la longitud de Tolman δ_1 :

$$\delta_1 = \lim_{R \rightarrow \infty} (R - R_s). \quad (1.12)$$

La longitud de Tolman es la diferencia asintótica entre la localización de la superficie de tensión y la superficie equimolar. Pensemos ahora en una superficie esférica para la cual los radios de curvatura son iguales $R_1 = R_2 = R$ y $J = -2/R$, $K = 1/R^2$. Tómese ahora la expresión para la energía libre F_H de la ec.(1.3) y la definición de $C(R)$ de la ec.(1.8), se encuentra

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= \gamma_0 - 2\kappa c_0 + \kappa J^2 + \bar{\kappa} K \\ &= \gamma_0 + 4\kappa c_0 \frac{1}{R} + (4\kappa + \bar{\kappa}) \frac{1}{R^2} \end{aligned} \quad (1.13)$$

y

$$C(R) = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial R} \right)_T = -4\kappa c_0 \frac{1}{R^2} - 2(4\kappa + \bar{\kappa}) \frac{1}{R^3}.$$

Si ahora se sustituyen las expresiones anteriores en la ec.(1.9) y se comparan los coeficientes asociados a $1/R$ con el de la ec.(1.10), se encuentra que la longitud de Tolman y la curvatura espontánea están relacionados a través de la siguiente expresión

$$\gamma_0 \delta_1 = -2\kappa c_0 \quad (1.14)$$

La fórmula anterior expresa la estrecha relación existente entre dos cantidades con significados y orígenes diversos. El lector advertirá que para llegar a la ec.(1.14) se ha supuesto fija la curvatura de la superficie, la simetría de una esfera de radio R . Esta condición no se satisface en los cálculos realizados en el segundo capítulo, donde la curvatura espontánea resulta dependiente de la curvatura específica de la superficie.

La longitud de Tolman fue investigada inicialmente como un término de corrección a la tensión superficial, mientras que la curvatura espontánea fue introducida por Helfrich para explicar de manera fenomenológica las asimetrías encontradas en bicapas de lípidos, donde existen muy bajas tensiones superficiales pero grandes energías elásticas. Hay que recalcar aquí el significado físico distinto que tienen ambas cantidades, pero volveremos sobre este punto más adelante.

1.8. LA ENERGÍA COMO FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

A lo largo de varios años en la investigación de las propiedades elásticas de estas superficies formadas por anfífilos, han aparecido diversas expresiones mecánico estadísticas para las constantes de rigidez κ , $\bar{\kappa}$ y para la curvatura espontánea c_0 de superficies formadas por fluidos simples. La formas de dichas expresiones difieren según diversos enfoques y actualmente se intentan esclarecer estas diferencias.

En este trabajo se analizarán los términos superficiales surgidos de un funcional local de energía libre, tipo Van der Waals, con un sólo parámetro de orden $\rho(r)$. Esta energía corresponde a un fluido simple pero también puede ser empleada para describir mezclas de agua, aceite y anfífilo, donde $\rho(r)$ está asociado a la razón de las concentraciones de los solventes.

Se considerará un funcional de la densidad de energía libre con los requisitos físicos indispensables (se supone que la interfaz es una región inhomogénea que separa a dos partes homogéneas), esto es, un funcional espacial local donde las no-uniformidades de la densidad son medidas por las variaciones primera y segunda del parámetro de orden (gradiente cuadrado y Laplaciano cuadrado), de los cuales las propiedades interfaciales pueden ser obtenidas en forma exacta.

La energía fenomenológica de Landau F se obtiene de una expansión del parámetro

de orden de la densidad de energía libre f :

$$F = \int d^3r f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho), \quad (1.15)$$

donde

$$f = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \dots + c_1(\nabla\rho)^2 + c_2(\nabla^2\rho)^2 + \dots \quad (1.16)$$

Esta expresión es truncada según el problema que se esté estudiando y la precisión deseada en la descripción del mismo. Existe una variedad de ejemplos que difieren solamente en el signo y en el número de coeficientes a_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) y c_i diferentes de cero. Por requerimiento de estabilidad termodinámica podemos incluir a lo más un término gradiente de segundo orden, así que se usará el más simple sin perder la información física necesaria. El modelo de energía libre de Helmholtz F tiene la forma [5]

$$F[\rho(r)] = \int dr \{f_0 + \frac{1}{2}A(\rho(r))(\nabla\rho(r))^2 - \frac{1}{4}B(\rho(r))(\nabla^2\rho(r))^2\}, \quad (1.17)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad que varía en la dirección radial r , f_0 es la energía libre de un fluido de densidad constante ρ y $(\nabla)^2$, $(\nabla^2)^2$ son los operadores gradiente y laplaciano cuadrados. Nuestro propósito es observar que el gran potencial de equilibrio $\Omega_{eq}[\rho(r)]$ asociado a la ec.(1.17) puede ser escrito como la suma de un término de "bulto", correspondiente a los solventes del sistema, y otro término de superficie asociado a la monocapa de anfifilo:

$$\Omega_{eq} = \Omega[\rho_{eq}(r)] = \Omega_{bulto}[\rho_{eq}(r)] + \Omega_{sup}[\rho_{eq}(r)], \quad (1.18)$$

donde $\rho_{eq}(r)$ es el perfil de densidad de equilibrio que toma los valores constantes ρ_i de las fases coexistentes fuera de la región interfacial, el cual es conocido al minimizar $\Omega[\rho(r)]$

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr, \quad (1.19)$$

donde μ es el potencial químico.

Las propiedades interfaciales γ , κ , $\bar{\kappa}$ y c_0 serán obtenidas al comparar la energía del sistema en equilibrio Ω_{eq} con su contraparte fenomenológica, es decir, con el hamiltoniano de Helfrich. Para este efecto se requerirá de una elección específica de la localización de la superficie divisoria que corresponde a la elección tradicional de Gibbs, esto es, la superficie de tensión. Para ello es necesario realizar una generalización de la ecuación de Laplace [1],

que corresponde al caso general de la ec.(1.9), la cual incorpora los términos superficiales, así como averiguar la forma exacta del término Ω_{bulto} de la ec.(1.18).

1.9. MODELO DE LA MEZCLA AGUA-ACEITE-ANFIFILO

Las microemulsiones son mezclas líquidas de agua, aceite y moléculas de anfifilo. Macroscópicamente aparecen como una fase homogénea, mientras microscópicamente los dominios ricos en agua y en aceite están separados por una monocapa de anfifilo. La aproximación más simple es concebir la microemulsión como una colección de gotas [16]. Para explicar el comportamiento de fases de una microemulsión y su microestructura es necesario considerar los términos de gradiente y Laplaciano cuadrados anteriormente expuestos.

Para entender las curvas de dispersión de radiación realizadas en microemulsiones y su microestructura, como su comportamiento de fases, es necesario que la expansión de f sea de la forma

$$f = a_2 \rho^2 + c_1 (\nabla \rho)^2 + c_2 (\nabla^2 \rho)^2, \quad (1.20)$$

donde $a_2 > 0$, $c_1 < 0$ y $c_2 > 0$. Para fluctuaciones pequeñas en una fase homogénea isotrópica, términos mayores que segundo orden pueden ser despreciados. En las microemulsiones la característica típica es la tendencia de los anfifilos a crear espontáneamente interfases, lo cual corresponde a $c_1 < 0$, tal como lo muestra Teubner y Strey [17].

El análisis que se realiza aquí está basado en un funcional de la densidad que no contiene en forma explícita los grados de libertad del anfifilo. La presencia de los anfifilos se manifiesta en la forma específica de las funciones f y $A(\rho)$. En este estudio se considera coexistencia de tres fases: una fase rica en aceite con $\rho = \rho_o$, una fase rica en agua con $\rho = \rho_w$ y una fase microemulsión con $\rho = \rho_m$, cada una de las cuales es una fase homogénea. Es por esto que se requiere que la densidad de energía libre f posea tres mínimos locales, para lo cual se hará uso de un modelo específico, un modelo parabólico por partes que se detallará en el capítulo tres. Se definirá la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ entre agua y aceite tal que $\Delta\mu = 0$ en coexistencia. Entonces $f(\rho_o) = f(\rho_w)$. El valor del mínimo de la fase microemulsión $f(\rho_m)$ depende de la cantidad de anfifilo presente: $f(\rho_m)$ es pequeño para concentraciones altas de anfifilo y grande para bajas concentraciones.

En el capítulo 2 se hará en forma explícita la separación del gran potencial canónico Ω_{eq} en sus contribuciones de bulto y de superficie, donde éste último tendrá la forma del

hamiltoniano fenomenológico de Helfrich F_H . Se calculará la energía libre de equilibrio Ω_{eq} para lo cual será necesario escribir la ecuación de Euler-Lagrange, la cual minimiza la energía para una intercara esférica. Se observarán las diferentes expresiones para κ , $\bar{\kappa}$ y c_0 obtenidas por diferentes grupos de investigación y se comentarán éstas discrepancias. Se discuten los resultados y se señala cierta evidencia experimental.

Posteriormente en el capítulo tres se describirá el modelo parabólico por partes para regiones interfaciales de una solución de anfífilos. Se obtendrán soluciones exactas para el caso en el cual no exista el término de Laplaciano cuadrado en la expansión de la energía libre (teoría clásica de gradiente cuadrado). En este caso se hallan los valores exactos de γ , κ , $\bar{\kappa}$ y c_0 y se estudiarán los términos de corrección a las cantidades superficiales de una intercara plana. Se verá como la longitud de Tolman δ_1 y otra corrección de orden superior δ_2 juegan aquí un papel muy importante [1] en el esclarecimiento de esta polémica.

En el capítulo cuatro se discuten los resultados obtenidos dentro de la teoría de Laplaciano cuadrado usando el modelo parabólico por partes para las cantidades interfaciales. Se discuten las diferencias existentes entre diversos grupos de investigación.

Capítulo 2

ENERGIA LIBRE DE UNA INTERCARA ESFERICA

2.1 ENERGIA LIBRE DE HELFRICH

La energía libre de Helfrich F_H dada por la expresión (1.3) es un funcional de las curvaturas de superficie. De esta forma, es posible extraer configuraciones geométricas de equilibrio (J_{eq} , K_{eq}) de este funcional al realizar un proceso de minimización, es decir, que para valores dados de c_0 , κ , y $\bar{\kappa}$ la forma de equilibrio de la película líquida se obtiene al minimizar F_H sobre toda la gama de posibles configuraciones geométricas.

Este mismo proceso puede ser aplicado a sistemas en los cuales la tensión superficial γ es diferente de cero, sumando un término de área a la energía elástica F_H . La competencia resultante entre estos dos tipos de contribuciones a la energía libre nos llevará a interesantes predicciones acerca de estos sistemas interfaciales. El gran potencial total de equilibrio Ω del sistema puede ser escrito como [1]

$$\Omega = \Omega_{bullo} + \Omega_{sup}, \quad (2.1)$$

donde Ω_{bullo} describe a las partes homogéneas del sistema y Ω_{sup} es de la forma

$$\Omega_{sup} = \int ds \{ \gamma - 2\kappa c_0 J + \kappa J^2 + \bar{\kappa} K \}. \quad (2.2)$$

Los coeficientes κ , $\bar{\kappa}$ y c_0 son conocidos al comparar (2.2) que corresponde a la expresión fenomenológica de la energía superficial con la expresión mecánico estadística para

el gran potencial de equilibrio Ω_{eq} . Para este fin es indispensable introducir la superficie divisoria de Gibbs ya que la región inhomogénea se proyecta sobre esta superficie y los coeficientes interfaciales globales c_0 , κ y $\bar{\kappa}$ son asignados a ella. Como se ha dicho anteriormente, es necesario dividir el gran potencial de equilibrio Ω_{eq} en términos de bulto y de superficie, donde éste último está dividido en un término de área y otro término de energía elástica o de curvado.

Una característica sobresaliente de los coeficientes interfaciales que resultan, es la dependencia en la elección específica de la superficie divisoria, lo cual es un hecho conocido con respecto a la tensión superficial γ [11].

Hay que tener en cuenta que los cambios en los valores de los coeficientes introducidos por desplazamientos de la superficie divisoria dentro de la región interfacial no son despreciables, pues ellos son del mismo orden de magnitud que los coeficientes asociados al orden próximo en curvatura. Así, el cambio en Ω_{bulto} es similar a γJ , el cambio en γ es del mismo orden que $\kappa c_0 J$ y el cambio en κc_0 es similar a κJ [5].

Otro hecho destacable es que existe una localización específica de la superficie divisoria que generaliza la superficie de tensión de Gibbs, para la cuál la ecuación de Euler-Lagrange es compatible con la ecuación generalizada de Laplace [3] con términos de curvado dados por la ec.(2.2). Esta propiedad es indispensable si se desea comparar Ω_{eq} con su equivalente dado por la ec.(2.2), ya que la minimización de esta última conduce a la ecuación de Laplace. Una vez que la localización de la superficie divisoria queda fija es posible obtener las expresiones para γ , c_0 , κ y $\bar{\kappa}$, las cuáles son integrales a través de la intercara.

