

00382/10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

**LA INTERCARA LIQUIDO-VAPOR:
RENORMALIZACION PARA GRAVEDAD
TENDIENDO A CERO Y PROPIEDADES
INTERFACIALES DE SUPERFICIES CURVAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A :

JOSE GUADALUPE SEGOVIA LOPEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR MANUEL ROMERO ROCHIN

MEXICO, D. F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

RECIBO
BIBLIOTECA

A mis Padres
y
Hermanos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradezco al Dr. Víctor Manuel Romero Rochín, por haber dirigido el trabajo desarrollado en esta tesis y por haber creado las condiciones apropiadas para una colaboración exitosa; por el gran apoyo que me ha brindado, y por su paciencia, entusiasmo y motivación, sin los cuales no hubiera sido posible el desarrollo de este trabajo.

También agradezco al Dr. Christopher Rodes Stephens Stevens, por su disposición a compartir su experiencia en las ocasiones que tuve la necesidad de consultarlo.

A la Dra. Carmen Varea Gilabert, al Dr. Mariano López de Haro, al Dr. Rolando Castillo Caballero, a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa y al Dr. Enrique González Tovar, por sus valiosos comentarios durante la revisión de la tesis.

A mis compañeros y amigos, cuyo compañerismo y amistad brindada, me han permitido tener una estancia más amena durante el desarrollo de mis estudios de posgrado. Especialmente a Beatriz Guadalupe Zaragoza Palacios, Roberto Pedro Duarte Zamorano y José Antonio Santiago, de quienes siempre he recibido su constante apoyo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

100 2001
1000000 000 0000

Índice General

Índice General	ii
Índice de Figuras	iii
1 Introducción	1
2 Fluidos inhomogéneos y funcionales de la densidad	9
2.1 Formulación de la teoría de funcionales de la densidad	11
2.2 Funciones de Correlación y Resultados Exactos	14
2.3 Fluidos Inhomogéneos: Ruta de las fluctuaciones	18
2.3.1 El modelo clásico de ondas capilares	22
2.3.2 El modelo extendido de ondas capilares	26
2.4 Fluidos Inhomogéneos; Ruta del Equilibrio	32
2.4.1 Aproximación de Van der Waals	32
2.4.2 Tensor de Esfuerzos	38
3 Renormalización de la intercara líquido-vapor en el límite de gravedad tendiendo a cero	43
3.1 Introducción	43
3.2 Mas allá de las ondas capilares en los fluidos inhomogéneos	46
3.3 El Grupo de Renormalización	49
3.3.1 Teoría de Landau-Ginzburg-Wilson	51
3.4 Escalamiento	60
3.5 Renormalización de la intercara líquido-vapor	64
3.6 Comentarios finales y conclusiones	68
4 Propiedades interfaciales de intercaras con geometrías plana, esférica y cilíndrica en campo medio	71
4.1 Tensor de esfuerzos y resultados	74
4.1.1 Intercara plana	79

4.1.2	Intercara esférica	81
4.1.3	Intercara cilíndrica	84
4.2	Resumen	87
4.3	Comparación de resultados	88
4.3.1	Dietrich et.al	88
4.3.2	Blokhuis et al.	91
4.3.3	La aproximación de Fisher-Wortis	94
4.4	Comentarios finales y trabajos futuros	97
5	Conclusiones	99
A	Funcionales de la Densidad	105
A.1	Funciones de Onda	105
A.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)	113
A.3	Aplicación	115
B	El modelo $\lambda\phi^4$	119
B.1	Fenomenología de los Exponentes Críticos	119
B.2	Modelo Gaussiano	121
B.3	Cálculo de la función desvestida de dos puntos	125
B.4	Renormalización de la función de dos puntos	130
B.5	Funciones de Wilson	134
B.6	Escalamiento de la Función de dos Puntos	138
B.7	Diagramas	140
C	Cálculo de Ω_{inh}	141
C.1	Detalles de la Geometría plana	141
C.2	Detalles de la Esférica	143
C.2.1	Una alternativa	143
C.2.2	Algunos detalles	145
C.3	Detalles de la aproximación de Fisher y Wortis	147
D	Publicaciones	151
	Bibliografía	161

Índice de Figuras

2.1	Densidad de energía libre de van der Waals. Se indican las densidades de coexistencia líquido y vapor, ρ_l y ρ_v	33
2.2	W como función de ρ . En los puntos ρ_l y ρ_v , W es la presión de coexistencia.	34
4.1	Coordenadas cartesianas.	79
4.2	Coordenadas esféricas.	82
4.3	Coordenadas cilíndricas.	84

Capítulo 1

Introducción

Un fluido inhomogéneo es aquel cuya densidad presenta una variación espacial. La descripción del estado de coexistencia líquido-vapor es uno de los problemas centrales de los fluidos inhomogéneos. En un estado de coexistencia en la región que separa las dos fases del bulto se forma una intercara. Por intercara entendemos aquí que es una frontera macroscópica localizada en la separación de las fases líquido-vapor en coexistencia de un sistema en equilibrio termodinámico. Para llevar a cabo el estudio consideramos un sistema líquido-vapor en coexistencia de una sustancia pura de un sólo componente, de moléculas de masa m , encerrado en un volumen V y en presencia de un campo externo. Consideremos como ejemplo, el caso de un campo gravitacional. El campo rompe la simetría traslacional y separa el sistema en dos fases. Si se escoge z como la dirección en la que actúa el campo gravitacional, el volumen lo denotamos como $V = L^{d-1}L_z$ donde L y L_z son longitudes perpendiculares y paralelas a la dirección del campo z , con $L \ll L_z$. De manera que el sistema, bajo condiciones termodinámicas de temperatura T y potencial químico μ y en presencia del campo gravitacional, se separa en dos fases, con la densidad del fluido aproximándose a sus valores de las fases del bulto líquido y vapor, ρ_l y ρ_v , para $z \rightarrow -L_z$ y $z \rightarrow L_z$, respectivamente

En esta tesis, nuestro propósito es estudiar el comportamiento de la intercara en dos situaciones físicas. En la primera consideramos una intercara plana en el límite de gravedad tendiendo a cero. En el segundo caso queremos obtener las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales, como son, la tensión superficial, la curvatura espontánea y las rigideces de flexión y gaussiana, de superficies con curvaturas arbitrarias. Existen básicamente dos esquemas de aproximación para el estudio de la intercara, el de las fluctuaciones y el del equilibrio. En el esquema de las fluctuaciones el campo externo juega un papel importante, ya que es el que controla las fluctuaciones de la intercara, y éste resulta ser el esquema natural para el estudio de la intercara plana en el límite en el que la aceleración gravitacional tiende a cero, $g \rightarrow 0^+$. En el esquema del equilibrio, aunque es el campo externo el que genera la intercara, podemos ignorarlo en una aproximación

de campo medio y suponer la existencia de una intercara intrínseca suave. Este resulta ser el esquema natural de aproximación para el cálculo de las propiedades interfaciales de geometrías curvas.

Ya que estamos considerando sistemas en equilibrio termodinámico es importante señalar lo que esto implica. Primero, el sistema debe estar en equilibrio térmico (esto es que la temperatura sea la misma en todos los puntos del fluido), equilibrio químico (que para un fluido de un sólo componente el potencial químico debe ser el mismo en cualquier punto del fluido) y equilibrio mecánico. La última condición para sistemas homogéneos indica que la presión es la misma en cualquier punto del fluido, pero para un fluido inhomogéneo la presión es un tensor; esta condición se traduce en una ecuación de balance de fuerzas [1, 2].

Los dos esquemas de aproximación arriba señalados son complementarios para tener una descripción más completa de las propiedades de la intercara y es interesante tomar en cuenta ambos puntos de vista. Estos dos esquemas de aproximación pueden ser tratados desde un punto de vista microscópico utilizando funcionales de la densidad. La motivación para la realización de este trabajo está basada en dos antecedentes; primero, que la explicación dada por las teoría de campo medio (van der Waals) al problema de la intercara plana en el límite de gravedad tendiendo a cero no ha sido satisfactoria, y segundo, la escasez de resultados microscópicos rigurosos o de primeros principios en el estudio de las intercaras curvas.