2.2 ECUACION GENERALIZADA DE LAPLACE

La expresión (1.9) hallada anteriormente para una gota esférica de radio R ha sido generalizada [3] para una situación en la que los términos elásticos c_0 , κ y $\bar{\kappa}$ juegan un papel importante, esto es, para el caso en que la energía elástica de curvado es diferente de cero. Esta generalización es obtenida cuando se considera el trabajo hecho por un desplazamiento normal de la intercara curva descrita por la ec.(2.20). Para ello se toma la primera variación

del gran potencial Ω con los términos interfaciales dados por la energía de Helfrich (2.2)

$$\delta\Omega = \delta\Omega_{bullo} + \gamma\delta \int ds - 2kc_0\delta \int Jds + \kappa\delta \int J^2ds + \bar{\kappa}\delta \int Kds \quad (2.3)$$

Para un desplazamiento arbitrario y normal δr_n de la superficie S que representa la intercara se ha encontrado que [3]: i) El trabajo hecho en las fases homogéneas está dado por

$$\delta\Omega_{bullo} = -(P_\infty - P_0) \int ds \delta r_n,$$

donde P_∞ es la presión externa (lejos de la zona interfacial) y P_0 es la presión interna. ii) El cambio en el área es

$$\delta S = J\delta r_n.$$

iii) Los cambios en las curvaturas principales están dados por

$$\delta J = (J^2 - 2K)\delta r_n \quad (2.4)$$

y

$$\delta K = -JK\delta r_n.$$

Con esto se encuentra que

$$\delta\Omega = \{-(P_\infty - P_0) \int ds + \gamma \int Jds - 4kC_0 \int Kds + k \int J(J^2 - 4K)ds\} \delta r_n. \quad (2.5)$$

Nótese que se ha tomado en cuenta que el desplazamiento δr_n conserva la topología de S , por ello $\bar{\kappa}$ no aparece en esta ecuación, es decir la curvatura Gaussiana permanece inalterada (teorema de Gauss-Bonnet). Con todas estas consideraciones y con la condición de equilibrio $\delta\Omega = 0$ que define a la ecuación de Euler-Lagrange, lo cual establece una configuración de equilibrio (J_{eq}, K_{eq}), se llega a la ecuación generalizada de Laplace [3]

$$\Delta P = P_\infty - P_0 = \gamma J_{eq} - 4kC_0 K_{eq} - k J_{eq}(J_{eq}^2 - 4K_{eq}). \quad (2.6)$$

La superficie divisoria que se ha introducido corresponde a la superficie de tensión, es decir a la superficie sobre la cual actúa γ , la cual es compatible con la ec.(2.6). Por ello, si se desea establecer una equivalencia entre las expresiones derivadas para el gran potencial $\Omega[\rho(r)]$ de la mecánica estadística y la expresión de Helfrich, es necesario que ambas satisfagan la ecuación generalizada de Laplace (2.6).

2.3 ENERGIA LIBRE DE UNA INTERCARA ESFERICA

El sistema que aquí se considera serán dos fases en coexistencia separadas por una región inhomogénea con simetría esférica de radio R . Podemos pensar, por ejemplo, en una gota de aceite flotando en agua, donde la intercara agua-aceite esté ocupada por moléculas de anfifilo. Cuando la inhomogeneidad $\rho(r)$ posee simetría esférica el funcional de energía libre $\Omega[\rho(r)]$ toma la forma

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \mu \int dr \rho(r) = 4\pi \int r^2 dr \{ f(\rho(r)) + \frac{1}{2} A(\rho(r)) \left(\frac{d\rho}{dr} \right)^2 - \frac{1}{4} B(\rho(r)) \left(\frac{d^2\rho}{dr^2} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{d\rho}{dr} \} - 4\pi\mu \int r^2 dr \rho(r), \quad (2.7)$$

donde r es la coordenada radial y se ha considerado que la densidad ρ no varía en las direcciones θ y φ , de ahí las formas de los términos gradiente y laplaciano cuadrados en (2.7). Para encontrar $\Omega_{eq}[\rho_{eq}(r)]$ es necesario minimizar (2.7) con respecto al parámetro de orden $\rho(r)$. La función $\rho(r)$ que minimiza al potencial gran canónico $\Omega[\rho(r)]$ es llamado perfil de densidad de equilibrio $\rho_{eq}(r)$ y es obtenido de la primera variación de Ω , lo cual lleva a escribir la ecuación de Euler-Lagrange como

$$\delta\Omega[\rho(r)] = 0, \quad (2.8)$$

para este fin se observa que

$$\Omega[\rho(r) + \delta\rho(r)] - \Omega[\rho(r)] = \delta\Omega[\rho(r)]\delta\rho(r), \quad (2.9)$$

pero

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(r) + \delta\rho(r)] &= 4\pi \int r^2 dr \{ f(\rho(r) + \delta\rho(r)) + \frac{1}{2} A(\rho(r) + \delta\rho(r)) \left(\frac{d(\rho(r) + \delta\rho(r))}{dr} \right)^2 \\ &- \frac{1}{4} B(\rho(r) + \delta\rho(r)) \left(\frac{d^2}{dr^2} (\rho(r) + \delta\rho(r)) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} (\rho(r) + \delta\rho(r)) \right)^2 - 4\pi\mu \int r^2 dr (\rho(r) + \delta\rho(r)) \}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Nótese que

$$\left[\frac{d}{dr} (\rho(r) + \delta\rho(r)) \right]^2 = \left[\frac{d\rho}{dr} + \frac{d\delta\rho}{dr} \right]^2 = \left(\frac{d\rho}{dr} \right)^2 + 2 \frac{d\rho}{dr} \frac{d\delta\rho}{dr} + \left(\frac{d\delta\rho}{dr} \right)^2, \quad (2.11)$$

pero se están considerando variaciones pequeñas, así que $[d\delta\rho(r)/dr]^2 \sim 0$ y solamente contribuyen los dos primeros términos en la ecuación anterior, además

$$\frac{d^2}{dr^2}[\rho(r) + \delta\rho(r)] = \frac{d^2\rho}{dr^2} + \frac{d^2\delta\rho}{dr^2}$$

y

$$\frac{2}{r} \frac{d}{dr}[\rho(r) + \delta\rho(r)] = \frac{2}{r} \frac{d\rho}{dr} + \frac{2}{r} \frac{d\delta\rho}{dr}, \quad (2.12)$$

entonces la variación del término $(\nabla^2)^2$ se escribe de la siguiente forma

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dr^2}\rho(r) + \frac{d^2}{dr^2}\delta\rho(r) \right)^2 + 4 \left(\frac{d^2}{dr^2}\rho(r) + \frac{d^2}{dr^2}\delta\rho(r) \right) \left(\frac{1}{r} \frac{d\rho}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d\delta\rho}{dr} \right) \\ & + \frac{4}{r^2} \left(\frac{d\rho}{dr} + \frac{d\delta\rho}{dr} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Al realizar la diferencia $\Omega[\rho(r) + \delta\rho(r)] - \Omega[\rho(r)]$ se tiene que

$$f(\rho(r) + \delta\rho(r)) - f(\rho(r)) = f'(\rho(r))\delta\rho(r)$$

$$A(\rho(r) + \delta\rho(r)) - A(\rho(r)) = A'(\rho(r))\delta\rho(r)$$

y

$$\mu \int (\rho(r) + \delta\rho(r)) r^2 dr - \mu \int \rho(r) r^2 dr = \mu \int r^2 dr \delta\rho(r). \quad (2.14)$$

Desarrollando las expresiones anteriores e integrando por partes se llega a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\begin{aligned} f' - \mu + \frac{1}{2} A'(\rho')^2 - \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (A r^2 \rho') - \frac{1}{4} B'(\rho'')^2 + \frac{2}{r} \rho'^2 - \frac{1}{2r^2} \frac{d^2}{dr^2} [r^2 B(\rho'' + \frac{2}{r} \rho')] \\ + \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r B(\rho'' + \frac{2}{r} \rho')] = 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde las primas sobre f , A y B son derivadas respecto a $\rho(r)$ y las primas sobre $\rho(r)$ son derivadas respecto a r . Integrando nuevamente por partes la ecuación anterior se llega a

$$\begin{aligned} (f - \mu\rho) \Big|_a^b = \frac{1}{2} A(\rho')^2 \Big|_a^b - \frac{1}{4} B(\rho'')^2 \Big|_a^b + \frac{1}{2} B'(\rho')^2 \Big|_a^b + \frac{1}{2} B\rho'(\rho''') \Big|_a^b + \frac{4}{r} \rho'' \\ + \frac{4}{r^2} \rho' \Big|_a^b + \int_a^b dr \left[\frac{2}{r} (A(\rho')^2 - B(\rho'')^2) - \frac{2}{r^2} B\rho'\rho'' + \frac{4}{r^3} B(\rho')^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Ahora, si se toman como límites de integración $a = 0$ y $b \rightarrow \infty$ se obtiene una expresión alternativa para la ecuación de Laplace. Para ello se observa que las derivadas de ρ en $a = 0$

y $b = \infty$ se anulan, ya que corresponden a las fases homogéneas interna y externa, así, se llega a

$$\Delta P = P_0 - P_\infty = (f - \mu\rho) \Big|_0^\infty = 2 \int_0^\infty dr \frac{1}{r} [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] - 2 \int_0^\infty dr \frac{B}{r^2} \rho' \rho'' + 4 \int_0^\infty \frac{B}{r^3} (\rho')^2, \quad (2.17)$$

donde P_0 y P_∞ son las presiones de las regiones uniformes dentro y fuera de la gota esférica, respectivamente. A continuación se restringe la elección de inhomogeneidades espaciales al caso de una interfase esférica para la cual el ancho típico w de esta región es del orden de la longitud de correlación de bulbo ξ , es decir $w \approx \xi$. Se toma el radio de la esfera tal que $R \gg w$. Los volúmenes de las regiones uniformes (dentro y fuera de la gota), denotados por V_{in} y V_{ext} están dados por

$$V_{in} = 4\pi \int_0^L r^2 dr$$

$$V_{ext} = 4\pi \int_R^L r^2 dr,$$

donde L es un número muy grande, $L \rightarrow \infty$. A continuación se hace uso de la ecuación (2.16) con límites de integración $a = 0$ y $b = R$ y después $a = R$ y $b = L$ en

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - 4\pi\mu \int r^2 dr \rho(r), \quad (2.18)$$

$$\Omega[\rho(r)] = 4\pi \int_0^R r^2 dr \left\{ \frac{1}{2} A(\rho')^2 - \frac{1}{4} B(\rho'')^2 + \frac{2}{r} \rho'^2 \right\} + 4\pi \int_0^R r^2 dr (f - \mu\rho) + 4\pi \int_R^L r^2 dr \left\{ \frac{1}{2} A(\rho')^2 - \frac{1}{4} B(\rho'')^2 + \frac{2}{r} \rho'^2 \right\} + 4\pi \int_R^L r^2 dr (f - \mu\rho). \quad (2.19)$$

Si se utiliza la ec.(2.16) se observa lo siguiente

$$(f - \mu\rho) \Big|_0^R = \frac{1}{2} A(\rho')^2 \Big|_0^R - \frac{1}{4} B(\rho'')^2 \Big|_0^R + \frac{1}{2} B'(\rho')^2 (\rho'' + \frac{2}{r} \rho') \Big|_0^R + \frac{1}{2} B \rho' (\rho''' + \frac{4}{r} \rho'' + \frac{4}{r^2} \rho') \Big|_0^R + \int_0^R dr \left(\frac{2}{r} (A(\rho')^2 - B(\rho'')^2) - \frac{2}{r^2} B \rho' \rho'' + \frac{4}{r^3} B(\rho')^2 \right). \quad (2.20)$$

Se sustituyen estos resultados en la expresión (2.20) observando que

$$(f - \mu\rho) \Big|_0 = P_0$$

y

$$(f - \mu\rho) |_{L=} P_L \quad (2.21)$$

Puede verse que los términos anteriores están asociados a expresiones de la forma

$$4\pi \int_0^R r^2 dr = V_{in} y 4\pi \int_R^L r^2 dr = V_{ext},$$

y esto nos indica el trabajo termodinámico en las fases homogéneas interna y externa $-P_0 V_{in}$ y $-P_L V_{ext}$. A continuación se realizan por partes las integrales del tipo

$$\int \frac{2}{r} \{A(\rho')^2 - B(\rho'')^2\} dr$$

y se reagrupan los términos en potencias de $\frac{1}{r}$ para encontrar la expresión para el gran potencial de equilibrio, la cual resulta ser

$$\begin{aligned} \Omega_{eq} = & -P_0 V_{in} - P_L V_{ext} + 4\pi \left\{ \int_0^L r^2 dr [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] - \int_0^L 2r dr B \rho' \rho'' \right. \\ & \left. + 2 \int_0^L dr [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] \left[\frac{1}{r} B \rho' \rho'' + \frac{2}{r^2} B(\rho')^2 \right] \left[\frac{R^3}{3r} - \frac{r^3}{3r} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Se introduce ahora la variable espacial $z = R - r$ para reescribir la ec(2.23), para ello se despreciarán los términos de orden mayor que $1/R^2$, de manera que empleando

$$\frac{1}{3r} (R^3 - r^3) = \frac{z^3}{3r} + r^2 - rR. \quad (2.23)$$

Si $r = 0$, $z = R$ y si $r = L$, $z = R - L$; $dz = -dr$ y $r = R - z$ con estas consideraciones obtenemos

$$\begin{aligned} \Omega_{eq} = & -P_0 V_{in} - P_L V_{ext} + 4\pi \left\{ \int_R^{R-L} -(R-z)^2 dz [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] - \int_R^{R-L} -2(R-z) dz B \rho' \rho'' \right. \\ & \left. + 2 \int_R^{R-L} -dz [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] - \frac{1}{R-z} B \rho' \rho'' + \frac{2}{(R-z)^2} B(\rho')^2 \right\} \left[\frac{z^3}{3(R-z)} + R^2 - (R-z)R \right]. \end{aligned}$$

Reagrupando los términos en potencias de $\frac{1}{R}$ y cambiando los límites de integración se llega finalmente a

$$\begin{aligned} \Omega_{eq} = & -P_0 V_{in} - P_L V_{ext} + S \left\{ \int_{-R}^L dz [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] - \frac{2}{R} \int_{-R}^L dz B \rho' \rho'' \right. \\ & \left. + \frac{1}{R^2} \int_{-R}^L z^2 dz [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] \right\}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde $S = 4\pi R^2$ es el área de la esfera de radio R . Nótese que las integrales de la ecuación (2.25) dependen de la ubicación exacta R de la superficie divisoria, pero las cantidades ΔP y Ω_{eq} no pueden depender de ella por las razones expuestas en la sección 1.7. El criterio que se seguirá para la elección de la superficie divisoria R será hacer compatible la ecuación (2.6) con el funcional de energía libre aquí utilizado, ec.(2.7) a $O(1/R^2)$. Esta elección corresponde a tomar $R = R^*$ tal como se muestra en la referencia [1]

$$R^* = \frac{\int_{-R^*}^{L-R^*} dz [4zB(\rho)\rho'\rho'' + 3B(\rho)(\rho')^2]}{2 \int_{-R^*}^{L-R^*} dz [z[A(\rho)(\rho')^2 - B(\rho)(\rho'')^2 - B(\rho)\rho'\rho'']]}.$$