En referencia al problema del ancho de la intercara plana en presencia de gravedad, este tiene su origen en el modelo de ondas capilares, propuesto de manera fenomenológica por Buff, Lovett y Stillinger [3]. En este punto de vista se considera que la intercara no es suave, sino que presenta ciertas ondulaciones que son debidas a las fluctuaciones térmicas de la densidad; este fenómeno es usualmente conocido como ondas capilares. Al analizar el costo de tensión superficial y gravedad debido a las fluctuaciones de ondas capilares en una intercara entre dos fases fluidas, señalaron que el ancho interfacial depende del tamaño del sistema y del campo externo. El resultado principal es que la intercara es ensanchada por las ondas capilares térmicamente excitadas. Una de las consecuencias más interesante de este ensanchamiento, para la intercara de un fluido en coexistencia, es que en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$) y con gravedad tendiendo a cero $g \rightarrow 0$ el ancho W diverge logarítmicamente en un espacio de tres dimensiones, $d = 3$. Esto también fue señalado por Wertheim [4] de manera independiente. Pero además, Wertheim indicó que la intercara desarrolla correlaciones de largo alcance en el límite en que la gravedad tiende a cero. Siguiendo esta línea de razonamiento, llevó a Weeks [5] a sugerir una analogía con los fenómenos críticos, de tal manera que la función de correlación densidad-densidad $H(\vec{r}, \vec{r}')$ debería obedecer una ley de escalamiento en el límite $g \rightarrow 0$. Además de esto, usando el modelo clásico de ondas capilares, Weeks y colaboradores estudiaron ampliamente el comportamiento de la intercara en cualquier dimensión, encontrando que no es posible remover la divergencia logarítmica en $d = 3$ [5, 6]. Posteriormente Romero-Rochín, Varea y Robledo

(RRVR), usando teoría de funcionales de la densidad construyeron el modelo extendido de ondas capilares [7], el cual tiene la característica de contener todos los momentos de la función de correlación directa $C(\vec{r}, \vec{r}')$, y analizaron el ancho de la intercara para todas las dimensiones. En el caso $d = 3$ se obtiene una expresión similar a la del modelo clásico, es decir que una divergencia logarítmica está presente, pero que depende de la rigidez de flexión, la cual, a su vez, está relacionada con el cuarto momento de la función de correlación directa $C(\vec{r}, \vec{r}')$. Inspirándose en los trabajos de Weeks [5, 6], dichos autores propusieron una hipótesis de escalamiento más general que la de Weeks. Teniendo en cuenta que C y H son funciones inversas, esta hipótesis implica un escalamiento para los momentos de C ; en particular, para el cuarto momento o rigidez de flexión κ de la superficie, hallaron que se escala de tal manera que hace que W no diverja rápidamente. La hipótesis de escalamiento propuesta en el modelo extendido, similar a la propuesta por Weeks, conduce a que la rigidez de flexión se escala como $\kappa \sim L_c^2$, donde $L_c = (\gamma/\Delta\rho mg)^{1/2}$ es la longitud capilar clásica del fluido; γ es la tensión superficial, m la masa de las partículas, y $\Delta\rho$ es la diferencia en densidades de bulto del fluido; este es un resultado interesante ya que generalmente se supone que γ es un parámetro constante. En resumen, el caso $d = 3$ queda inconcluso. Para $d > 3$ las fluctuaciones son irrelevantes, es decir que el ancho de la intercara es independiente del campo externo. En estas dimensiones el esquema de las fluctuaciones coincide con el esquema de van der Waals. Es conocido que para dimensiones más altas que la dimensión crítica las teorías de campo medio describen el comportamiento del sistema. Debe quedar claro que aún el modelo extendido es de tipo Gaussiano, en el sentido de que sólo contiene términos cuadráticos en los desplazamientos de la intercara. En el cálculo de la función de partición con los modelos Gausianos, si se toman en cuenta las fluctuaciones, pero la aproximación no es suficiente para describir de manera correcta un comportamiento de tipo crítico.

Tanto Wertheim como Weeks llegan a la conclusión que en el límite $g \rightarrow 0$, la intercara desarrolla correlaciones de largo alcance. Esta es una característica de los sistemas críticos. Sin embargo, campo medio en general deja inconcluso el problema. En este sentido una mejor explicación del comportamiento de la intercara y de las propiedades interfaciales es posible, al tomar prestadas las herramientas de estudio de los fenómenos críticos, con una aproximación distinta a la de campo medio. Es decir, proponemos que el costo de la energía del fluido, por producir fluctuaciones de tipo de ondas capilares de la superficie, y denotadas por una función $\phi(\vec{R})$, están dadas por un Hamiltoniano efectivo. Este Hamiltoniano entra en la función de partición sobre todas las posibles fluctuaciones $\phi(\vec{R})$ de la superficie. La hipótesis principal de esta parte de la tesis es que el comportamiento crítico de la intercara, en la vecindad de $g \rightarrow 0$, puede estar contenido dentro de la clase de universalidad de Ising; en este caso, el Hamiltoniano apropiado para describir el sistema es de tipo Landau-Ginzburg-Wilson, generalmente conocido como el modelo $\lambda\phi^4$, y la herramienta teórica para analizarlo es el Grupo de Renormalización (GR). Esta hipótesis se basa en el hecho que un Hamiltoniano de este tipo puede ser justificado de la teoría de

funcionales de la densidad cuando se calcula el costo en el gran potencial debido a una fluctuación arbitraria de la superficie divisoria de Gibbs, extendiendo la expresión para el costo de energía hasta considerar términos de cuarto orden en el desplazamiento $\phi(\vec{R})$. La teoría $\lambda\phi^4$ ha sido estudiada ampliamente tanto para sistemas infinitos [8, 9] como para sistemas finitos [10]. Recordamos aquí que parte del propósito del GR es poder expresar las cantidades “desvestidas”, o sea las que forman parte del Hamiltoniano efectivo, en términos de cantidades que realmente se pueden medir o “renormalizadas”. Estas cantidades que se pueden medir son los valores que toman las funciones de correlación renormalizadas para algunos valores de sus parámetros. Estas cantidades generalmente entran dentro de las condiciones de renormalización. En el caso que trataremos en esta tesis, las condiciones de renormalización son las mismas que la del grupo de renormalización estándar [8]. Sin embargo, es muy importante recalcar que el uso del GR en nuestro trabajo difiere del usual en el sentido de que, para un fluido, el punto crítico se identifica con una temperatura crítica de la transición líquido-vapor. En nuestro caso, el comportamiento crítico se refiere al desarrollo de correlaciones de largo alcance sobre la superficie, en el límite en que la gravedad tiende a anularse. La temperatura no juega ningún papel. De la misma manera, y fundamental para nuestro estudio, las cantidades medibles relacionadas con las funciones de correlación renormalizadas difieren de las usuales.

De manera más técnica, la condición de renormalización crucial en nuestro estudio, en el lenguaje del GR, relaciona la función de dos puntos en momento externo cero con el inverso de la susceptibilidad (que es la masa renormalizada en el lenguaje de la teoría de campo). En nuestro caso, la expresión que nos “define” la correspondiente susceptibilidad es identificada con la expresión reportada por Lovett, Mou y Buff [11] y Wertheim [4] (LMBW), que establece una relación entre la función de correlación directa y el gradiente de los campos externos. De esta manera, llegamos a la identificación fundamental que nos dice que la gravedad juega el papel del inverso de la susceptibilidad (excepto por unas constantes). Esta identificación es la clave para los resultados que se han obtenido y a la vez la contribución más importante de este trabajo en el análisis de la intercara en el límite de gravedad tendiendo a cero. Cabe mencionar aquí que la función de correlación H es justamente la función de vértice de dos puntos en el lenguaje del grupo de renormalización. En este trabajo se toma el punto de vista de que los resultados exactos son los obtenidos para la intercara por medio de la teoría de funcionales de la densidad en el comportamiento crítico de la intercara en el límite en que la gravedad tiende a cero. Se exige que cualquier teoría fenomenológica de fluctuación de la intercara satisfaga estos resultados. Para los propósitos de este trabajo es suficiente con disponer de un cálculo a dos lazos de las funciones de vértices principales. Pero realmente la función de vértice que nos interesa es la de dos puntos, ya que esta proporciona la información principal. Esta es tratada ampliamente en el texto del Capítulo III. Las otras funciones de vértice nos permiten obtener las funciones de Wilson, que están relacionadas con los exponentes críticos y se pueden consultar en el Apéndice B. Aquí se utiliza el hecho de que cerca del punto crítico (en este caso

$g \rightarrow 0$) la función de vértice de dos puntos se puede desarrollar en potencias de la longitud de correlación ξ . Esta función es evaluada en momento externo cero y relacionada con el resultado exacto (LBMW). De esta relación se obtiene el escalamiento de la longitud de correlación ξ con la gravedad. El escalamiento que presenta la longitud de correlación no es clásico, como lo predice el modelo usual de ondas capilares, y en este caso depende del exponente anómalo η . Pero cuando $\eta = 0$, se recupera la longitud capilar clásica, es decir $\xi = L_c$. Un hecho conocido en fenómenos críticos es que cuando la longitud de correlación diverge, esta divergencia se refleja en las cantidades físicas. Como consecuencia de esto se encuentra un escalamiento para las propiedades interfaciales, pero no en términos de la longitud capilar clásica como lo predice campo medio y el modelo Gussiano, sino en términos de una longitud de correlación de tipo Ising, con exponentes críticos de Ising. Uno de los logros de este trabajo es poder expresar las propiedades interfaciales (tensión superficial y rigidez) en términos del campo externo, a diferencia de los trabajos tradicionales de fluidos inhomogéneos donde los resultados que se encuentran para las propiedades interfaciales son expresiones "vacías", en el sentido de que son relaciones entre las cantidades que se pueden medir y la función de correlación directa $C(\vec{r}, \vec{r}')$, pero que en tanto no se tenga información de esta última no expresan gran información. En nuestro caso tenemos una tensión superficial divergente. Lo cual parece sorprendente, debido a que generalmente se espera una tensión superficial constante, pero en este caso se encuentra que la tensión superficial diverge cuando la gravedad se hace pequeña. El significado físico de este resultado es que la energía libre no favorece grandes ondulaciones de la superficie. Sin embargo, también se encuentra que la rigidez de flexión diverge y además es negativa. El significado conjunto físico de estos dos resultados es que en este límite la intercara prefiere grandes curvaturas. En resumen lo que se encuentra es que en el límite $g \rightarrow 0$, la rigidez de flexión diverge más rápido que la tensión superficial, de tal manera que la superficie que representa la intercara sufre grandes ondulaciones que ensanchan la región interfacial. Esto está de acuerdo con otros resultados obtenidos de manera independiente para la tensión superficial y la rigidez de flexión. Por un lado, Robert [12] encuentra que el segundo momento de la función de correlación directa diverge en gravedad cero. Por otro lado, resultados de simulaciones numéricas de dinámica molecular [13] y experimentos [14], han encontrado que la rigidez de flexión de una intercara líquido-vapor es indiscutiblemente negativa.

Vemos que por haber escogido una clase de universalidad, que además puede ser justificado por funcionales de la densidad, se obtienen resultados interesantes. El acuerdo que se tiene con los resultados independientes [12, 13, 14], no es pura coincidencia sino que es el resultado de haber hecho un buen planteamiento. Sin embargo, reconocemos que pudiera existir otra clase de universalidad que resulte más apropiada para describir el comportamiento de la intercara líquido-vapor en el límite en que la gravedad tiende a cero. Es claro, por lo pronto, que los modelos de campo medio de tipo van der Waals quedan descartados de esta posibilidad, debido a que son independientes del campo externo y no capturan los efectos del dicho campo sobre la intercara; esto se debe a que en dichos modelos

la intercara siempre es estable sin importar el valor del campo.

El otro problema que abordamos en esta tesis, es el del cálculo de las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales para intercara curvas. Este problema tiene mucha relevancia en los fluidos inhomogéneos y el esquema natural de aproximación es el del equilibrio. Este punto de vista tiene su fundamento en el trabajo de van der Waals [15], que originalmente fue propuesto con el propósito de describir sólo intercara planas. Las intercara curvas cobran importancia a partir del trabajo de Helfrich [16] quien propone un Hamiltoniano fenomenológico que contiene términos de curvatura hasta segundo orden. En este modelo las propiedades interfaciales son consideradas como parámetros. Uno de los primeros esfuerzos para extender el modelo de van der Waals consiste en agregarle términos proporcionales al laplaciano cuadrado de la densidad y así describir superficies curvas [17]. Por otro lado, usando la teoría de funcionales de la densidad para el ensemble gran canónico y partiendo de primeros principios Romero-Rochín, Varea y Robledo construyen un formalismo para el estudio de la intercara líquido-vapor [1], que puede tener cualquier geometría, sea plana o curva. En este formalismo el gran potencial se puede separar en dos contribuciones, una que es debida al bulto y otra que es debida a la intercara. Teniendo en cuenta que la intercara que se está tratando debe ser suave, utilizan el hecho de que la intercara debe satisfacer la condición de equilibrio mecánico, que para los fluidos inhomogéneos se traduce en que la divergencia del tensor de presiones deber ser igual al campo externo aplicado. De manera que para el cálculo del gran potencial sólo es necesario conocer el tensor de esfuerzos, o de presiones. Este tensor de esfuerzos también se puede separar en dos contribuciones; una que es debida a la parte homogénea y otra que es debida a la inhomogénea. La expresión más general del tensor de esfuerzos de la parte inhomogénea se debe al trabajo de Romero-Rochín y Percus [2, 18], que es exacta y simétrica. La expresión del tensor de esfuerzos no depende de algún modelo en particular, es decir que es válida para cualquier funcional de la densidad de la energía libre.

En este trabajo básicamente se utiliza el formalismo de Romero-Rochín, Varea y Robledo con el tensor de esfuerzos de Romero-Rochín y Percus. Este es aplicado a las intercara representadas por superficies curvas paralelas, que son planas, esféricas y cilíndricas. El objetivo es obtener cada una de las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales de manera independiente. Las propiedades interfaciales que deseamos calcular son la tensión superficial, la curvatura espontánea, la constante de rigidez debido a la curvatura media y la constante de rigidez debido a la curvatura Gaussiana. El procedimiento que se sigue para esto es el siguiente: Primero calculamos el tensor de esfuerzos para el modelo de van der Waals, utilizando geometrías planas, esféricas y cilíndricas. Estos resultados son utilizados para el cálculo del gran potencial. Se encuentran expresiones exactas del gran potencial para las intercara planas, esféricas y cilíndricas, con una energía libre de tipo van der Waals. Sin embargo, estas cantidades dependen de las expresiones exactas del perfil de densidad. Para propósitos prácticos el perfil de densidad es aproximado por un perfil de tipo escalón, que es válido para una intercara con un ancho del tamaño de la longitud de

correlación del bulto. Esto permite evaluar las expresiones del gran potencial con relativa facilidad en cada una de las geometrías antes mencionadas. Para identificar las propiedades interfaciales tomamos el punto de vista de que los parámetros del modelo de Helfrich son equivalentes a estos que se han obtenido con el gran potencial. Para esto presentamos las expresiones del gran potencial con la estructura de Helfrich para las geometrías esféricas y cilíndricas, ya que para la intercara plana, los radios de curvatura principales son infinitos. De esta manera se obtiene la expresión de la tensión superficial que está de acuerdo con los valores que se han reportado desde otros puntos de vista [19, 20, 21]. Para conocer cada una de las expresiones microscópicas de las constantes de rigidez, suponemos que para grandes radios de curvatura, la rigidez de flexión que es debida a la curvatura media es la misma en la intercara esférica y cilíndrica, de manera que podemos usar los resultados de estas geometrías y obtenemos cada una de las constantes de rigidez de manera independiente. Estos valores son comparados con los que reportan Napiórkowski y Dietrich [19] y se encuentra una discrepancia entre estas cantidades. Esta discrepancia puede ser debida a las suposiciones introducidas en el cálculo del modelo utilizado por esos autores, que difieren de la manera en que este problema es abordado en esta tesis. Finalmente para comparar con los resultados de Blokhuis [20], en la expresión del gran potencial para la intercara esférica realizamos la aproximación de Fisher y Wortis [22]. En este caso, los resultados que se obtienen están de acuerdo no sólo a nivel de la tensión superficial sino que también a primer orden en la curvatura.

Este trabajo se ha ordenado de la siguiente manera. En el Capítulo II se presentan los fundamentos del trabajo de la tesis, que se utilizarán para los Capítulos III y IV, que son en los que se desarrollan los resultados originales de esta tesis. En ese mismo Capítulo II se presentan algunos resultados generales de la teoría de fluidos inhomogéneos, y se muestran también los esquemas de cálculo para el estudio de la intercara. En el Capítulo III se presenta el resultado principal de este trabajo. Se encuentra que en el límite $g \rightarrow 0$ la intercara es inestable. Como consecuencia, la tensión superficial y la rigidez de flexión presentan un escalamiento que depende directamente del campo externo. Se ha intentado ser lo más autocrítico posible con los resultados que se han obtenido. En el capítulo IV se presentan las expresiones exactas del gran potencial para las geometrías planas, esféricas y cilíndricas. Estas cantidades son evaluadas en la aproximación de un perfil escalón. Se muestran las expresiones de la tensión superficial, curvatura espontánea y rigideces de flexión y gaussiana. Estos resultados son comparados con los obtenidos desde otros puntos de vista. En el Capítulo V se presentan las conclusiones finales. También se han anexado tres Apéndices. En el Apéndice A se complementan algunos puntos, como son la demostración de los teoremas de Hohenberg-Kohn, así como la deducción del gran potencial en términos de los funcionales. En el Apéndice B se presenta el procedimiento de renormalización para las funciones de vértice de un sistema de un solo componente. Se hace especial énfasis en la función de vértice de dos puntos. También se muestra la deducción de las funciones de Wilson, así como su relación con los exponentes críticos,

la finalidad de que los resultados del grupo de renormalización utilizados en el Capítulo III resulten lo más claro posible. En el Apéndice C, se realizan algunos detalles de las ecuaciones del contenido del Capítulo IV. En el Apéndice D se anexan las publicaciones generadas por esta tesis. Este trabajo se ha elaborado de manera que los Apéndices puedan ser evitados si así se desea.