Con esta elección del radio divisorio R^* la forma de la energía libre de equilibrio Ω_{eq} , ec.(2.25), se escribe de la siguiente forma [1]

$$\begin{aligned} \Omega_{eq} = & -P_0 V_{in} - P_L V_{ext} + \int dr \int ds [A(\rho')^2 - B(\rho'')^2] + 2 \int dr \int ds B \rho' \rho'' J \\ & - \int dr \int ds B(\rho')^2 (J^2 - K), \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde, como ya se había mencionado, $A = A(\rho)$, $B = B(\rho)$ y las primas sobre ρ son derivadas respecto a la coordenada radial r . La expresión (2.26) podemos identificarla claramente como de la forma $\Omega = \Omega_{bulto} + \Omega_{sup}$, donde $\Omega_{bulto} = -P_0 V_{in} - P_L V_{ext}$ y Ω_{sup} tiene la forma del hamiltoniano de Helfrich, de aquí que puede escribirse como

$$\Omega_{sup} = \int dr \int ds [\gamma(r) - 2\kappa c_0(r)J + \kappa(r)J^2 + \bar{\kappa}(r)K]. \quad (2.26)$$

En la cual se han definido en forma local los coeficientes interfaciales γ , c_0 , κ y $\bar{\kappa}$

$$\gamma(r) = A(\rho)(\rho')^2 - B(\rho)(\rho'')^2 \quad (2.27)$$

$$\kappa c_0(r) = -B(\rho)\rho'\rho'' \quad (2.28)$$

$$\kappa(r) = -\bar{\kappa}(r) = -B(\rho)(\rho')^2. \quad (2.29)$$

Estos términos de superficie definidos en (2.28), (2.29) y (2.30) están relacionados con deformaciones de la interfase en direcciones tangenciales a ella y es por esto que tiene sentido físico dividir el gran potencial en la forma hecha aquí. Por otra parte, en el límite de monocapas delgadas (lo cuál es razonable) las cantidades ρ' y ρ'' son funciones bien

localizadas (tipo delta) de r que se anulan en todo su dominio con excepción de un pequeño intervalo de longitud molecular $\varpi \approx \xi$, donde ξ es la longitud de correlación de bulto y donde la franja está centrada alrededor del radio R de la gota con $R \gg \varpi$. Si se toma el límite donde $\varpi/R \rightarrow 0$, las integrales de volumen de (2.26) pueden ser separadas en integrales radiales y de superficie y con ello son obtenidas las expresiones globales para γ, c_0, κ y $\bar{\kappa}$:

$$\gamma = \int dr [A(\rho)(\rho')^2 - B(\rho)(\rho'')^2] \quad (2.30)$$

$$\kappa c_0 = - \int dr B(\rho) \rho' \rho'' \quad (2.31)$$

$$\kappa = -\bar{\kappa} = - \int dr B(\rho) (\rho')^2. \quad (2.32)$$

Es interesante observar que las expresiones (2.31), (2.32) y (2.33) para los coeficientes interfaciales tienen la misma forma general para todas las configuraciones geométricas, pero sus valores dependen de la curvatura. Ello es fácil de explicar debido a la dependencia de A y B en $\rho(r)$ y a la dependencia misma de $\rho(r)$ en la forma de la superficie.

Otra propiedad de las expresiones anteriores que llama la atención es que si se considera B como una constante independiente de ρ , la curvatura espontánea c_0 se anula. Esto último se ve claramente si se integra por partes la ec.(2.32)

$$\kappa c_0 = - \int dr B \rho' \rho'' = -B(\rho')^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + B \int \rho' \rho'' dr.$$

El término $-B(\rho')^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$ pues se refiere a las partes homogéneas del sistema y entonces

$$\kappa c_0 = -2 \int dr B \rho' \rho'' = 0,$$

es decir

$$\kappa c_0 = 0 \text{ si } B \text{ es independiente de } \rho. \quad (2.33)$$

Otra propiedad que se desea enfatizar es que la ec.(2.33) establece que las 2 constantes elásticas de rigidez están relacionadas una a otra como

$$\kappa = -\bar{\kappa}. \quad (2.34)$$

Esta es una predicción física que se sigue como consecuencia de la manera en la que se separó la energía libre, aunque esta predicción es independiente del modelo local utilizado y válida en general para fluidos simples. La forma de la ec.(2.35) refleja la concepción física de que la intercara se comporta como una placa delgada elástica, incapaz de soportar esfuerzos cortantes [3]. A esta placa se le asocia un módulo de Young E y una razón de Poisson σ , de tal forma que si se considera la región interfacial como una placa elástica delgada κ y $\bar{\kappa}$ pueden ser expresados en términos de E y σ . σ , κ y $\bar{\kappa}$ están relacionados a través de [18]

$$2(1 - \sigma) = -\frac{\kappa}{\bar{\kappa}}. \quad (2.35)$$

Pero con $\frac{\kappa}{\bar{\kappa}} = -1$ la ec.(2.36) implica que

$$\sigma = \frac{1}{2}. \quad (2.36)$$

La cuál es una predicción muy especial acerca de la naturaleza de la interfase. Recordemos que se está trabajando con monocapas líquidas de anfifilo y para materiales elásticos la razón de Poisson $\sigma = \frac{1}{2}$ es el valor más alto permisible y corresponde a un medio con módulo de Lamé igual a cero [18]. Es decir, que el material elástico sólo puede soportar compresión y no así un esfuerzo cortante, lo cual corresponde a un líquido, tal como debe ser esperado.

A partir de (2.33) se puede inferir que el módulo κ puede ser negativo, lo que sugeriría que la energía libre siempre favorece superficies fuertemente curvadas y esto no es observado en las fases laminares, por ejemplo, pero este no sería el caso cuando el término dominante es la tensión superficial [1]. Se enfatiza también que de las ecs. (2.31), (2.32) y (2.33) que γ , c_0 , κ y $\bar{\kappa}$ se advierte que estas cantidades dependen de la forma de la intercara y no tienen valores absolutos, esto es, que interfases descritas por diferentes curvaturas tienen también diferentes perfiles de densidad $\rho(r)$ y por lo tanto, diferentes valores para los coeficientes interfaciales.

Partiendo del mismo funcional de energía libre (ec.(1.17)) Gompper y Zschocke [12], [13], y Blokhuis y Bedeaux [8], [9] consideraron interfases esférica, cilíndrica y plana. Ellos dedujeron expresiones para los términos interfaciales γ , c_0 , κ y $\bar{\kappa}$. Estos grupos refirieron sus resultados al perfil de densidad de una intercara plana $\rho_0(z)$ para que sus coeficientes

no dependen de las curvaturas J y K . Sus resultados para una interfase esférica de radio R , para la cual $J = -\frac{2}{R}$ y $K = \frac{1}{R^2}$, son

$$\gamma_p = A \int dz [\rho'_0]^2 - B \int dz [\rho''_0]^2 \quad (2.37)$$

$$(2\kappa c_0)_p = A \int z dz [\rho'_0]^2 - B \int z dz [\rho''_0]^2 - \mu_1 \int dz [\rho_0(z) - \rho_{0b}] \quad (2.38)$$

y

$$\begin{aligned} (4\kappa + \kappa)_p = A \int z^2 dz [\rho'_0]^2 - B \int z^2 dz [\rho''_0]^2 - A \int dz \rho_1(z) \rho'_0(z) + B \int dz \rho'_1(z) \rho''_0(z) \\ - \mu_1 \int z^2 dz \rho'_0(z) - \frac{\mu_1}{2} \int dz [\rho_1(z) - \rho_{1b}(z)] - \mu_2 \int dz [\rho_0(z) - \rho_{0b}(z)], \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde el subíndice p ha sido colocado para resaltar que los coeficientes interfaciales son referidos al perfil de densidad y al potencial químico del plano. Nótese que la definición de κ difiere por un factor de 2 en las referencias [9] y [13]. Las cantidades $\rho_1(z)$, μ_1 y μ_2 están referidas a una expansión del perfil de densidad $\rho(r)$ y del potencial químico μ de una esfera en potencias inversas de R (con $R \gg 1$)

$$\rho(z + R) \approx \rho_0(z) + \rho_1(z) \frac{1}{R} + \rho_2(z) \frac{1}{R^2} \quad (2.40)$$

$$\mu \approx \mu_0 + \mu_1 \frac{1}{R} + \mu_2 \frac{1}{R^2}. \quad (2.41)$$

El perfil de densidad de referencia $\rho_b(z)$ en las ecs. (2.39) y (2.40) es la función escalón

$$\rho_b(z) = \rho_l \theta(-z) + \rho_v \theta(z), \quad (2.42)$$

donde ρ_l y ρ_v son las densidades de bulto de las fases líquida y de vapor, respectivamente, y $\theta(z)$ es la función de Heaviside. En este trabajo [9] se supuso que A y B eran constantes, mientras que en la referencia [13] sólo B es constante. En este último trabajo la curvatura espontánea c_0 y la longitud de Tolman δ_1 se consideran cantidades equivalentes, lo cual ya vimos en el primer capítulo es discutible, pues tales cantidades poseen significado físico distinto, la relación entre estas cantidades, ec. (1.14), es solamente posible si la curvatura se considera fija, suposición que no se cumple en los cálculos anteriormente desarrollados.

Si se comparan las ecuaciones (2.38) y (2.31) se observará una concordancia entre las expresiones para la tensión superficial γ . Sin embargo, cuando son comparadas las

ecs.(2.39) y (2.40) con (2.32) y (2.33) se requiere de un laborioso análisis [1] para establecer una posible conexión entre los dos conjuntos de expresiones. Uno de los objetivos de este trabajo es explicar estas divergencias discutiendo el significado físico que le es asignado a cada una de las cantidades interfaciales involucradas, como la longitud de Tolman δ_1 y correcciones de orden superior a la tensión superficial γ .

Capítulo 3

MODELO PARABOLICO PARA UNA MEZCLA DE AGUA, ACEITE Y ANFIFILO

3.1.-JUSTIFICACIÓN FÍSICA DEL MODELO

G. Gompfer y S. Zschocke [14] basan su análisis de las propiedades elásticas de una monocapa de anfífilo en un funcional de energía libre $\Omega[\phi(r)]$ como el que se escribe a continuación

$$\Omega[\phi(r)] = \int d^3r \left\{ \frac{1}{2} A(\phi) (\nabla \phi)^2 - \frac{1}{4} B(\nabla^2 \phi)^2 + f(\phi) - \mu \phi \right\}. \quad (3.1)$$

Donde ϕ se relaciona con la variable ρ que se ha venido manejando a través de $\rho = \frac{1}{2}(1 + \phi)$. Nótese que este funcional es básicamente el mismo que se introdujo en (17), con la diferencia de que el coeficiente asociado al término laplaciano cuadrado es independiente de ϕ en (3.1). En este modelo el parámetro de orden escalar $\phi(r)$ es proporcional a la diferencia local de las concentraciones de agua y anfífilo, $\phi(r) \sim \phi_o - \phi_w$. Nótese que el funcional (3.1) no contiene en forma explícita los grados de libertad de las moléculas de anfífilo, como su concentración, sin embargo la presencia de éstos está contenida en la forma específica que toman las funciones $f(\phi)$ y $A(\phi)$.

A fin de modelar este tipo de sistemas se considerará la coexistencia termodinámica

de tres fases: una fase rica en agua con $\phi = \phi_w$; una fase rica en aceite con $\phi = \phi_o$ y una fase microemulsión con $\phi = \phi_m$, las cuales son fases homogéneas. Para que esta triple coexistencia sea posible la densidad de energía libre f debe poseer tres mínimos locales. Se sabe que en coexistencia de fases las variables termodinámicas intensivas como T , p y μ toman los mismos valores, así que se tomará la diferencia de potencial químico entre agua y aceite tal que $\mu = 0$ en coexistencia. Los mínimos de la densidad de energía libre f en una y otra fase estarán a la misma altura, es decir, $f(\phi_o) = f(\phi_w)$. Por otro lado, el valor del mínimo en la fase microemulsión $f(\phi_m)$ dependerá de la concentración de anfífilo presente: $f(\phi_m)$ tendrá un valor pequeño para grandes concentraciones de anfífilo y será alto en el caso contrario.

La estructura general de la función $A(\phi)$ en (3.1) viene determinada por los resultados arrojados por experimentos de dispersión de radiación realizados por Teubner y Strey [16] en las tres fases homogéneas. Ellos muestran en un estudio [16] que un espectro de dispersión de rayos x a pequeños ángulos presenta un singular pico ancho (figura 3.1). La posición de este máximo varía sistemáticamente con la concentración de anfífilo y con la razón de agua a aceite. La amplitud de dispersión es más alta cuando las cantidades de agua y aceite son muy similares. En este trabajo se observa una dependencia característica q^{-4} de la distribución de intensidad $I(q)$ para vectores de onda q grandes, lo cual se atribuye a la existencia de una interfase interna bien definida formada por una monocapa de moléculas de anfífilo.

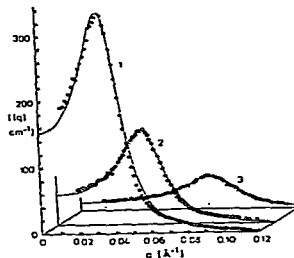


Figura 3.1. Distribución de intensidades $I(q)$ obtenida en experimentos de dispersión de rayos x. Fuente: referencia [16].