Capítulo 2

Fluidos inhomogéneos y funcionales de la densidad

El enorme progreso que se ha tenido en la comprensión de los fluidos homogéneos en sus distintos aspectos ha motivado el interés en el estudio de los fluidos inhomogéneos. Estos son fluidos cuya densidad promedio experimenta una variación espacial. El estudio de estos sistemas no ha tenido el mismo éxito que en el caso de los sistemas uniformes, por un lado debido a la complejidad intrínseca del problema, y por otro, porque no se han podido establecer claros resultados generales debido a la divergencia en los distintos puntos de vista con los que se aborda el problema. Sin embargo, los avances obtenidos en las propiedades termodinámicas y en la estructura microscópica, sugieren que resultados cada vez más precisos son posibles cuando se parte de primeros principios.

En este sentido, la teoría de funcionales de la densidad se propone como la teoría microscópica que describe de manera correcta el comportamiento de los fluidos inhomogéneos. Notables progresos se han tenido en los sistemas inhomogéneos por la aplicación de estas herramientas. La cantidad física principal para el estudio de los sistemas inhomogéneos es el gran potencial del ensemble gran canónico. La teoría de funcionales de la densidad para el ensemble gran canónico es debida principalmente a Mermin (1966) [23]. El resultado que se obtiene es que el gran potencial se puede expresar en términos del funcional de energía libre de Helmholtz. Como consecuencia, se tiene que el gran potencial es un funcional de la densidad, y a su vez el campo externo es un funcional de la densidad. La construcción de la teoría de funcionales de la densidad se apoya en los dos teoremas fundamentales de Hohenberg-Kohn (ver Apéndice A para su demostración) [24]. El primer teorema establece a la densidad como una variable básica, y además establece una relación funcional entre la densidad y el potencial externo, de manera que la densidad determina su propio campo externo. El segundo teorema garantiza un principio variacional para los funcionales de la densidad; esto permite conocer una de las relaciones fundamentales en el estudio de los fluidos inhomogéneos, a saber, la condición de equilibrio. En la siguien-

te sección se reproducen algunos pasos que conducen a la expresión funcional del gran potencial.

Este capítulo lo hemos ordenado de la siguiente manera: En la sección 2.1 se presenta a grandes rasgos el procedimiento mediante el cual se construye la teoría de funcionales de la densidad, siguiendo las ideas de Mermin. Este mismo resultado se obtiene usando los teoremas de Hohenberg y Kohn [25]. En la sección 2.2 se presentan algunos resultados generales de la teoría de los fluidos inhomogéneos que serán utilizados en los Capítulos III Y IV; en dichos capítulos se desarrollan y se presentan los resultados principales de esta tesis. En la sección 2.3 se presenta el estudio de los fluidos inhomogéneos desde el punto de vista de las fluctuaciones; se discute como el modelo clásico de ondas capilares puede ser obtenido del modelo extendido. Además, se muestran los resultados que se han obtenido en el estudio del ancho de la intercara en distintas dimensiones. Esta sección es la base principal para el Capítulo III. En la sección 3.4 se desarrolla el estudio de los fluidos inhomogéneos desde el punto de vista del equilibrio, y se introduce el modelo clásico de van der Waals lo más apegado posible a las ideas originales. En esta misma sección se muestra como la teoría de funcionales de la densidad permite un procedimiento más general, que el propuesto por van der Waals, para el estudio de los fluidos inhomogéneos. Tal procedimiento conduce a la construcción del tensor de esfuerzos más general de un fluido inhomogéneo, el cual es exacto y simétrico. Utilizando ese resultado en el formalismo de Romero-Rochín, Varea y Robledo se muestra cómo es posible conocer las propiedades interfaciales de la intercara líquido-vapor. Este formalismo es el fundamento del análisis desarrollado en el Capítulo IV.

2.1 Formulación de la teoría de funcionales de la densidad

De acuerdo con Mermin [23], para el estudio de los sistemas inhomogéneos es práctico considerar un ensemble gran canónico. Con esta finalidad se define la densidad de probabilidad de equilibrio f_0 para un sistema de N partículas a temperatura T ,

$$f_0 = \Xi^{-1} \exp(-\beta(H_N - \mu N)), \quad (2.1)$$

donde H_N es el Hamiltoniano para N partículas, μ es el potencial químico y $\beta = \frac{1}{kT}$ con k la constante de Boltzmann. La gran función de partición se calcula como

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_N \exp(-\beta(H_N - \mu N)) \\ &\equiv \text{Tr}_c \exp(-\beta(H_N - \mu N)), \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde hemos denotado Tr_c como la traza clásica. De acuerdo con Mermin [23], el gran potencial Ω es funcional de f , una distribución de probabilidad arbitraria,

$$\Omega[f] = \text{Tr}_c f (H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f), \quad (2.3)$$

y para la densidad de probabilidad de equilibrio tenemos

$$\Omega[f_0] = -\beta^{-1} \ln \Xi \equiv \Omega, \quad (2.4)$$

donde Ω , evaluado en f_0 , es el gran potencial de equilibrio. Debido a que $\Omega[f_0]$ es un mínimo, el funcional $\Omega[f]$ satisface la desigualdad

$$\Omega[f] > \Omega[f_0] \quad (2.5)$$

para toda densidad de probabilidad $f \neq f_0$ que satisfaga $\text{Tr}_c f = 1$.

Los términos que componen al Hamiltoniano son

$$H_N = T + U + V, \quad (2.6)$$

donde

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.7)$$

$$U \equiv U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.8)$$

y

$$V = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (2.9)$$

m es la masa de cada una de las partículas; U es el potencial de interacción entre las partículas; y $V_{ext}(\vec{r})$ es el potencial externo arbitrario.

El perfil de densidad de equilibrio $\rho_0(\vec{r})$ se define como

$$\rho_0(\vec{r}) = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle \quad (2.10)$$

donde

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.11)$$

es el operador de densidad. En términos del gran potencial, ec. (2.2), la densidad de equilibrio se calcula como

$$\begin{aligned} \rho_0(\vec{r}) &= \text{Tr}_c f_0 \hat{\rho}(\vec{r}) \\ &= \Xi^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \hat{\rho}(\vec{r}) \exp \beta \left(\int d\vec{r} u(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r}) - U \right) \\ &= - \frac{\delta \Omega}{\delta u(\vec{r})}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde $u(\vec{r}) = \mu - V_{ext}(\vec{r})$ y $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie.

Conviene aquí introducir los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), adaptados al problema termodinámico siguiendo el punto de vista de Mermin, y analizar sus consecuencias para nuestro estudio.

Teniendo en cuenta que para un sistema de N partículas el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ fija completamente al Hamiltoniano, entonces, N , $V_{ext}(\vec{r})$ y, por supuesto T , determinan completamente las propiedades del estado de equilibrio. Sin embargo, el primer teorema de Hohenberg-Kohn (1964), en lugar de N y $V_{ext}(\vec{r})$, legitima el uso de la densidad de partículas $\rho_0(\vec{r})$ como una variable básica. Por un lado $\rho_0(\vec{r})$ determina el número de partículas, pero por otro y lo más importante, es que este teorema establece que el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ también es determinado de manera única por la densidad de partículas $\rho_0(\vec{r})$, excepto por una constante aditiva trivial. La demostración de este teorema se encuentra en el Apéndice A. La consecuencia más importante es que $\rho_0(\vec{r})$ también determina la energía libre y, por lo tanto, todas las propiedades del sistema. La demostración de este hecho es simple aplicando el primer teorema de HK. Veamos.

Primero, tomamos en cuenta que la probabilidad de equilibrio f_0 es un funcional del potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, ec. (2.1) y (2.9). Entonces, $\rho_0(\vec{r})$ es también un funcional de $V_{ext}(\vec{r})$, ec. (2.12). En base a estos resultados podemos ahora demostrar que f_0 es un funcional de ρ_0 [27]. La idea central es que, de acuerdo al primer teorema de HK, para un potencial de interacción dado $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $V_{ext}(\vec{r})$ está determinado únicamente por $\rho_0(\vec{r})$, es decir sólo un $V_{ext}(\vec{r})$ puede determinar una $\rho_0(\vec{r})$ dada. Ahora, como el potencial

externo V_{ext} determina f_0 , esto implica que f_0 es un funcional de $\rho_0(\vec{r})$ y, por lo tanto, $\rho_0(\vec{r})$ determina la energía libre.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn (1964) establece un principio variacional para la energía libre. Este se lee así: para una densidad de prueba $\rho(\vec{r})$ que satisfaga $\rho(\vec{r}) \geq 0$ y $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, tenemos

$$\Omega \leq \Omega[\rho], \quad (2.13)$$

donde $\Omega[\rho]$ es un funcional de la densidad y Ω es el gran potencial de equilibrio. Esto conduce a la ecuación de Euler-Lagrange, que es una de las más importantes en la teoría de funcionales de la densidad. A continuación mostramos estos resultados siguiendo, de nuevo, a Mermin. Para una discusión a lo largo de las ideas originales de HK, vea el Apéndice A.

Notamos primero que para un potencial $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ dado

$$F[\rho_0(\vec{r})] = \text{Tr}_c f_0(T + U + \beta^{-1} \ln f_0), \quad (2.14)$$

es un funcional únicamente de la densidad $\rho_0(\vec{r})$. $F[\rho]$ representa la energía libre intrínseca de Helmholtz y desempeña un papel fundamental en el estudio de los fluidos inhomogéneos. La otra cantidad clave es el funcional

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\mu - V_{ext}(\vec{r})]. \quad (2.15)$$

Cuando $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, el perfil de densidad de equilibrio, entonces $\Omega[\rho]$ se reduce al gran potencial Ω , véase la ec.(2.3). El segundo teorema de Hohenberg-Kohn indica que este estado es un mínimo del funcional. Para demostrar dicha afirmación suponemos que $\rho'(\vec{r})$ es la densidad de equilibrio y que la correspondiente densidad de probabilidad asociada f' de traza unitaria es

$$\begin{aligned} \Omega[f'] &= \text{Tr}_c f'(H_N - \mu N + \beta^{-1} f') \\ &= F[\rho(\vec{r})] - \int d\vec{r} [\mu - V_{ext}(\vec{r})] \rho'(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

y como ya se discutimos arriba $\Omega[f'] = \Omega[\rho']$. De la ec. (2.5) tenemos $\Omega[f_0] < \Omega[f']$, y de aquí se sigue que

$$\Omega[\rho_0] < \Omega[\rho']. \quad (2.17)$$

De esta manera el perfil de densidad de equilibrio $\rho_0(\vec{r})$ representa el valor que minimiza el funcional $\Omega[\rho]$ sobre todas las funciones de la densidad que pueden estar asociadas al potencial $V_{ext}(\vec{r})$. Realizando el cálculo de variaciones usual, obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange, cuyo resultado es la densidad de equilibrio $\rho_0(\vec{r})$

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0, \quad (2.18)$$

y sustituyéndola en el funcional, obtenemos.

$$\Omega[\rho_0] = \Omega. \quad (2.19)$$

De la ec. (2.18) tenemos una forma alternativa de la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = \mu - V_{\text{ext}}(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Esta expresión resalta la relevancia de la energía libre intrínseca de Helmholtz y su relación a la densidad de equilibrio. Está es la relación clave para el estudio de los fluidos inhomogéneos y es garantizada por el segundo teorema de HK.

Para un sistema sin interacción (gas ideal, $U = 0$), $F[\rho]$ se reduce a

$$F_{U=0}[\rho] = \beta^{-1} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\ln(\lambda^3 \rho(\vec{r})) - 1), \quad (2.21)$$

en tanto que el potencial químico intrínseco está dado por $\beta^{-1} \ln(\lambda^3 \rho(\vec{r}))$. Con estos datos el perfil de densidad de equilibrio que se obtiene es

$$\rho_0(\vec{r}) = \lambda^3 \exp(\beta(\mu - V_{\text{ext}}(\vec{r}))). \quad (2.22)$$

Para el caso donde se toman en cuenta las interacciones, ya no es posible conocer de manera general la forma de $F[\rho]$ y es necesario recurrir a diferentes tipos de aproximación.

2.2 Funciones de Correlación y Resultados Exactos

En el estudio de los sistemas interactuantes las funciones de correlación juegan un papel muy importante, ya que son las que incorporan los efectos de la interacción entre las partículas de manera efectiva. Con la finalidad de observar los efectos sobre las cantidades físicas, se propone que el funcional $F[\rho(\vec{r})]$ se puede separar en dos contribuciones, una que contiene la contribución a la energía libre de los términos sin interacción F_{ide} y la otra que toma en cuenta la interacción F_{int} , es decir

$$F[\rho] = F_{\text{ide}}[\rho] + F_{\text{int}}[\rho]. \quad (2.23)$$

$F_{\text{ide}}[\rho]$ está dada por la ec. (2.21). La ecuación de Euler-Lagrange, ec. (2.18), se escribe ahora de la siguiente manera

$$\mu - V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \ln(\lambda^3 \rho(\vec{r})) - c[\rho; \vec{r}], \quad (2.24)$$

donde

$$c[\rho; \vec{r}] \equiv -\beta \frac{\delta F_{int}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.25)$$

Esta se llama la función de correlación de primer orden.

Así, la densidad de equilibrio también se puede reescribir en términos de la función de correlación de primer orden, es decir

$$\rho_0(\vec{r}) = \lambda^3 \exp(\beta(\mu - V_{ext}) + c[\rho_0, \vec{r}]). \quad (2.26)$$

Las funciones de correlación de orden superior se obtienen con más derivadas, por ejemplo

$$c[\rho; \vec{r}, \vec{r}'] = \frac{\delta c[\rho; \vec{r}]}{\delta \rho(\vec{r}')} = -\frac{\beta \delta^2 F_{int}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} = c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (2.27)$$

Esta expresión evaluada en el perfil de densidad de equilibrio es conocida como la función de correlación directa de Orstein-Zernike, para un fluido inhomogéneo. Su relación con la función de correlación directa es muy simple. Para este propósito, consideremos la expresión del gran potencial con campo externo cero ($V_{ext} = 0$)

$$\Omega[\rho] \equiv F[\rho] - \int d\vec{r} \mu \rho(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Calculamos el cambio en el gran potencial debido a un cambio en la densidad $\delta \rho(\vec{r})$, manteniendo el potencial químico constante, es decir

$$\Delta \Omega = \Omega[\rho_0 + \delta \rho] - \Omega[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \Big|_{\rho_0} \delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}') + \dots, \quad (2.29)$$

donde $\rho_0(\vec{r})$ es el perfil de densidad de equilibrio. Observamos que a orden más bajo el cambio en el gran potencial es cuadrático en la fluctuación de la densidad y depende de la función de correlación $C(\vec{r}, \vec{r}')$,

$$C(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \beta \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \Big|_{\rho_0} = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho_0(\vec{r})} - c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (2.30)$$

donde se han utilizado las ecs. (2.24) y (2.27).

La ec. (2.30) relaciona la función de correlación directa C y la función de correlación directa de Orstein-Zernike de un fluido en equilibrio. Estas cantidades tienen una forma más simple en el espacio de momentos. Para esto es conveniente definir las transformadas de Fourier, teniendo en cuenta que el cambio en el gran potencial, en términos de C , está dado por

$$\Delta \Omega = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' C(\vec{r}, \vec{r}') \delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}') + \dots \quad (2.31)$$

En términos de $u(\vec{r})$, el gran potencial se puede escribir como

$$\Omega[\rho] = F[\rho] - \int d\vec{r} [u(\vec{r})]\rho(\vec{r}). \quad (2.32)$$

Observamos que hay un acoplamiento entre $u(\vec{r})$ y $\rho(\vec{r})$. Esto permite calcular de manera directa el perfil de densidad, teniendo en cuenta que $\rho(\vec{r})$ es un funcional de $u(\vec{r})$; tenemos

$$\frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta u(\vec{r})} = -\rho(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{\delta u(\vec{r})} \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}')} - u(\vec{r}') \right). \quad (2.33)$$

Pero en este caso el perfil de densidad corresponde al valor de equilibrio, es decir $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, lo cual, por la ec. (2.20) conduce a que la cantidad entre paréntesis se anula. Por lo tanto

$$\frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta u(\vec{r})} = -\rho(\vec{r}), \quad (2.34)$$

De lo anterior se observa que Ω puede ser considerada como una función generatriz en u para la densidad de equilibrio, ya que la ec. (2.34) puede ser obtenida del gran potencial Ω , ec. (2.12).