Obsérvese que el funcional (3.1) es un caso especial de la energía libre de Landau $F = \int f(\phi, \nabla\phi, \nabla^2\phi) d^3r$ que resulta de un desarrollo de la densidad de energía libre f en potencias del parámetro de orden y de sus fluctuaciones

$$f = a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2 + a_3\phi^3 + \dots + c_1(\nabla\phi)^2 + c_2(\nabla^2\phi)^2 + \dots \quad (3.2)$$

El orden al cual la expansión anterior se trunca depende del problema particular que se esté tratando y del grado de precisión buscado en la descripción del mismo. Existen diferentes ejemplos donde (3.2) es aplicada, ellos difieren en el número de coeficientes distintos de cero y en su signo. Para explicar las características típicas de las curvas de dispersión de microemulsiones es suficiente con tomar la siguiente combinación de coeficientes [16]

$$a_i \equiv 0 \text{ con excepción de } a_2 > 0 \text{ y}$$

$$c_i \equiv 0 \text{ con excepción de } c_1 < 0 \text{ y } c_2 > 0, \quad (3.3)$$

se retiene sólo $a_2 > 0$ en (3.2) ya que para fluctuaciones pequeñas en una fase homogénea isotrópica, términos mayores que el segundo en ϕ pueden ser despreciados. La razón para tomar $c_1 < 0$ es que en las microemulsiones un rasgo típico es la tendencia de los agentes surfactantes a crear espontáneamente intercaras [17]. Es por esto que $c_1 < 0$ es un ingrediente esencial de las microemulsiones.

Si se considera la elección hecha en (3.3) de los coeficientes del desarrollo (3.2) y el cambio en la energía libre debido a las fluctuaciones del parámetro de orden, se obtiene la siguiente expresión para la distribución de intensidades de dispersión $I(q)$ [16]

$$I(q) \sim \frac{1}{(a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4)}. \quad (3.4)$$

Estos experimentos de dispersión de radiación realizados en las tres fases homogéneas ϕ_w , ϕ_o y ϕ_m han mostrado que el pico pronunciado mostrado en la figura 3.1 se presenta a un vector de onda $q \neq 0$ solamente en la fase microemulsión, mientras en las dos fases homogéneas restantes, este pico se observa sólo cuando $q = 0$. Por otra parte, la forma funcional de la ec. (3.4) predice un máximo singular si $c_1 < 0$ y un decaimiento proporcional a q^{-4} tal como ha sido observado en los experimentos.

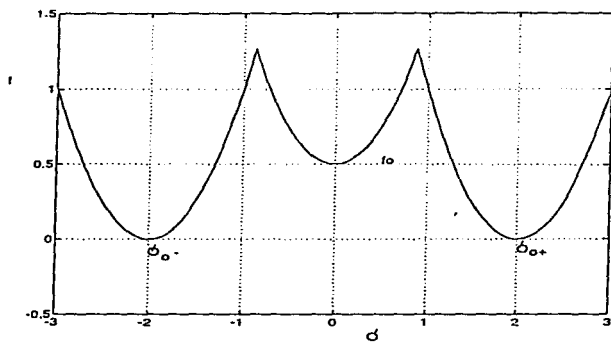


Figura 3.2. Modelo parabólico por partes (caso simétrico).

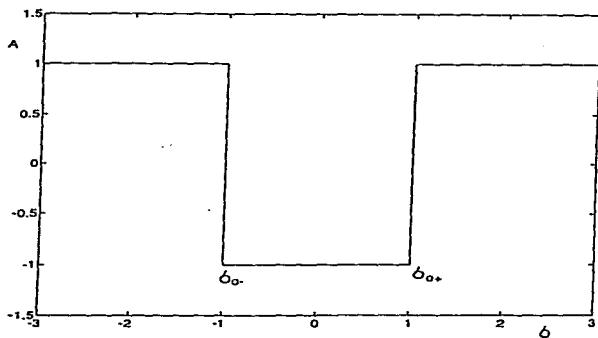


Figura 3.3. Forma de la función A en el caso simétrico.

3.2.-MODELO PARABOLICO POR PARTES

En la sección anterior se discutió la necesidad de que la densidad de energía libre f poseyera tres mínimos locales correspondientes a la triple coexistencia de fases. Para ello se utilizará un modelo parabólico por partes [19] que resulta conveniente en la realización de los cálculos. En este modelo f toma la forma

$$\begin{aligned} f(\phi) &= w_w(\phi - \phi_w)^2 \text{ si } \phi_{0+} < \phi \\ f(\phi) &= w_m\phi^2 + f_0 \text{ si } \phi_{0-} < \phi < \phi_{0+} \end{aligned} \quad (3.5)$$

y

$$f(\phi) = w_o(\phi - \phi_o)^2 \text{ si } \phi < \phi_{0-},$$

donde ϕ_{0+} y ϕ_{0-} están definidos de tal forma que f es continua en cada intervalo (figura 3.2). w_w, w_m y w_o son parámetros ajustables del modelo (son la curvatura de la energía libre), y f_0 es el potencial químico de las moléculas de anfífilo. El parámetro f_0 baja o sube la parábola del centro y como se mencionó anteriormente f_0 es pequeño para concentraciones altas de surfactante y grande en caso contrario. La función $A(\phi)$ es una función constante por partes (figura 3.3)

$$\begin{aligned} A(\phi) &= A_w, \text{ si } \phi_{0+} < \phi \\ A(\phi) &= A_m, \text{ si } \phi_{0-} < \phi < \phi_{0+} \\ A(\phi) &= A_o, \text{ si } \phi < \phi_{0-}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

3.3.-TEORIA CON GRADIENTE CUADRADO

Se presenta aquí un caso sencillo en el cual el término de laplaciano cuadrado que aparece en el funcional de energía libre $\Omega[\phi(r)]$ de la expresión (3.1) es nulo. Se trabajará ahora dentro de la teoría clásica en la cual $B = 0$ y se obtendrán resultados exactos para las diferentes cantidades interfaciales. En este caso la energía libre es de la forma

$$\Omega[\phi(r)] = \int d^3r \{ (\nabla\phi(r))^2 + f(\phi(r)) - \mu\phi(r) \}. \quad (3.7)$$

Nótese que se ha fijado $A(\phi) \equiv 1$. Se hace ahora una aproximación de doble parábola para $f(\phi)$, la cual simula la coexistencia de dos fases (agua y aceite en equilibrio). Así, la

densidad de energía libre f poseerá dos mínimos locales (figura 3.4)

$$f(\phi) = w_+(\phi - \phi_+)^2, \text{ si } \phi > 0$$

y

$$f(\phi) = w_-(\phi - \phi_-)^2, \text{ si } \phi < 0. \quad (3.8)$$

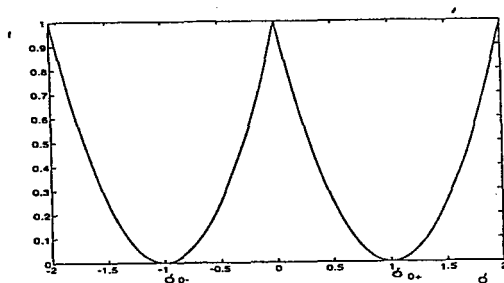


Figura 3.4. Aproximación de doble parábola (teoría de gradiente cuadrado).

Y ya que se pide que f sea continua en $\phi = 0$ se tiene además que

$$w_+ \phi_+^2 = w_- \phi_-^2. \quad (3.9)$$

En el contexto de este modelo clásico es posible calcular con exactitud los perfiles de densidad $\phi(r)$ (que minimizan $\Omega[\phi(r)]$) para las intercaras plana y esférica. Los perfiles estarán dados por dos funciones $\phi_>(r) > 0$ y $\phi_<(r) < 0$, las cuales serán unidas en $r = 0$ y $r = R$ (para el plano y para la esfera, respectivamente) de tal forma que el perfil de densidad y su primera derivada sean funciones continuas.

Para este fin se plantea la ecuación de Euler-Lagrange para cada parábola de (3.8), considerando la primera variación de Ω tal como se hizo en la sección 2.3. Tenemos

$$\Omega[\phi(r) + \delta\phi(r)] - \Omega[\phi(r)] = \delta\Omega[\phi(r)]\delta\phi(r). \quad (3.10)$$

Imponiendo la condición de equilibrio,

$$\delta\Omega[\phi(r)] = 0,$$

la ecuación EL para una interfase plana para la cual $\mu \equiv 0$ es

$$2\phi''(x) = f'(\phi), \quad (3.11)$$

que se traduce en

$$\begin{aligned} 2\phi''(x) &= 2w_+(\phi(x) - \phi_+) \text{ si } \phi(x) > 0 \text{ y} \\ 2\phi''(x) &= 2w_-(\phi(x) - \phi_-) \text{ si } \phi(x) < 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

La solución encontrada para la ec.(3.12) observa el comportamiento adecuado, pues para $x \rightarrow \pm\infty$ (lejos de la intercara localizada en $x = 0$) la densidad $\phi(x)$ tiende a valores constantes $\phi(x) \rightarrow \phi_{\pm}$. Esta solución se muestra a continuación (figura 3.5)

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \phi_-(1 - e^{\alpha_- x}) \text{ si } x < 0 \\ \phi(x) &= \phi_+(1 - e^{-\alpha_+ x}) \text{ si } x > 0, \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde

$$\alpha_{\pm} = \sqrt{w_{\pm}}. \quad (3.14)$$

Se sabe que las cantidades interfaciales γ, c_0, κ y $\bar{\kappa}$ están dadas en términos de las integrales del perfil ϕ y de sus derivadas a lo largo de la interfase. Si se toman las expresiones dadas por [9] y por [13] para estas cantidades, se observa que la tensión superficial es

$$\begin{aligned} \gamma &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} [\phi'(x)]^2 dx = 2 \int_{-\infty}^0 \{\phi_-^2 \alpha_-^2 e^{2\alpha_- x}\} dx + 2 \int_0^{\infty} \{\phi_+^2 \alpha_+^2 e^{-2\alpha_+ x}\} dx \text{ ó} \\ \gamma &= \sqrt{w_-} \phi_-^2 + \sqrt{w_+} \phi_+^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Para la constante de rigidez κ se observa lo siguiente

$$\kappa = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-B}{2} [\phi'(x)]^2 dx, \text{ pero } B = 0, \text{ entonces esta cantidad se anula}$$

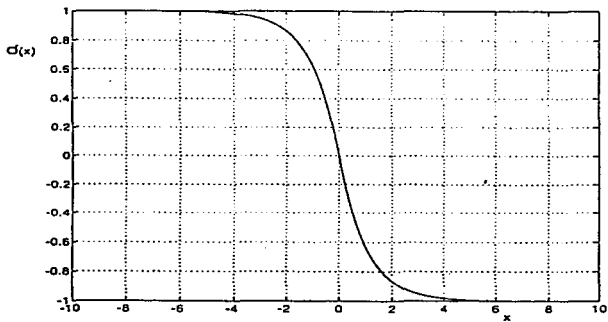


Figura 3.5. Perfil de densidad de una intercara plana (caso clásico).

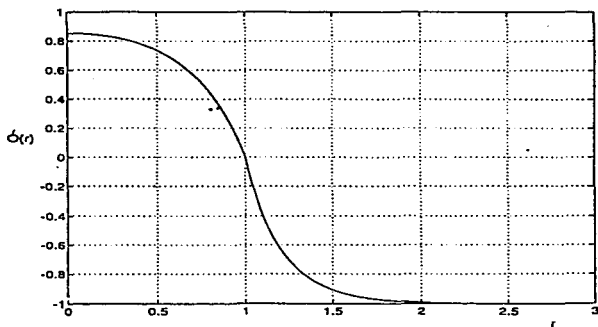


Figura 3.6. Perfil de densidad de una intercara esférica (caso clásico).

$$\kappa = 0.$$

(3.16)

Mientras que para la constante de rigidez para deformaciones, $\bar{\kappa}$, se tiene que

$$\bar{\kappa} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 [\phi'(x)]^2 dx.$$

Para realizar esta integral se usa la siguiente fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n [\phi'(x)]^2 dx = w_+ \phi_+^2 \frac{n!}{(2\alpha_+)^{n+1}} + (-1)^n w_- \phi_-^2 \frac{n!}{(2\alpha_-)^{n+1}} \quad (3.17)$$

y utilizando la identidad (3.14) se halla

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{2} \frac{\phi_+^2}{\sqrt{w_+}} + \frac{1}{2} \frac{\phi_-^2}{\sqrt{w_-}}. \quad (3.18)$$

Para la curvatura espontánea se encuentra

$$-\kappa c_0 = \int_{-\infty}^{\infty} x [\phi'(x)]^2 dx, \text{ y utilizando la expresión anterior (3.17) obtenemos}$$

$$-\kappa c_0 = \phi_+^2 - \phi_-^2. \quad (3.19)$$

Se tiene así caracterizada en forma completa la intercara entre agua y aceite en el caso clásico aquí visto, en donde las cantidades relevantes están dadas en términos de los parámetros de este modelo (ϕ_+ , ϕ_- , w_+ y w_-). Sin embargo, para entender con mayor profundidad este tipo de sistemas interfaciales se hace necesario analizar la situación en la que la región interfacial no es una superficie plana, sino que se encuentra curvada. (La superficie plana puede ser vista como una superficie curvada con radio R de curvatura muy grande, $R \rightarrow \infty$).

Se analizará el caso en el que la región que separa a las regiones ricas en agua y en aceite es una superficie con simetría esférica (nuevamente dentro de la teoría gradiente cuadrado). Para este fin, se observa que definiendo

$$\begin{aligned} \phi_{\pm\mu} &= \phi_{\pm} + \frac{\mu}{2w_{\pm}} \\ f_{\pm} &= -\mu\phi_{\pm} - \frac{\mu^2}{4w_{\pm}}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

y empleando del modelo de doble parábola (3.8), se puede escribir $f(\phi) - \mu\phi$ de la siguiente forma

$$f(\phi) - \mu\phi = w_+(\phi - \phi_{+\mu})^2 + f_+, \text{ si } \phi > 0$$

y

$$f(\phi) - \mu\phi = w_-(\phi - \phi_{-\mu})^2 + f_-, \text{ si } \phi < 0. \quad (3.21)$$

El perfil de densidad de la intercara esférica estará dado por dos funciones $\phi_>(r) > 0$ y $\phi_<(r) < 0$ las cuales son igualadas en $r = R$ (radio de la esfera), de tal forma que el perfil y su primera derivada sean continuas. Tales funciones deben satisfacer la ecuación de EL (Euler-Lagrange) en coordenadas esféricas

$$2\phi''(r) + \frac{4}{r}\phi'(r) = f'(\phi) - \mu. \quad (3.22)$$

Nótese que se está suponiendo que existe simetría radial, por ello no aparecen los ángulos θ y φ en el término gradiente de la ec.(3.22). Para desarrollar el lado derecho de esta ecuación se deriva (3.21) respecto a ϕ y se escribe la forma final de la ecuación de Euler-Lagrange

$$2\phi''(r) + \frac{4}{r}\phi'(r) = 2w_+(\phi - \phi_{+\mu}), \text{ si } r > R$$

y

$$2\phi''(r) + \frac{4}{r}\phi'(r) = 2w_-(\phi - \phi_{-\mu}), \text{ si } 0 < r \leq R. \quad (3.23)$$

La solución a las ecs.(3.23) es el perfil de densidad de equilibrio de una gota esférica de radio R . Dicha solución se muestra en la figura 3.6 y está dada por

$$\phi(r) = \phi_{-\mu} \left\{ 1 - \frac{R}{(\sinh(\alpha_- R))} \frac{(\sinh(\alpha_- r))}{r} \right\} \text{ para } 0 < r \leq R \text{ y}$$

y

$$\phi(r) = \phi_{+\mu} \left\{ 1 - \frac{R}{e^{-\alpha_+ R}} \frac{e^{-\alpha_+ r}}{r} \right\} \text{ para } r > R. \quad (3.24)$$

Nótese que $\phi = 0$ en $r = R$. Otro punto importante es la continuidad de este perfil y de su derivada en $\phi = 0$, lo cual asegura que las funciones $\phi_<(r)$ y $\phi_>(r)$ se unen suavemente. Si se deriva la expresión anterior se llega a

$$\phi'(r) = -\phi_{-\mu} \frac{R}{\sinh(\alpha_- R)} \frac{\alpha_- \cosh(\alpha_- r)r - \sinh(\alpha_- r)}{r^2}, \text{ si } 0 < r < R$$

y

$$\phi'(r) = -\phi_{+\mu} \frac{R}{\exp(-\alpha_+ R)} \frac{-\alpha_+ r \exp(-\alpha_+ r) - \exp(-\alpha_+ r)}{r^2}, \text{ si } r > R, \quad (3.25)$$

por lo tanto

$$\phi'(R) = -\phi_{-\mu}(\alpha_- \coth(\alpha_- R) - \frac{1}{R}) \text{ evaluando por la izquierda, } \phi'_<(R)$$

y

$$\phi'(R) = -\phi_{+\mu}(-\alpha_+ - \frac{1}{R}) \text{ evaluando por la derecha, } \phi'_>(R). \quad (3.26)$$

Debido a la condición de continuidad del perfil en $\phi = 0$ y a la expresión anterior se tiene la condición

$$\phi_{+\mu}(\alpha_+ + \frac{1}{R}) = -\phi_{-\mu}[\alpha_- \coth(\alpha_- R) - \frac{1}{R}]. \quad (3.27)$$

Ahora se considera que la gota es grande, $R \rightarrow \infty$, mientras que α_- es una cantidad finita. Debido a esto, los términos de orden $e^{-\alpha_- R}$ serán despreciados y entonces $\coth(\alpha_- R) \approx 1$. Con estas consideraciones la condición de continuidad (3.27) se traduce en

$$\phi_{+\mu}(\alpha_+ + \frac{1}{R}) = -\phi_{-\mu}(\alpha_- - \frac{1}{R}), \quad (3.28)$$

pero de la definición (3.20) puede reescribirse la ecuación anterior como sigue

$$(\phi_+ + \frac{\mu}{2w_+})(\alpha_+ + \frac{1}{R}) = -(\phi_- + \frac{\mu}{2w_-})(\alpha_- - \frac{1}{R}), \quad (3.29)$$

sustituyendo la ec.(3.20) y reagrupando términos se encuentra que

$$\begin{aligned} \mu[\sqrt{w_-}(1 + \frac{1}{\sqrt{w_+R}}) + \sqrt{w_+}(1 - \frac{1}{\sqrt{w_-R}})] &= -2(\phi_-w_- \sqrt{w_+} + \phi_+w_+ \sqrt{w_-}) \\ &+ \frac{2\phi_- \sqrt{w_+w_-}}{R} - \frac{2\phi_+ \sqrt{w_+w_-}}{R}. \end{aligned}$$

Entonces

$$\mu = \frac{-2(\phi_-w_-^{\frac{3}{2}}w_+R + \phi_+w_+^{\frac{3}{2}}w_-R) + 2\phi_-w_+w_- - 2\phi_+w_+w_-}{w_- \sqrt{w_+R} + w_+ \sqrt{w_-R} - w_+ + w_-},$$

de manera que se obtiene la siguiente expresión para el potencial químico μ

$$\mu = \frac{2w_+w_-[(\phi_- - \phi_+) - \phi_- \sqrt{w_-R} - \phi_+ \sqrt{w_+R}]}{R\sqrt{w_+w_-}(\sqrt{w_-} + \sqrt{w_+}) + w_- - w_+}, \quad (3.30)$$

la ecuación anterior es de la forma

$$\mu = \frac{M + NR}{OR + P},$$

donde R es el radio de curvatura y

$$M \equiv 2(\phi_- - \phi_+)w_+w_-,$$

$$N \equiv -\sqrt{w_-}\phi_- - \sqrt{w_+}\phi_+,$$

$$O \equiv \sqrt{w_+w_-}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-})$$

$$P \equiv w_- - w_+,$$

de esta forma

$$\mu = \frac{M}{OR+P} + \frac{N}{O+P/R} \text{ si se toma } \frac{Lim}{R \rightarrow \infty} \frac{N}{O+P/R} \rightarrow \frac{N}{O}$$

y así,

$$\mu = \frac{M}{OR+P} + \frac{N}{O},$$

es decir

$$\mu = \frac{2(\phi_- - \phi_+)w_+w_-}{R\sqrt{w_+w_-}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-}) + w_- - w_+} - \frac{\sqrt{w_-}\phi_- + \sqrt{w_+}\phi_+}{\sqrt{w_+}\sqrt{w_-}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-})}. \quad (3.31)$$

Nótese que el potencial químico es la suma de dos términos, uno proporcional a $\frac{1}{R}$ y el otro proporcional a $\frac{1}{\sqrt{w}}$, este último puede asociarse al potencial químico μ_0 de la intercara plana (en algunos casos se fija $\mu_0 = 0$). Si se define $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ se tiene

$$\Delta\mu = \frac{2(\phi_- - \phi_+)w_+w_-}{R\sqrt{w_+w_-}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-}) + w_- - w_+}. \quad (3.32)$$

Nuevamente, se observa que $\Delta\mu$ es de la forma

$$\Delta\mu = \frac{M}{NR+P}$$

con M, N y P definidos por (3.30b), entonces

$$\Delta\mu = \frac{M}{NR} \frac{1}{1 + P/NR}$$

y si se toma $R \rightarrow \infty$, recordando que $\frac{1}{1+x} \sim 1 - x$ cuando $x \ll 1$,

$$\Delta\mu \approx \frac{M}{NR} \left(1 - \frac{P}{NR}\right),$$

pero se están considerando solamente términos de $O(1/R)$ entonces obtenemos finalmente

$$\Delta\mu \approx \frac{2(\phi_- - \phi_+)w_-w_+}{R\sqrt{w_-w_+}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-})}, \quad (3.33)$$

y además el desarrollo $\Delta\mu \approx \mu_1 R^{-1} + \dots$ implica que el término de corrección μ_1 al potencial químico es

$$\mu_1 = \frac{2(\phi_- - \phi_+)w_-w_+}{\sqrt{w_+w_-}(\sqrt{w_+} + \sqrt{w_-})}. \quad (3.34)$$

Se tiene así una medida del término de corrección en función de los parámetros del modelo parabólico por partes aquí utilizado. Por otra parte, puede calcularse la energía libre de la región interfacial en términos de los mismos parámetros, está dada por

$$\Omega_{\text{sup}} = S\{[-\phi_- \mu'_<(R)] + [\phi_+ \mu'_>(R)]\}, \quad (3.35)$$

donde $S = 4\pi R^2$ es el área de la intercara esférica y $\phi'_<(R)$ es la derivada izquierda del perfil evaluada en $r = R$. Estas derivadas izquierda y derecha fueron encontradas anteriormente ec. (3.28), de manera que sustituyendo estos valores en (3.35) se obtiene

$$\Omega_{\text{sup}} = S\{\phi_-^2(\alpha_- - 1/R) + \phi_+^2(\alpha_+ + 1/R)\}, \quad (3.36)$$

reacomodando términos y recordando que $\alpha_{\pm} = \sqrt{w_{\pm}}$ se llega a

$$\frac{\Omega_{\text{sup}}}{4\pi} = R^2(\sqrt{w_+}\phi_+^2 + \sqrt{w_-}\phi_-^2) + R(\phi_+^2 - \phi_-^2), \quad (3.37)$$

pero de (3.20) se tiene que

$$w_{\pm}\phi_{\pm}^2 = f_{\pm} + w_{\pm}\phi_{\pm\mu}, \quad (3.38)$$

y sustituyendo en (3.37) se llega a

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{\text{sup}}}{4\pi} = & R^2(\sqrt{w_+}\phi_+^2 - f_+w_+^{-1/2}) + R^2(\sqrt{w_-}\phi_-^2 - f_-w_-^{-1/2}) + R(\phi_+^2 - \phi_-^2) \\ & + R\left(\frac{f_-}{w_-} - \frac{f_+}{w_+}\right). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Gompper y Zschocke obtuvieron de acuerdo a sus criterios [12] y [13] con sus expresiones, el siguiente resultado para γ y κc_0

$$-\kappa c_0 = \phi_+^2 - \phi_-^2 \text{ y } \gamma = \sqrt{w_+}\phi_+^2 + \sqrt{w_-}\phi_-^2,$$

sustituyendo estas expresiones en (3.39) se llega a una ecuación para la energía libre superficial Ω_{sup} en términos de los parámetros del modelo parabólico por partes. Esta es

$$\frac{\Omega_{\text{sup}}}{4\pi} = \gamma R^2 - \kappa c_0 R - \left(\frac{f_+}{\sqrt{w_+}} + \frac{f_-}{\sqrt{w_-}} \right) R^2 + \left(\frac{f_-}{w_-} - \frac{f_+}{w_+} \right) R. \quad (3.40)$$

Para llegar a la ecuación anterior se utilizaron las expresiones de κc_0 y de γ para un plano, lo cual implica que la ec.(3.40) no es exacta. Para estudiar los términos de corrección a las cantidades interfaciales se hace una expansión del perfil de densidad de la esfera $\phi(r)$ alrededor del perfil del plano $\phi(z)$ (tal como se hizo una expansión a primer orden de μ) hasta primer orden en $1/R$,

$$\phi(r) = \phi(z) + \phi_1(z) \frac{1}{R} + O(R^{-2}), \quad (3.41)$$

donde $\phi(r)$ está dado por la ec.(3.24) y $\phi(z)$ por la ec.(3.13), el término de corrección $\phi_1(z)$ resulta ser

$$\phi_1(z) = [\phi(r) - \phi(z)]R \quad (3.42)$$

$$\phi_1(z) = \begin{cases} \frac{\mu_-}{2w_-} (1 - \exp(\alpha_- z)) + \phi_- z \exp(\alpha_- z) & \text{si } z < 0 \\ \frac{\mu_+}{2w_+} (1 - \exp(-\alpha_+ z)) + \phi_+ z \exp(-\alpha_+ z) & \text{si } z > 0 \end{cases}. \quad (3.43)$$

En este punto resulta interesante realizar una comparación entre los grupos de expresiones $\{(2.31), (2.32), (2.33)\}$ y $\{(2.38), (2.39), (2.40)\}$. En la referencia [1] el potencial de equilibrio Ω_{eq} se escribe en términos del perfil de densidad de la esfera $\rho(r)$, mientras que en [13] esta energía libre se calcula en términos del perfil de densidad del plano $\rho(z)$ (recuérdese que $z = r - R$ con R el radio de la esfera). Ω_{eq} se escribe como las contribuciones de la parte homogéneas del sistema, Ω_{bulto} , de la región interfacial Ω_{sup} más ciertos términos de corrección debido a las desviaciones del perfil de la esfera con respecto al perfil del plano. Es decir,

$$\{\Omega_{eq}\}_{GZ} = \{\Omega_{\text{bulto}}\}_{GZ} + \{\Omega_{\text{sup}}\}_{GZ} + [\text{correcciones}]_{GZ}, \quad (3.44)$$

donde

$$\begin{aligned} \{\Omega_{\text{bulto}}\}_{GZ} &= -P_0 V_{in} - P_L V_{ext}, \\ \{\Omega_{\text{sup}}\}_{GZ} &= 4\pi R^2 \left\{ \int_{-R}^L dz [A(\phi'(z))^2] + \frac{2}{R} \left\{ \int_{-R}^L z dz [A(\phi'(z))^2] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \mu_1 \int_{-R}^L z dz \phi'(z) \right\} + \frac{1}{R^2} \int_{-R}^L dz [z^2 (A(\phi'(z))^2 + \mu_1 z^2 \phi'(z))] \right\} \end{aligned} \quad (3.45)$$

y

$$[\text{correcciones}]_{GZ} = 4\pi \int dz \left\{ \frac{1}{2} A \phi'(z) \phi_1(z) + \frac{1}{2} \mu_1 z \phi'_1(z) \right\}.$$

Hacemos notar que el subíndice GZ se ha escrito para referirnos al punto de vista de la referencia [13]. Naturalmente, como se mencionó en el primer capítulo, la energía total del sistema no puede depender de la ubicación exacta de la superficie divisoria, por lo que el potencial gran canónico en las referencias [1] y [13] es el mismo. La diferencia en los resultados obtenidos para los coeficientes interfaciales radica en la forma de separar los términos de la energía total en contribuciones de bulto y de superficie. Los términos de (3.45) pueden reacomodarse de la siguiente forma

$$[\Omega_{\text{sup}}]_{GZ} = A \int dz \left\{ 1 + \frac{2z}{R} + \frac{z^2}{R^2} \right\} (\phi'(z))^2 + \frac{2}{R} \int_{-R}^L z dz \mu_1 \phi'(z) + \frac{\mu_1}{R^2} \int_{-R}^L z^2 dz \phi'(z).$$