Derivando nuevamente la ec. (2.34) respecto a u , nos permite definir la función clave $H(\vec{r}, \vec{r}')$ como

$$H(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \frac{1}{kT} \frac{\delta\rho_0(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} = \langle (\hat{\rho}(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r}))(\hat{\rho}(\vec{r}') - \rho_0(\vec{r}')) \rangle, \quad (2.35)$$

que es la función de fluctuación de la densidad o bien la función de correlación densidad-densidad. Esta función está relacionada con la función de distribución por pares $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$. Para ver esto escribimos la ecuación anterior como

$$H(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') \rangle - \rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}'). \quad (2.36)$$

El primer término de la ec. (2.36) toma la forma

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') \rangle &= \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle + \left\langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \right\rangle \\ &= \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \rho_0(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned} \quad (2.37)$$

que al sustituirla en la ec. (2.36), se obtiene

$$H(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') + \rho_0(\vec{r})\delta(\vec{r}' - \vec{r}) - \rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}'). \quad (2.38)$$

Ahora bien, el inverso de H está relacionado con la función de correlación de Orstein-Zernike. Para demostrar esta relación, se puede escribir la ec. (2.24) en términos de u ,

$$c[\rho_0, \vec{r}] = \ln(\rho(\vec{r})) - \beta u(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Ahora diferenciamos esta ecuación respecto de $\rho_0(\vec{r}')$

$$c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv c[\rho_0, \vec{r}, \vec{r}'] = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho_0(\vec{r})} - \frac{\beta \delta u(\vec{r})}{\delta \rho_0(\vec{r}')}. \quad (2.40)$$

Observamos que la aplicación del principio variacional sobre el gran potencial proporciona la ec. (2.24), y anteriormente se había definido que $\mu - V_{ext} = u = \delta F / \delta \rho$. De aquí y de las definiciones de C y H conducen a la relación de Orstein-Zernike en su forma más general:

$$\int d\vec{r}_1 H(\vec{r}, \vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.41)$$

El otro resultado que es de gran importancia en esta tesis es la llamada relación de Lovett-Mou-Buff-Wertheim [4, 11]. Iniciamos por aplicar el gradiente en cada lado de la ec. (2.39):

$$\nabla c[\rho_0, \vec{r}] = \nabla \ln(\rho(\vec{r})) - \beta \nabla(\mu - V_{ext}(\vec{r})) = \nabla \ln(\rho(\vec{r})) + \beta \nabla V_{ext}(\vec{r}). \quad (2.42)$$

La dependencia espacial de $c[\rho_0, \vec{r}]$ está contenida en $\rho(\vec{r})$. De aquí se sigue que

$$\nabla c[\rho_0, \vec{r}] = \int d\vec{r}' \frac{\delta c[\rho; \vec{r}]}{\delta \rho(\vec{r}')} \nabla' \rho(\vec{r}'). \quad (2.43)$$

Notamos que la derivada funcional involucrada en la integral es dada por la ec. (2.40). Por lo tanto, la ec. (2.42) se escribe como

$$\nabla \ln(\rho(\vec{r})) + \beta \nabla V_{ext}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \rho_0(\vec{r}'). \quad (2.44)$$

Físicamente la ec. (2.44) significa que la fuerza efectiva sobre una partícula debida a la interacción con otras partículas, $\beta^{-1} \nabla c(\rho_0; \vec{r})$, es exactamente balanceada por la suma de las fuerzas externas $-\nabla V_{ext}(\vec{r})$ más el término cinético.

La manipulación involucrada en el paso del primer miembro al segundo en la ec. (2.44) no es directo ya que el potencial $u(\vec{r})$ es únicamente funcional del perfil de densidad de equilibrio $\rho_0(\vec{r})$; de aquí se sigue que si $\rho_0(\vec{r})$ es desplazado por una distancia espacial \vec{x} , entonces $u(\vec{r})$ debe ser similarmente desplazado, es decir $u(\vec{r}_1; [\rho_0(\vec{r})]) = u(\vec{r}_1)$, donde se

expresa explícitamente la dependencia funcional sobre $\rho_0(\vec{r})$. Entonces, $u(\vec{r}_1; [\rho_0(\vec{r} + \vec{x})]) = u(\vec{r}_1 + \vec{x})$. Realizando un desarrollo funcional de Taylor en $\rho_0(\vec{r})$,

$$u(\vec{r}_1; [\rho_0(\vec{r} + \vec{x})]) = u(\vec{r}_1; [\rho_0(\vec{r})]) + \int d\vec{r}' \frac{\delta u(\vec{r}_1; [\rho_0])}{\delta \rho_0(\vec{r}')} \Big|_{\vec{x}=0} (\rho_0(\vec{r}' + \vec{x}) - \rho_0(\vec{r}')) + \dots \quad (2.45)$$

donde la derivada es tomada en la densidad sin desplazar, se sigue que

$$u(\vec{r} + \vec{x}) - u(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\delta u(\vec{r}; [\rho_0])}{\delta \rho_0(\vec{r}')} \Big|_{\vec{x}=0} (\rho_0(\vec{r}' + \vec{x}) - \rho_0(\vec{r}')) + \dots \quad (2.46)$$

Por lo tanto, en el límite $\vec{x} \rightarrow 0$, tenemos

$$\nabla u(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta \rho_0(\vec{r}')} \nabla' \rho_0(\vec{r}'). \quad (2.47)$$

Usando las ecs. (2.39) y (2.40) se obtiene (2.44).

Similarmente, usando el hecho de que $u(\vec{r})$ es el único campo que localiza a $\rho_0(\vec{r})$ en el espacio, un corrimiento de $u(\vec{r})$ por una distancia \vec{x} debe causar un corrimiento similar en $\rho_0(\vec{r})$. Así, el inverso de la ecuación anterior puede ser deducido:

$$\nabla \rho_0(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\delta \rho_0(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} \nabla' u(\vec{r}'). \quad (2.48)$$

Este resultado fué obtenido independientemente por Lovett, Mou y Buff [11] y por Wertheim [4]. La ec. (2.47) y ec. (2.48) son resultados generales y exactos. Su aplicación a un campo externo en particular se tendrá en la siguiente sección.

2.3 Fluidos Inhomogéneos: Ruta de las fluctuaciones

Como ya se dijo antes, un fluido inhomogéneo es aquel que experimenta una variación espacial en la densidad promedio; por ejemplo, la región interfacial de un sistema líquido-vapor en coexistencia. Este será nuestro tema de estudio. El análisis de este problema no es nuevo, pero a pesar de que hace ya varias décadas que se inició, las propiedades interfaciales no son todavía del todo entendidas. Los distintos esquemas de aproximación hacen aún más complicado este aspecto debido a la divergencia que se tiene en cuanto a los resultados. Este hecho estimula aún más el estudio de tales sistemas, con el propósito de tener una comprensión más completa de la estructura termodinámica y microscópica de las propiedades interfaciales de los estados de coexistencia.

Los funcionales de la densidad en el ensemble gran canónico han sido ampliamente explotados en el análisis de estos sistemas. A diferencia de las teorías fenomenológicas

que proponen una forma de la energía libre, la teoría microscópica de funcionales de la densidad no tiene esa libertad. En esta teoría solo se puede suponer la existencia de un funcional de energía libre $F[\rho(\vec{r})]$. Sin embargo, la ventaja es que los resultados que se obtienen por esta vía son más generales y de menor controversia que los que se obtienen por el punto de vista fenomenológico. Entonces, la ventaja principal de funcionales de la densidad es que los resultados se obtienen de primeros principios [28]. No es necesario imponerle al sistema los términos que lo deben describir, sino que el sistema mismo lo indica. En esta sección vamos a repasar algunos de los resultados que se han obtenido al utilizar esta teoría en el estudio de la intercara líquido-vapor.

La teoría de funcionales de la densidad es muy útil debido a que nos permite estudiar la intercara de un fluido inhomogéneo por dos rutas, la de las fluctuaciones y la del equilibrio. En esta sección sólo nos vamos a referir a la primera. Lo que esta aproximación considera es que la intercara plana no es lisa o suave, sino que tiene cierta rugosidad que es debida a excitación de ondas capilares en la superficie. De manera que si uno supone una superficie matemática como la del equilibrio, la llamada superficie divisora de Gibbs, lo que esta aproximación dice es que la intercara no siempre se localiza sobre dicha superficie sino que tiene ciertos desplazamientos perpendiculares a ella.