Por otro lado, si se consideran a A y B como constantes, la ec.(2.25) para la energía libre por unidad de área puede ser escrita de la siguiente forma [1]

$$\gamma[R] = A \int_{-R}^L dz \left[1 + \frac{z^2}{R^2} \right] (\phi'(z))^2 \quad (3.46)$$

con

$$\kappa_{c0}[R] = 0. \quad (3.47)$$

y

$$(4\kappa + \bar{\kappa})[R] = 0. \quad (3.48)$$

Ya que los términos de curvatura de la energía libre se anulan, la ec.(3.46) puede ser escrita de la siguiente forma

$$\gamma[R] = \gamma_p \left(1 - \frac{2}{R} \delta_1 - \frac{4}{R^2} \delta_2 \right). \quad (3.49)$$

En las expresiones anteriores se ha escrito $[R]$ para indicar una dependencia nominal en el radio de curvatura y no en el tamaño físico real de la gota esférica y γ_p es la tensión superficial de la intercara plana. Los coeficientes de los términos $1/R$ y $1/R^2$ de la ecuación (3.50) (δ_1 y δ_2) son las correcciones a la tensión superficial de una intercara esférica de radio R que hay que agregar a la tensión superficial de una intercara plana. δ_1 es conocida como longitud de Tolman y δ_2 es una corrección de segundo orden. La longitud

de Tolman δ_1 satisface la ec. (1.14) derivada en el primer capítulo. δ_1 y δ_2 están dados por [1]

$$\gamma_p \delta_1 = -A \int_{-R}^L z dz (\phi'(z))^2 - \mu_1 \int_{-R}^L z dz \phi'(z) \quad (3.50)$$

y

$$\gamma_p \delta_2 = A \int_{-R}^L z^2 dz (\phi'(z))^2 + A \int_{-R}^L dz \phi'(z) \phi_1(z) - \mu_1 \int_{-R}^L dz [z^2 \phi'(z) + \frac{1}{2} z \phi_1'(z)],$$

donde se está suponiendo que

$$\Delta\mu \approx \frac{\mu_1}{R} + O(1/R^2).$$

Realizando la comparación de los términos interfaciales entre los grupos de expresiones expuestos anteriormente se encuentra que

$$(2\kappa c_0)_{GZ} = \gamma_p \delta_1 + \mu_1 \int z dz \phi'(z) \quad (3.51)$$

y

$$(\bar{\kappa} + 2\kappa + \text{correcciones})_{GZ} = 4\gamma_p \delta_2 + \frac{1}{2} \mu_1 \int z^2 dz \phi'(z). \quad (3.52)$$

Si se escoge como superficie divisoria la superficie equimolar los momentos de $\phi'(z)$ se anulan y se tiene que

$$(2\kappa c_0)_{GZ} = \gamma_p \delta_1 \quad (3.53)$$

y

$$(\bar{\kappa} + 2\kappa + \text{correcciones})_{GZ} = 4\gamma_p \delta_2, \quad (3.54)$$

donde el término *correcciones* está dado por la ec.(3.45). Utilizando el modelo parabólico por partes (3.5), pueden calcularse dos términos de corrección δ_1 y δ_2 a la tensión superficial del plano dentro de la teoría de gradiente cuadrado. Para este fin se hará uso del perfil de densidad dado por la ec. (3.13) y la expresión para la longitud de Tolman dada por la ec. (3.51)

$$\begin{aligned} \gamma_p \delta_1 = & -A \int_{-\infty}^0 z dz \{ \phi_-^2 \alpha_-^2 \exp(2\alpha_- z) \} - A \int_0^{\infty} z dz \{ \phi_+^2 \alpha_+^2 \exp(-2\alpha_+ z) \} + \mu_1 \int_{-\infty}^0 z dz \phi_- \alpha_- \exp(\alpha_- z) \\ & - \mu_1 \int_0^{\infty} z dz \phi_+ \alpha_+ \exp(-\alpha_+ z), \end{aligned} \quad (3.55)$$

pero se tiene que

$$\int z^m \exp(\alpha z) dz = \frac{z^m \exp(\alpha z)}{\alpha} - \frac{m}{\alpha} \int z^{m-1} \exp(\alpha z) dz,$$

por lo tanto

$$\gamma_p \delta_1 = \frac{A}{4} (\phi_+^2 + \phi_-^2) - \mu_1 \left(\frac{\phi_-}{\alpha_-} + \frac{\phi_+}{\alpha_+} \right). \quad (3.56)$$

Por otra parte, la corrección de segundo orden a la tensión superficial del plano es

$$\begin{aligned} 4\gamma_p \delta_2 = & A \int_{-\infty}^0 z^2 dz \{ \phi_-^2 \alpha_-^2 \exp(2\alpha_- z) \} + A \int_{-\infty}^0 dz \{ -\alpha_- \phi_- \exp(\alpha_- z) [\frac{\mu_1}{2w_-} (1 - \exp(\alpha_- z) \\ & + \phi_- z \exp(\alpha_- z))] \} + A \int_0^{\infty} dz \{ \alpha_+ \phi_+ \exp(-\alpha_+ z) [\frac{\mu_1}{2w_+} (1 - \exp(-\alpha_+ z) + \phi_+ z \exp(-\alpha_+ z))] \} \\ & + A \int_0^{\infty} z^2 dz \{ \phi_+^2 \alpha_+^2 \exp(-2\alpha_+ z) \} + \mu_1 \int_{-\infty}^0 z^2 dz \phi_- \alpha_- \exp(\alpha_- z) \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 z dz \{ \frac{-\mu_1}{2w_-} \alpha_- \exp(\alpha_- z) + \phi_- \exp(\alpha_- z) + \phi_- \alpha_- z \exp(\alpha_- z) \} \\ & - \mu_1 \int_0^{\infty} z^2 dz \phi_+ \alpha_+ \exp(-\alpha_+ z) + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} z dz \{ \frac{\mu_1}{2w_+} \alpha_+ \exp(-\alpha_+ z) + \phi_+ \exp(-\alpha_+ z) \\ & - \phi_+ \alpha_+ z \exp(-\alpha_+ z) \}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Llevando a cabo el álgebra correspondiente, se encuentra que δ_2 está dada por

$$\begin{aligned} 4\gamma_p \delta_2 = & \frac{A}{4} \left(\frac{\phi_+^2}{\alpha_+} + \frac{\phi_-^2}{\alpha_-} \right) - 2\mu_1 \left(\frac{\phi_-}{\alpha_-^2} + \frac{\phi_+}{\alpha_+^2} \right) + \frac{\mu_1}{4} (\alpha_-^{-3} + \alpha_+^{-3}) - \frac{1}{2} \left(\frac{\phi_-}{\alpha_-^2} + \frac{\phi_+}{\alpha_+^2} \right) \\ & + \frac{A}{4} \left[\phi_- \left(\frac{\mu_1}{\alpha_-^2} - \frac{\phi_-}{\alpha_-} \right) + \phi_+ \left(\frac{\mu_1}{\alpha_+^2} + \frac{\phi_+}{\alpha_+} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Si la densidad de energía libre $f(\phi)$ es simétrica respecto al origen $\phi = 0$, se tiene un sistema en el que el agua y el aceite son especies equivalentes, es decir, la simetría consiste en $w_+ = w_-$ y $\phi_- = -\phi_+$. Tomando en cuenta estos valores de simetría en las expresiones (3.34), (3.40), (3.58) y (3.60) se encuentran los siguientes resultados

$$\mu_1 = -2\phi_+ \sqrt{w_+}, \quad (3.59)$$

y

$$\frac{\Omega_{\text{sup}}}{4\pi} = \gamma R^2 - 2 \frac{\phi_+^2}{\sqrt{w_+}}. \quad (3.60)$$

Los términos de corrección son

$$\gamma_p \delta_1 = 0 \quad (3.61)$$

y

$$4\gamma_p \delta_2 = \frac{A}{2} \frac{\phi_+^2}{\alpha_+} + \frac{\mu_1}{2\alpha_+^3}. \quad (3.62)$$

Hasta este punto se han analizado en forma completa las propiedades elásticas de una monocapa de anfifilos dentro de la teoría de gradiente cuadrado (expansión de la energía libre hasta primer orden), utilizando una función parabólica por partes para modelar la densidad de energía libre. Se analizaron las intercaras con geometría plana y esférica y se obtuvieron resultados exactos para las cantidades interfaciales γ , κc_0 y $\bar{\kappa}$. Se hizo asimismo una comparación entre los grupos de expresiones para las cantidades interfaciales de interés encontrados entre dos grupos de investigación [1] y [13] diferentes. En el siguiente capítulo se hace una expansión hasta segundo orden de la energía libre del sistema (teoría de laplaciano cuadrado) y se encuentran resultados para los términos elásticos nuevamente utilizando el modelo parabólico por partes.

Capítulo 4

COEFICIENTES ELÁSTICOS DE UNA MONOCAPA DE ANFIFILO

4.1. PERFIL DE DENSIDAD PARA UNA INTERCARA PLANA

En esta sección se extiende hasta segundo orden la expansión de la energía libre de un sistema formado por agua, aceite y anfifilo. Se utiliza un sólo parámetro de orden donde éste está asociado a la diferencia de las concentraciones entre agua y aceite. Las desviaciones del parámetro de orden están medidas por términos de gradiente y laplaciano cuadrados. La energía libre está dada por la ec.(2.7) con $F[\phi(z)]$ dado por (1.17). Si se considera una región inhomogénea plana, los operadores ∇^2 y ∇ son simplemente derivadas con respecto a la coordenada normal a la superficie z , $\nabla^2 = d^2/dz^2$ y $\nabla = d/dz$, así que si se considera la primera variación $\delta\Omega$ del gran potencial en una situación de equilibrio termodinámico, $\delta\Omega = 0$, es decir, se plantea la ecuación de Euler-Lagrange, puede extraerse de ella el perfil de densidad que minimiza a la energía libre. La densidad de energía libre f está dada por el modelo parabólico por partes (3.5) con $A(\phi)$ dado por (3.6). La ecuación de Euler-Lagrange para una intercara plana es entonces

$$-2B\phi'''(z) - A(\phi)\phi''(z) + f'(\phi) = 0, \quad (4.1)$$

la cual se traduce en una ecuación diferencial ordinaria de 4o. orden para cada parábola del modelo, esto es

$$\begin{aligned} -2B\phi''''(z) - A_w\phi''(z) + 2w_w(\phi(z) - \phi_w) &= 0 \text{ si } \phi_{0+} < \phi, \\ -2B\phi''''(z) - A_m\phi''(z) + 2w_m\phi(z) &= 0 \text{ si } \phi_{0-} < \phi < \phi_{0+} \text{ y} \\ -2B\phi''''(z) - A_o\phi''(z) + 2w_o(\phi(z) - \phi_o) &= 0 \text{ si } \phi < \phi_{0-}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

La primera ecuación de (4.2) describe el comportamiento del perfil de densidad $\phi(z)$ en la región rica en agua, a la cual corresponde una de las parábolas externas del modelo parabólico por partes. La segunda ecuación describe a la fase microemulsión, la parábola central, y la tercera a la región rica en aceite. Se propone una solución general a (4.2) como una suma de términos exponenciales

$$\phi_i(z) = \sum C_{ij} \exp(\gamma_{ij} z), \quad (4.3)$$

donde la suma corre desde $j = 1$ hasta $j = 4$, el índice i indica la parábola en que se está considerando el perfil $\phi(z)$, o sea $i \in \{\text{agua}, \text{aceite}, \text{microemulsión}\}$, los exponentes γ_{ij} se ajustan de tal forma que se satisfaga la ecuación diferencial (4.1). Para determinar los exponentes γ_{ij} se sustituye (4.3) en (4.2) y se obtiene

$$\begin{aligned} -\frac{1}{4}B[\gamma_{i1}^4 C_{i1} \exp(\gamma_{i1} z) + \dots + \gamma_{i4}^4 C_{i4} \exp(\gamma_{i4} z)] - \frac{A_i}{2}[\gamma_{i1}^2 C_{i1} \exp(\gamma_{i1} z) + \dots + \gamma_{i4}^2 C_{i4} \exp(\gamma_{i4} z)] \\ + w_i[C_{i1} \exp(\gamma_{i1} z) + \dots + C_{i4} \exp(\gamma_{i4} z)] = 0, \end{aligned}$$

reordenando términos en la ecuación anterior obtenemos

$$C_{i1} \exp(\gamma_{i1} z) \left[-\frac{1}{4}B\gamma_{i1}^4 - \frac{A_i}{2}\gamma_{i1}^2 + w_i \right] + \dots + C_{i4} \exp(\gamma_{i4} z) \left[-\frac{1}{4}B\gamma_{i4}^4 - \frac{A_i}{2}\gamma_{i4}^2 + w_i \right] = 0.$$

Por lo tanto la expresión (4.3) es una solución general a la ecuación de Euler-Lagrange (4.2) si y sólo si los exponentes γ_{ij} satisfacen la siguiente ecuación característica

$$-\frac{1}{4}B\gamma_{ij}^4 - \frac{A_i}{2}\gamma_{ij}^2 + w_i = 0. \quad (4.4)$$