Para el análisis de la intercara por esta ruta una cantidad muy importante es la función de correlación directa. La importancia de esta cantidad física radica en que es capaz de atrapar los efectos de la interacción entre las partículas.

La teoría de funcionales de la densidad proporciona un mecanismo para tratar las fluctuaciones de la densidad alrededor del estado de equilibrio. El cambio en el gran potencial debido a una fluctuación arbitraria en la densidad, para $\mu - V_{ext}(\vec{r})$ y T fijos, viene dado a orden más bajo por la ec. (2.29) o en términos de la función de correlación $C(\vec{r}, \vec{r}')$ en (2.31). Sin embargo, un tratamiento más específico de las fluctuaciones es posible. Siguiendo a Triezenberg y Zwanzig [29], se considera que la fluctuación de la densidad $\delta\rho(\vec{r})$ se puede escribir como $\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_0(z)$, donde $\rho(\vec{r})$ es el perfil de densidad referida al punto \vec{r} y \vec{R} es la proyección del vector d -dimensional $\vec{r} = (\vec{R}, z)$ sobre el plano $z = 0$. El perfil de densidad $\rho(\vec{r})$ se puede aproximar como

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_0(z - \phi(\vec{R})) \approx \rho_0(z) - \phi(\vec{R}) \frac{d\rho(z)}{dz}, \quad (2.49)$$

que sólo toma en cuenta desplazamientos normales a la intercara dados por $\phi(\vec{R})$. Es importante señalar que aún cuando la deformación de la intercara debida a las fluctuaciones puede ser convenientemente descompuesta en sus componentes normal y tangencial a la superficie divisora de Gibbs, resulta que, si la superficie no tiene frontera como es nuestro caso, la parte tangencial de la fluctuación siempre puede estar asociada con una reparametrización de la superficie [30]. Todas las cantidades físicas que vamos a considerar aquí son invariantes ante una reparametrización de la superficie, y por lo tanto podemos olvidarnos

de esta contribución y enfocarnos únicamente en las deformaciones normales de la superficie [30]. Con estas consideraciones la fluctuación se puede evaluar directamente:

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_0(z) \approx -\phi(\vec{R}) \frac{d\rho_0(z)}{dz}. \quad (2.50)$$

Así, las fluctuaciones consideradas aquí consisten de desplazamientos rígidos de la intercara de $z = 0$ a $z = \phi(\vec{R})$, es decir, si $\phi(\vec{R})$ se fija entonces la forma del perfil también es fijada; esta función es arbitraria pero univaluada. Se espera que estas fluctuaciones sean lo suficientemente generales como para capturar la física de las ondas capilares.

La ec. (2.31), que nos da el costo de energía libre debido a una fluctuación, se escribe como

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2} \int dz \int dz' \int \int dr dr' C(z, z'; |\vec{R} - \vec{R}'|) \frac{d\rho(z)}{dz} \frac{d\rho(z')}{dz'} \phi(\vec{R}) \phi(\vec{R}') + \dots, \quad (2.51)$$

donde hemos supuesto que la función de correlación directa mantiene su simetría traslacional y rotacional en las direcciones transversales.

Definimos ahora la transformada de Fourier de $\phi(\vec{R})$,

$$\tilde{\phi}(\vec{Q}) = \int d\vec{R} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}) \phi(\vec{R}), \quad (2.52)$$

y la transformada de Fourier para la función de correlación directa,

$$\tilde{C}^{(2)}(\vec{Q}; z, z') = \int d\vec{R} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}) C^{(2)}(R; z, z'). \quad (2.53)$$

Sustituyendo la ec. (2.50) en la ec. (2.51) y tomando en cuenta la transformada de Fourier de $C(\vec{R}; z, z')$, el cambio en el gran potencial se puede escribir como

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2L^{d-1}} \int dz \int dz' \sum_{\vec{Q}} \tilde{C}^{(2)}(\vec{Q}; z, z') \frac{d\rho_0(z)}{dz} \frac{d\rho_0(z')}{dz'} \tilde{\phi}(\vec{Q}) \tilde{\phi}(-\vec{Q}) + \dots. \quad (2.54)$$

Esta expresión es más práctica para propósitos de cálculo. Tomando en cuenta que paralelamente a la superficie la fluctuación en la densidad tiene únicamente componentes de longitud de ondas largas, la función de correlación $\tilde{C}(\vec{Q})$ puede ser desarrollada en potencias de los momentos y así sólo tenemos que tomar en cuenta los primeros términos del desarrollo; es decir,

$$C(\vec{Q}; z, z') = C^{(0)}(z, z') + Q^2 C^{(2)}(z, z') + \dots. \quad (2.55)$$

Sustituyendo en la expresión para el cambio del gran potencial y volviendo a las variables del espacio de configuración, tenemos

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2} \int \int dz dz' \frac{d\rho_0(z)}{dz} \frac{d\rho_0(z')}{dz'} \left(C^{(0)}(z, z') \int d\vec{R} |\phi(\vec{R})|^2 + C^{(2)}(z, z') \int d\vec{R} |\nabla\phi(\vec{R})|^2 + \dots \right). \quad (2.56)$$

El primer término de la ecuación anterior, se mostrará más adelante, es proporcional al campo externo, y como discutiremos ampliamente en el Capítulo 3, el comportamiento de la intercara es muy interesante en el límite en el que el campo se hace tender a cero.

El término $\int d\vec{R} |\nabla\phi(\vec{R})|^2$ se puede identificar como el orden más bajo de la diferencia de áreas entre la superficie "rugosa" $z = \phi(\vec{R})$ y la superficie plana, es decir

$$\Delta A = \int d\vec{R} \sqrt{1 + |\nabla\phi(\vec{R})|^2} - \int d\vec{R}. \quad (2.57)$$

Este resultado permite identificar al segundo término como el costo en energía libre debido al incremento en el área de superficie; llamando $\Delta\Omega_S$ a ese costo, éste debe estar dado por $\gamma\Delta A$ donde γ es la tensión superficial. De la ec. (2.56), por lo tanto, obtenemos

$$\gamma = kT \int \int dz dz' \frac{d\rho_0(z)}{dz} \frac{d\rho_0(z')}{dz'} C^{(2)}(z, z'), \quad (2.58)$$

donde, de acuerdo con (2.55)

$$C^{(2)}(z, z') = -\frac{1}{4} \int d\vec{R} |\vec{R}|^2 C(\vec{R}; z, z'). \quad (2.59)$$

Esto permite identificar la expresión más general para la tensión superficial γ_{TZ} , obtenida originalmente por Triezenberg y Zwanzig [29]

$$\gamma_{TZ} = -\frac{kT}{4} \int_0^\infty dz \int_{-\infty}^\infty dz' \frac{d\rho_0(z)}{dz} \frac{d\rho_0(z')}{dz'} \int d^2\vec{R} |\vec{R}|^2 C(\vec{R}; z, z'). \quad (2.60)$$

Este esquema de cálculo basado en las fluctuaciones de la intercara, introducida por Triezenberg y Zwanzig [29], proporciona otros ingredientes al problema de la intercara.

Teniendo en cuenta la ec. (2.29) que representa el cambio en el gran potencial debido a una fluctuación en la densidad notamos que es posible obtener las expresiones microscópicas de las cantidades interfaciales. Por ejemplo, el procedimiento anterior nos condujo a la expresión de TZ para la tensión superficial al considerar el desarrollo de la función de correlación a segundo orden. Sin embargo, la serie no termina allí; se puede considerar el siguiente orden en el cambio en el gran potencial $\Delta\Omega$ y analizar su efecto, y lo más importante, identificar su significado físico. Romero-Rochín, Varea y Robledo [17] han estudiado el término cuártico y han identificado que tiene un significado físico simple: representa la rigidez de flexión κ del sistema. Es decir, este término mide cuánta energía gasta el sistema por hacer curvaturas en la intercara.