Por comodidad en la notación, sea $c = -\frac{1}{4}B$ y $g_i = \frac{A_i}{2}$, entonces la ecuación característica se escribe de la siguiente forma

$$c\gamma_{ij}^4 - g_i\gamma_{ij}^2 + w_i = 0. \quad (4.5)$$

Nótese que (4.5) es una ecuación cuadrática en γ_{ij}^2 y existen soluciones reales y complejas de acuerdo a como se escojan los parámetros del modelo g_i y w_i . La solución a (4.5) está dada por

$$\gamma_{ij}^2 = \frac{g_i \pm \sqrt{g_i^2 - 4cw_i}}{2c}. \quad (4.6)$$

Se observa que si $g_i > \sqrt{4cw_i}$ las soluciones para γ_{ij}^2 son reales y si $g_i < \sqrt{4cw_i}$ las soluciones son complejas. Sin pérdida de generalidad supóngase que se tienen soluciones complejas

$$\gamma_{ij}^2 = \frac{g_i \pm i\sqrt{g_{do}^2 - g_i^2}}{2c},$$

donde $g_{do} \equiv \sqrt{4cw_i}$ las soluciones de la ecuación anterior son

$$\gamma_{ij}^2 = M + iN \text{ y } \gamma_{ij}^{2*} = M - iN, \quad (4.7)$$

donde $M \equiv \frac{g_i}{2c}$ y $N \equiv \frac{\sqrt{g_{do}^2 - g_i^2}}{2c}$, γ_{ij}^{2*} es el complejo conjugado de γ_{ij}^2 . Este número complejo puede ser escrito en términos de su magnitud r y de su fase θ

$$\gamma_{ij}^2 = r(\cos \theta + i \sin \theta), \quad (4.8)$$

con $r = \sqrt{M^2 + N^2}$ y $\tan \theta = \frac{N}{M}$. Las raíces de (4.8) son

$$\gamma_{ij} = r^{1/2} [\cos \frac{\theta}{2} + i \sin \frac{\theta}{2}]$$

y

$$\gamma_{ij}^* = r^{1/2} [\cos (\frac{\theta}{2} + \pi) + i \sin (\frac{\theta}{2} + \pi)]. \quad (4.9)$$

Puede advertirse que γ_{ij}^* es el número complejo γ_{ij} rotado π radianes, así, si se llama $\omega = \gamma_{ij} = x + iy$ donde $x = r^{1/2} \cos \frac{\theta}{2}$ e $y = r^{1/2} \sin \frac{\theta}{2}$, entonces $-\omega = \gamma_{ij}^* = -x - iy$. Por otro lado, las raíces de $\gamma_{ij}^{2*} = r(\cos \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2})$ son $\omega^* = x - iy$ y $-\omega^* = -x + iy$. En resumen, las cuatro raíces de (4.4) son ω , $-\omega$, ω^* y $-\omega^*$. Insertando estas soluciones en la ec.(4.3) se encuentra que el perfil $\phi(z)$ está dado por

$$\phi(z) = \exp(xz)[C_1 \exp(iyz) + C_3 \exp(-iyz)] + \exp(-xz)[C_2 \exp(-iyz) + C_4 \exp(iyz)]. \quad (4.10)$$

En este punto se pide la condición de que el perfil de densidad de equilibrio $\phi(z)$ sea una función impar con el fin de considerar los valores de las densidades de agua y aceite

ϕ_w y ϕ_o de signo contrario, es decir, $\phi_o = -\phi_w$, si se impone la condición $\phi(z) = -\phi(-z)$ se llega a la conclusión de que esto es posible solamente si se cumple que las amplitudes están relacionadas unas con otras como sigue

$$C_1 = -C_2 \text{ y } C_3 = -C_4. \quad (4.11)$$

De tal forma que sustituyendo en (4.10) se obtiene

$$\phi(z) = C_1[\exp(x + iy)z - \exp(-(x - iy)z)] + C_3[\exp(x - iy)z - \exp(-x + iy)z],$$

el perfil de equilibrio está dado por

$$\phi(z) = 2C_1 \sinh \omega z + 2C_3 \sinh(\omega^* z). \quad (4.12)$$

Por otro lado, si la parte real de las raíces de (4.4) es cero entonces tenemos

$$\phi(z) = C_1 \exp(xz) + C_2 \exp(-xz) + C_3 \exp(xz) + C_4 \exp(-xz).$$

Imponiendo nuevamente una condición de imparidad sobre $\phi(z)$ y centrando la atención en el caso en que $z \rightarrow \infty$, se observa que el término $C_1 \exp(xz) + C_3 \exp(xz)$ diverge, lo cual carece de sentido físico, así que para $z \rightarrow \infty$ (lejos de la zona interfacial, en la región rica en agua del modelo) obtenemos

$$\phi(z) = C_2 \exp(-xz) + C_4 \exp(-xz) \text{ si } z \rightarrow \infty. \quad (4.13)$$

De la misma forma, si $z \rightarrow -\infty$ (en la región rica en aceite) los términos $-C_1 \exp(-xz)$ y $-C_3 \exp(-xz)$ divergen y se llega a

$$\phi(z) = -C_2 \exp(xz) - C_4 \exp(xz) \text{ si } z \rightarrow -\infty. \quad (4.14)$$

Resumiendo todas las consideraciones anteriores, se tiene la siguiente expresión para el perfil de densidad de un sistema formado por agua, aceite y anfífilo, donde la monocapa de anfífilo es una región interfacial plana. Se considera que la película de anfífilo tiene un ancho $\Delta l = 2l_1$ donde la magnitud l_1 es función de los puntos donde las parábolas del modelo se cruzan $\phi_{0+} = -\phi_{0-}$,

$$\phi(z) = -\phi_w + C_2 \exp(xz) + C_4 \exp(xz) \text{ si } z \in (-\infty, -l_1),$$

$$\phi(z) = 2C_1 \sinh(\omega z) + 2C_3 \sinh(\omega^* z) \text{ si } z \in [-l_1, l_1] \text{ y} \quad (4.15)$$

$$\phi(z) = \phi_w - C_2 \exp(-xz) - C_4 \exp(-xz) \text{ si } z \in [l_1, \infty).$$

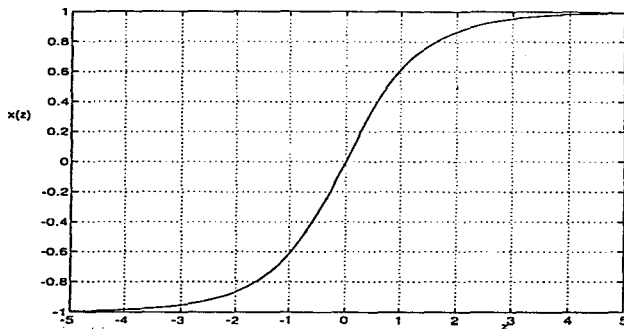


Figura 4.1. Perfil de densidad de una intercara plana (teoría de laplaciano cuadrado)

En la figura (4.1) se muestra un aspecto de este perfil para una solución de las constantes C 's y de las raíces de la ecuación característica (4.4). Es necesario decir que el perfil exacto de la intercara plana es conocido una vez que se han determinado dichas amplitudes C 's, para ello se plantean condiciones de continuidad del perfil, de su primera y segunda derivada, y de la primera integración de la ecuación de Euler-Lagrange en $z = \pm l_1$. Dichas condiciones nos llevan un conjunto de ocho ecuaciones trascendentes las cuales pueden ser resueltas sólo a través de métodos numéricos, por lo pronto nos quedaremos con el perfil (4.15) y los cálculos estarán dados en términos de estas amplitudes C 's que se determinan numéricamente por medio de un programa en *matlab*, el cual se muestra en el apéndice A.

4.2. CALCULO DE LAS CANTIDADES INTERFACIALES γ , κc_0 y $\bar{\kappa}$.

En esta sección se estudiará el comportamiento de las cantidades interfaciales en términos de los parámetros del modelo parabólico por partes. Se observará que la curvatura espontánea c_0 se anula en este caso, lo cual nos indica que estamos en una situación sinéfrica entre agua y aceite en equilibrio. Se considerarán las expresiones dadas por (2.31), (2.32) y (2.33) para γ , κ_0 y $\bar{\kappa}$, respectivamente, utilizando el perfil de densidad de una interfase plana dado por (4.15). De esta última ecuación se tiene

$$\phi'(z) = C_2 x \exp(xz) + C_4 x \exp(xz) \text{ si } z \in (-\infty, -l_1],$$

$$\phi'(z) = 2\omega C_1 \cosh(\omega z) + 2\omega^* C_3 \cosh(\omega^* z) \text{ si } z \in [-l_1, l_1] \quad (4.16)$$

y

$$\phi'(z) = C_2 x \exp(-xz) + C_4 x \exp(-xz) \text{ si } z \in [l_1, \infty).$$

Para el cálculo de los coeficientes elásticos se necesita también la segunda derivada de $\phi(z)$

$$\phi''(z) = C_2 x^2 \exp(xz) + C_4 x^2 \exp(xz) \text{ si } z \in (-\infty, -l_1],$$

$$\phi''(z) = 2\omega^2 C_1 \sinh(\omega z) + 2\omega^{*2} C_3 \sinh(\omega^* z) \text{ si } z \in [-l_1, l_1] \quad (4.17)$$

y

$$\phi''(z) = -C_2 x^2 \exp(-xz) - C_4 x^2 \exp(-xz).$$

Entonces la tensión superficial es

$$\begin{aligned} \gamma = & \int_{-\infty}^{-l_1} dz \{ A(\phi'(z))^2 - B(\phi''(z))^2 \} = \int_{-\infty}^{-l_1} dz \{ A_0(C_2 + C_4)^2 x^2 \exp(2xz) - B(C_2 + C_4)^2 x^4 \exp(2xz) \} \\ & + \int_{-l_1}^{+l_1} dz \{ A_m[4\omega^2 C_1^2 \cosh^2(\omega z) + 8\omega\omega^* C_1 C_3 \cosh(\omega z) \cosh(\omega^* z) + 4\omega^{*2} C_3^2 \cosh^2(\omega^* z)] \\ & - B[4\omega^4 C_1^2 \sinh^2(\omega z) + 8\omega^2 \omega^{*2} C_1 C_3 \sinh(\omega z) \sinh(\omega^* z) + 4\omega^{*2} C_3^2 \sinh^2(\omega^* z)] \} \\ & + \int_0^{l_1} dz \{ A_w[4\omega^2 C_1^2 \cosh^2(\omega z) + 8\omega\omega^* C_1 C_3 \cosh(\omega z) \cosh(\omega^* z) + 4\omega^{*2} C_3^2 \cosh^2(\omega^* z)] \\ & - B[4\omega^4 C_1^2 \sinh^2(\omega z) + 8\omega\omega^* C_1 C_3 \sinh(\omega z) \sinh(\omega^* z) + 4\omega^{*2} C_3^2 \sinh^2(\omega^* z)] \}. \quad (4.18) \end{aligned}$$

Al realizar las integraciones se encuentra que la tensión superficial γ es

$$\gamma = (C_2 + C_4)^2 (A_0 + A_w) \left(\frac{x}{2} - Bx^3 \right) \exp(-zx l_1) + 8A_m [C_1^2 \omega^2 \left(\frac{l_1}{2} + \frac{1}{4\omega} \sinh(2\omega l_1) \right) + C_3^2 \omega^{*2} \left(\frac{l_1}{2} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4\omega^*} \sinh(2\omega^* l_1)] + 16A_m \omega \omega^* C_1 C_3 [\frac{1}{2\omega + 2\omega^*} \sinh(\omega l_1 + \omega^* l_1) + \frac{1}{2\omega - 2\omega^*} \sinh(\omega l_1 - \omega^* l_1)] \\
& - 8B[\omega^4 C_1^2 (\frac{1}{4\omega} \sinh(2\omega l_1) - \frac{l_1}{2}) + \omega^{*4} C_3^2 (\frac{1}{4\omega^*} \sinh(2\omega^* l_1) - \frac{l_1}{2})] \\
& - 16B\omega^2 \omega^{*2} C_1 C_3 [\frac{1}{2\omega + 2\omega^*} \sinh(\omega l_1 + \omega^* l_1) - \frac{1}{2\omega - 2\omega^*} \sinh(\omega l_1 - \omega^* l_1)]. \quad (4.19)
\end{aligned}$$

Por otro lado, siguiendo un procedimiento análogo la curvatura espontánea c_0 está dada por la expresión

$$\begin{aligned}
\kappa c_0 = - \int dz B \phi'(z) \phi''(z) = \int_{-\infty}^{-l_1} dz \{-B(C_2 + C_4)^2 x^3 \exp(2xz) + \int_{-l_1}^{+l_1} dz \{4\omega^2 C_1^2 \cosh(\omega x) \sinh(\omega x) \\
+ 4\omega \omega^{*2} C_1 C_3 \cosh(\omega x) \sinh(\omega^* x) + 4\omega^* \omega^2 C_1 C_3 \cosh(\omega^* x) \sinh(\omega x) + 4\omega^{*2} C_3^2 \cosh(\omega^* x) \sinh(\omega^* x)\} \\
\int_{l_1}^{\infty} dz \{B(C_2 + C_4)^4 x^3 \exp(-2xz)\}. \quad (4.20)
\end{aligned}$$

Sin embargo, Haciendo las integrales se observa que la curvatura espontánea se anula

$$\kappa c_0 = 0. \quad (4.21)$$

Este resultado era de esperarse (pues si B es una constante integrando por partes la ec.(2.32) la curvatura espontánea es cero) por lo tanto se puede decir que el modelo es correcto en sus predicciones. A continuación se calcula la constante elástica κ . Partimos de

$$\begin{aligned}
\kappa = \int dz B(\phi'(z))^2 = \int_{-\infty}^{-l_1} dz \{B(C_2 + C_4)^2 \exp(2xz)\} + \int_{-l_1}^{+l_1} dz B\{(2\omega C_1 \cosh(\omega x) \\
+ 2\omega^* C_3 \cosh(\omega^* x))^2 + \int_{l_1}^{\infty} dz \{B(C_2 + C_4)^2 x^2 \exp(-2xz)\}, \quad (4.22)
\end{aligned}$$

efectuando las integraciones se halla la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
\kappa = B(C_2 + C_4)^2 x \exp(-2x l_1) + 8B[\omega^2 C_1^2 (\frac{l_1}{2} + \frac{1}{4\omega} \sinh(2\omega l_1)) + \omega^{*2} C_3^2 (\frac{l_1}{2} + \frac{1}{4\omega^*} \sinh(2\omega^* l_1)) \\
+ \omega \omega^* C_1 C_3 (\frac{1}{\omega + \omega^*} \sinh(\omega l_1 + \omega^* l_1) + \frac{1}{\omega - \omega^*} \sinh(\omega l_1 - \omega^* l_1))]. \quad (4.23)
\end{aligned}$$

Las propiedades específicas de estos resultados está siendo actualmente investigada [20], por el momento se conocen en forma exacta las amplitudes C 's en el caso simétrico aquí estudiado y en el caso en que la simetría desaparece, la forma del perfil de densidad cambia de una manera muy interesante cuando la simetría se rompe, es decir, cuando se relaja la condición $\phi_{0+} = -\phi_{0-}$ y $w_+ = w_-$. Se piensa que los parámetros del modelo

parabólico están relacionados con la longitud de la cadena hidrocarbonada del anfifilo, su concentración y con el tamaño de su cabeza polar, entonces las propiedades elásticas de la monocapa están definidas por las características específicas del tipo de moléculas de anfifilo que forman estos sistemas, lo cual se ha mencionado al principio de este trabajo.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Dentro del contexto de la descripción termodinámica se ha visto (tal como lo hizo Gibbs [15]) que un elemento de superficie no está caracterizado en forma completa por el área superficial que presenta, sino que es necesario además especificar los radios de curvatura principales. De esta forma, la energía libre de una superficie tiene además de tensión superficial, una contribución proveniente de las propiedades elásticas al curvado. La competencia entre estos dos tipos de términos da lugar a una amplia gama de fases en sistemas formados por agua, aceite y anfífilo, donde la tensión superficial es extremadamente baja. Se ha visto también que una monocapa de anfífilo está descrita por un funcional de sus curvaturas media y Gaussiana conocido como hamiltoniano de Helfrich [7]. En este funcional aparecen unas constantes (que se han denotado como κ , $\bar{\kappa}$ y c_0) que determinan el término de energía libre debido al curvado de la monocapa y que han sido investigadas desde diversas perspectivas [1], [7], [8] y [12], principalmente. En este trabajo se ha utilizado un funcional local de la energía libre con un sólo parámetro de orden. Esta energía es del tipo van der Waals donde las desviaciones de la homogeneidad del parámetro de orden están medidas por términos proporcionales al gradiente y laplaciano cuadrados. Ha sido necesario desarrollar la energía hasta segundo orden ya que las constantes elásticas son proporcionales al coeficiente asociado al operador ∇^2 . Se ha calculado el potencial gran canónico de equilibrio Ω_{eq} para zonas interfaciales plana y esférica, lo cual nos ha llevado a escribir la ecuación de Euler-Lagrange para el parámetro de orden que minimiza la energía

libre. Se ha visto que el potencial gran canónico de equilibrio puede ser escrito como [1]

$$\Omega_{eq} = \Omega_{bulto} + \Omega_{sup},$$

donde Ω_{bulto} es la energía libre de las regiones homogéneas del sistema (las regiones ricas en agua y en aceite) y Ω_{sup} está asociado a la energía de la región inhomogénea (la monocapa de anfífilo). Se observa que Ω_{sup} está escrito en potencias de $\frac{1}{R}$ con R el radio de curvatura y que Ω_{bulto} está escrito en términos de $-PV$. Si se desea hacer una comparación entre la energía mecánico-estadística Ω_{sup} y la energía fenomenológica dada por el hamiltoniano de Helfrich, es necesario que exista una elección apropiada de la superficie divisoria. La elección físicamente aceptable está dada por la superficie de tensión tal como se muestra en [1]. Una vez tomada la superficie de Gibbs (o superficie de tensión) como la superficie divisoria, es posible hacer con total coherencia la comparación anteriormente expuesta y conocer así las cantidades interfaciales $\gamma, \kappa, \bar{\kappa}$ y c_0 en términos de las integrales del parámetro de orden y de sus derivadas. Se observa que cuando el coeficiente asociado al término de laplaciano cuadrado es independiente del parámetro de orden la curvatura espontánea se anula (ec.(2.34)) y que la relación entre las constantes elásticas es $\kappa = -\bar{\kappa}$, lo cual implica que la región interfacial puede ser concebida como una película elástica en estado líquido (lo cual es consistente con el sistema estudiado, pues las microemulsiones son soluciones líquidas de anfífilo, aceite y agua).

Se introduce una función parabólica por partes para modelar la densidad de energía libre y darle un carácter más realista al estudio aquí realizado. Dicho modelo supone la existencia de tres fases homogéneas, agua, aceite y microemulsión en equilibrio, y está dado en términos de seis parámetros ($w_w, \phi_w, w_m, f_0, w_o$ y ϕ_o) relacionados con la concentración de anfífilo y con el largo de su cadena hidrocarbonada. Se hacen los cálculos de las cantidades interfaciales dentro de la teoría de gradiente cuadrado (desarrollo hasta primer orden de la energía libre) y se obtienen resultados exactos en términos de los parámetros del modelo utilizado. Se estudian los términos de corrección al potencial químico y al perfil de densidad de la intercara plana y se realiza una comparación entre los términos interfaciales dados por las referencias [1] y [13] observando que en [13] no existe un término de curvatura espontánea pues el coeficiente asociado al operador ∇^2 es independiente del parámetro de

orden. Así mismo, un término del tipo $(\bar{\kappa} + 2\kappa)$ también se anula por lo cual se llega a la conclusión de que cuando en la referencia [13] se habla de curvatura espontánea c_0 y de propiedades elásticas $\bar{\kappa} + 2\kappa$ en realidad se está hablando de los términos de corrección a la tensión superficial del plano como la longitud de Tolman δ_1 y una corrección de orden superior δ_2 .

Finalmente se ha extendido hasta segundo orden la energía libre (teoría de laplaciano cuadrado) y se ha calculado el perfil de densidad de equilibrio para una intercara plana. Dicho perfil está dado por la suma de términos exponenciales cuyas amplitudes se pueden determinar sólo a través de métodos numéricos, el programa utilizado para resolver estas amplitudes se muestra en el apéndice A. Utilizando este perfil se calculan las cantidades interfaciales γ , κc_0 y $\bar{\kappa}$ en términos de los parámetros del modelo parabólico por partes aquí utilizado, en particular, se observa que la curvatura espontánea c_0 se anula, lo que indica que estamos en una situación de simetría (la tensión superficial es mínima en este punto) y que el modelo predice correctamente esta situación.

APÉNDICE A

En este apéndice se muestra la manera de conocer las amplitudes C's que aparecen en la expresión para el perfil de densidad de una intercara plana, ecuación (4.3). Para este fin se plantean condiciones de continuidad del perfil, de su primera y segunda derivada, así como la integración de la ecuación de Euler-Lagrange en los bordes de la intercara, esto es, en $z = \pm l_1$. Estas condiciones se traducen en las siguientes ecuaciones:

$$\phi_{izq}(\pm l_1) = \phi_{der}(\pm l_1),$$

$$\phi'_{izq}(\pm l_1) = \phi'_{der}(\pm l_1),$$

$$\phi''_{izq}(\pm l_1) = \phi''_{der}(\pm l_1)$$

y

$$\begin{aligned} \{-2B[\phi'(\pm l_1)\phi'''(\pm l_1) - \frac{1}{2}(\phi''(\pm l_1))^2] + \frac{1}{2}A(\phi'(\pm l_1))^2 + f(\phi(\pm l_1))\}_{izq} = \{-2B[\phi'(\pm l_1)\phi'''(\pm l_1) \\ - \frac{1}{2}(\phi''(\pm l_1))^2] + \frac{1}{2}A(\phi'(\pm l_1))^2 + f(\phi(\pm l_1))\}_{der}, \end{aligned}$$

donde con los subíndices *izq* y *der* se está indicando el perfil de densidad en los intervalos $(0, l_1)$ y (l_1, ∞) , respectivamente. En resumen, se tienen ocho ecuaciones trascendentes las cuales no pueden ser resueltas en forma analítica, para encontrar las soluciones para las amplitudes C's se elaboró un programa en *matlab* el cual nos proporciona el valor numérico de cada una de las amplitudes y así se conoce el perfil completo. Dicho programa se muestra a continuación:

```

% Este programa calcula el perfil de densidad en el modelo simetrico
parabolico dentro de la teoria de laplaciano cuadrado
% Se introducen los parametros del modelo: c (asociado al termino de laplaciano
cuadrado), g (asociado al termino gradiente cuadrado) y w que fija la curvatura
de cada parabola. Con los subindices w, o y m se indican las parabolos
correspondientes a las regiones ricas en agua, aceite y microemulsion,
respectivamente.
c=1;
gm=-4.5;
gw=4.8;
ww=4;
wm=1;
f0=1;
f0=0;
% Se plantea el polinomio caracteristico de 4o. orden para los exponentes
gaw y gam
Pw=[c -gw ww];
Pm=[c -gm wm];
gaw=roots(Pw);
gam=roots(Pm);
gam=gam.^5;
gaw=gaw.^5;

% Se buscan los puntos donde las parabolos se cruzan para definir el ancho
de la zona interfacial, de modo que el perfil sea continuo a lo largo de la
interfaca agua-aceite
PP=[ww-wm -2*ww gw-f0];
ficc=roots(PP);
for i=1:2
if ficc(i)>0
if ficc(i)<1
fic=ficc(i);
end
end
end

% Se definen los exponentes para cada region
bet1=gam(1);
bet2=gam(2);
alf1=gaw(1);
alf2=gaw(2);
ind=0;
fiil=-1;
l=-.01;
Sig=1;
while Sig>0
l=l+.01;
ind=ind+1;
% Se definen los perfiles para cada region
ea1=exp(-alf1*l);
ea2=exp(-alf2*l);
si1=sinh(bet1*l);
si2=sinh(bet2*l);
co1=cosh(bet1*l);
co2=cosh(bet2*l);

Se construyen los elementos de la matriz M Que describe el problema en las tres
regiones
M(1,1)=ea1;
M(1,2)=ea2;
M(1,3)=si1;
M(1,4)=-si2;

M(2,1)=-alf1*ea1;
M(2,2)=-alf2*ea2;

```

```

M(2,3)=-bet1*co1;
M(2,4)=-bet2*co2;

M(3,1)=alf1^2*ea1;
M(3,2)=alf2^2*ea2;
M(3,3)=-bet1^2*si1;
M(3,4)=-bet2^2*si2;

```

```

M(4,1)=-alf1^3*ea1;
M(4,2)=-alf2^3*ea2;
M(4,3)=-bet1^3*co1;
M(4,4)=-bet2^3*co2;

```

%Notese que la matriz es de 4x4 y a continuacion esta se invierte para conocer las amplitudes C que son las incognitas de este problema.

```

A=inv(M);
Rs=[-fi0 0 0 0];
C=A*R';

```

%Nuevamente se buscan los puntos de cruce de las parabolas para definir el ancho de la zona interfazila con las amplitudes c ya conocidas

```

dfil(ind)=C(1)*ea1+C(2)*ea2-fi0-fic;
fii2=dfil(ind);
Sig=fii1*fii2;
ll(ind)=1;
end

```

% Se tienen ya los perfiles de densidad correspondientes a cada region. La variable espacial es zz para la region rica en agua, zzz para la region microemulsion y z44 para la region rica en aceite

```

z=1:.01:5;
fil=C(1)*exp(-alf1*z)+C(2)*exp(-alf2*z)+1;
zz=0:.1:1;
fi2=C(3)*sinh(bet1*zz)+C(4)*sinh(bet2*zz);

zzz=-1:.1:0;
fi3=C(3)*sinh(bet1*zzz)+C(4)*sinh(bet2*zzz);

```

```

z44=-5:.01:-1;
fill=-C(1)*exp(alf1*z44)-C(2)*exp(alf2*z44)-1;

```

% Por ultimo se grafican estos perfiles

```

plot(z,fil)
hold
plot(zz,fi2)
plot(zzz,fi3);
plot(z44,fill);
hold

```

REFERENCIAS

- [1] Varea, C., y Robledo, A., 1995, *Molec.Phys.* **85**.
- [2] Robledo, A., Varea, C., y Romero-Rochín, V., 1991, *Physica* **A177**.
- [3] Romero-Rochín, V., Varea, C., y Robledo, A., 1993 *Molec.Phys.* **B80**.
- [4] Robledo, A., 1987, Publicaciones del instituto de física, *Statistical Mechanical models for micellar solutions and microemulsions*.
- [5] Robledo, A., y Varea, C., 1996, *Physica A*.
- [6] Deuling, H., y Helfrich, W., 1976, *le jornal de Physique*, **37**.
- [7] Helfrich, W., 1973, *Naturforsch* **a28**
- [8] Blokhuis, E.M., y Bedeaux, D., 1991, *J.Chem.Phys.* **95**, *Physica* **A184**.
- [9] Blokhuis, E.M., y Bedeaux, D., 1994, *H.C.R. Advanced Education Review*
- [10] Tolman, R.C., 1949, *J.Chem.Phys.* **B17**.
- [11] Fisher, M., y Wortis, M., 1984, *Phys.Rev.* **B29**.
- [12] Gompper, G., y Zschocke, S., 1991, *Europhy.Lett.* **B18**.
- [13] Gompper, G., y Zschocke, S., 1992, *Phys.Rev.* **B46**.
- [14] Gibbs, J.N., 1961, *Collected Works*, 2 Vols. (Dover, New York)
- [15] Langevin, D., 1992, *Annu.Chem.Phys.Rev.*
- [16] Teubner, M., y Strey, R., 1987, *J.Chem.Phys.* **B87**.
- [17] Gelbart, W., et al, 1994, *Micelles, membranes, microemulsions and monolayers*, D.Editors.
- [18] Landau, L.D. y Lifshitz, E.M., 1959. *Theory of elasticity* (Oxford, Pergamon)
- [19] Lipowsky, Z., 1984, *Phys.Rev.* **B55**.
- [20] Robledo, A., Varea, C., y Félix, M.V. *Propiedades elásticas de monocapas de anfífilo utilizando un modelo parabólico por partes* (Por publicar posteriormente)