La expresión microscópica para la rigidez κ se obtiene siguiendo un tratamiento paralelo al de la tensión superficial [17]. Para esto, es necesario suponer que ésta cantidad puede ser evaluada para una intercara plana en $z = 0$, vía el cálculo del cambio en el gran potencial debido al incremento en la curvatura media causado, a su vez, por una pequeña

fluctuación en la densidad. El cambio en el gran potencial está dado por la ec. (2.51) y el tratamiento para las fluctuaciones de la densidad es el mismo que el dado por la ec. (2.50). Sin embargo, lo que en ese trabajo se considera, Ref.[17], es que $\phi(x', y')$ se puede desarrollar a cuarto orden con respecto a $\phi(x, y)$. Los términos resultantes son

$$\begin{aligned} \Delta\Omega = & \frac{kT}{2} \int \int dzdz' \frac{d\rho_0(z)}{dz} \frac{d\rho_0(z')}{dz'} \left[\int d\vec{R} |\vec{R}|^2 C^{(2)}(\vec{R}; z, z') \times \right. \\ & \int dx dy \phi(x, y) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) + \int d\vec{R} |\vec{R}|^4 C^{(2)}(\vec{R}; z, z') \times \\ & \left. \int dx dy \phi(x, y) \left(\frac{\partial^4 \phi}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 \phi}{\partial y^4} + 2 \frac{\partial^4 \phi}{\partial x^2 \partial y^2} \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (2.61)$$

La ausencia de los términos impares es debida a que se anulan por los requisitos de equilibrio y simetría. La ec. (2.61) puede ser integrada por partes teniendo en cuenta que las derivadas de ϕ se anulan en la frontera. Identificando los cambios en el área y la curvatura media debidos a la deformación de ϕ , permite a su vez identificar la tensión superficial γ , ec. (2.60), que es la misma obtenida por Triezenberg y Zwanzig [29], y la rigidez de flexión κ :

$$\kappa = \frac{1}{32kT} \int \int dzdz' \frac{d\rho_0}{dz} \frac{d\rho_0}{dz'} \int d\vec{R} |\vec{R}|^4 C^{(2)}(\vec{R}; z, z'). \quad (2.62)$$

Una característica muy importante en este análisis es poder notar el hecho de que las propiedades interfaciales son funcionales de la superficie S definida por la intercara. Esto implica correcciones a las propiedades interfaciales cuando S se separa de una forma plana.

2.3.1 El modelo clásico de ondas capilares

Como vimos en la subsección anterior, si el campo externo está presente, un análisis de la intercara por la ruta de las fluctuaciones es posible. Este análisis considera que la intercara presenta pequeñas ondulaciones debidas a fluctuaciones térmicas y de la densidad, y que son conocidas como ondas capilares. Buff, Lovett and Stillinger [3], en un trabajo clásico introdujeron el siguiente modelo. Consideran un fluido en un campo gravitacional con una superficie divisora de Gibbs de área plana A localizada en $z = 0$. El correspondiente perfil de densidad en equilibrio es $\rho_0(z)$ y la tensión superficial es γ . Las ondas capilares se describen entonces como distorsiones de la superficie divisora de Gibbs de amplitud $\phi(\vec{R})$, donde \vec{R} es un vector bidimensional en el plano A . El modelo de ondas capilares supone que dicha amplitud de las distorsiones es pequeña y de longitud de onda larga; así, se supone que la función $\phi(\vec{R})$ es univaluada. Entonces, el costo de energía libre o de gran potencial asociado con dicha perturbación se obtiene de considerar (a) el cambio en energía debido

al incremento en el área de la superficie y (b) el trabajo realizado contra la gravedad al desplazar el vapor y el líquido en la cercanía de la superficie:

$$\Delta\Omega = \gamma \int d\vec{R} - \gamma \int d\vec{R} (1 + |\nabla\phi(\vec{R})|^2)^{1/2} + \int d\vec{R} \int_0^{\phi(\vec{R})} dz (\rho_l - \rho_v) mgz, \quad (2.63)$$

donde ρ_l y ρ_v son las densidades del líquido y del vapor respectivamente, m es la masa de las partículas que componen al fluido, y g es la aceleración gravitacional. Desarrollando a más bajo orden en la fluctuación y definiendo $\Delta\rho = \rho_l - \rho_v$, obtenemos

$$\Delta\Omega = \frac{1}{2} \int d\vec{R} (\gamma |\nabla\phi(\vec{R})|^2 + \Delta\rho mg |\phi(\vec{R})|^2). \quad (2.64)$$

Tomando la transformada de Fourier de $\phi(\vec{R})$

$$\tilde{\phi}(\vec{R}) = A^{-1} \sum_{\vec{Q}} \tilde{\phi}(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}), \quad (2.65)$$

el costo en gran potencial (2.64) se puede escribir como

$$\Delta\Omega = \frac{1}{2A} \sum_{\vec{Q}} |\tilde{\phi}(\vec{Q})|^2 (\Delta\rho mg + \gamma Q^2). \quad (2.66)$$

El modelo de ondas capilares consiste en asociar una probabilidad térmica de ocurrencia a cada configuración $\phi(\vec{R})$, esto es, proporcional a $\exp(-\Delta\Omega[\phi]/kT)$. De esta manera, la correspondiente función de partición está dada por

$$Z = \mathcal{N} \int \prod_{\vec{Q}} d\tilde{\phi}(\vec{Q}) \exp \left[-\frac{\beta}{2A} \sum_{\vec{Q}} |\tilde{\phi}(\vec{Q})|^2 (\Delta\rho mg + \gamma Q^2) \right], \quad (2.67)$$

donde \mathcal{N} es una constante de normalización. De aquí uno puede calcular todas las propiedades referentes a este modelo, y en lo sucesivo haremos referencia a esta cantidad. Pero el punto principal que nos trae en este capítulo a este modelo, es precisamente porque estamos interesados en el cálculo del ancho de la intercara con este modelo. Con dicho propósito y basado en la naturaleza cuadrática de (2.66), conviene definir la función de correlación altura-altura $S(\vec{R})$ como

$$S(\vec{R}) \equiv \langle \phi(\vec{R}') \phi(\vec{R}' + \vec{R}) \rangle = \frac{1}{L^{d-1}} \sum_{\vec{Q}} \frac{\exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R})}{(\gamma Q^2 + \Delta\rho mg)}. \quad (2.68)$$

El cálculo de $S(\vec{R})$ es posible en todas las dimensiones, pero lo interesante de esto es la relación que se establece con esta función y el ancho de la intercara W . Una medida del

ancho de la intercara [3, 6] está dada por la fluctuación cuadrática media en $\phi(\vec{R})$, ya que esta cantidad proporciona una medida del ensanchamiento producido por las distorsiones del perfil $\rho_0(z)$. Identificamos, entonces, a W como dicha fluctuación:

$$W^2 \equiv S(\vec{R} = 0) = \langle \phi^2(\vec{R}) \rangle = \frac{1}{A} \sum_{\vec{Q}} \frac{1}{\Delta \rho m g + \gamma Q^2}, \quad (2.69)$$

Esta expresión puede integrarse en cualquier dimensión d tomando el límite del continuo para un sistema de tamaño infinito,

$$\frac{1}{A} \sum_{\vec{Q}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^{d-1}} \int d^{d-1}Q. \quad (2.70)$$

Con esto, la expresión para el ancho de la intercara es

$$W^2 = \frac{1}{(2\pi)^{d-1}} \int \frac{d^{d-1}Q}{(\gamma Q^2 + \Delta \rho m g)}. \quad (2.71)$$

Puesto que W se puede calcular para cualquier dimensión es interesante considerar aquí los resultados que se obtienen para $d < 3$, $d = 3$ y $d > 3$, donde $d = 3$ es la dimensión crítica.

De la definición de W podemos notar que es suficiente conocer la expresión de $S(\vec{R})$ para todas las dimensiones y así conocer W . Para hacer más simple el cálculo, definimos la longitud capilar clásica,

$$L_c = \left(\frac{\gamma}{\Delta \rho m g} \right)^{1/2}, \quad (2.72)$$

y hacemos el cambio de variable $q = QL_c$. Se encuentra que la ec. (2.68) tiene la siguiente expresión

$$S(\vec{R}) = \frac{L_c^{3-d}}{(2\pi)^{\frac{d-1}{2}} \beta \gamma} \left(\frac{R}{L_c} \right)^\nu K_\nu \left(\frac{R}{L_c} \right), \quad (2.73)$$

donde $\nu = \frac{(3-d)}{2}$ y $K_\nu(\frac{R}{L_c})$ es la función de Bessel modificada de segundo tipo, definida como

$$K_\nu \left(\frac{R}{L_c} \right) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{I_{-\nu} \left(\frac{R}{L_c} \right) - I_\nu \left(\frac{R}{L_c} \right)}{\sin \nu \pi} \right], \quad (2.74)$$

donde $I_\nu(\frac{R}{L_c})$ es la función modificada de Bessel de primer tipo; para $R/L_c \ll 1$ tiene la forma

$$I_\nu(z) \sim \left(\frac{1}{2} \frac{R}{L_c} \right)^\nu \Gamma(\nu + 1), \quad (2.75)$$

de manera que en este límite la función $S(R)$ llega a ser

$$S(R) = \frac{L_c^{3-d}}{(2\pi)^{\frac{d-1}{2}} \beta \gamma} \left[\frac{\left(\frac{1}{2}\right)^{-\nu} - \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^\nu \left(\frac{R}{L_c}\right)^{2\nu}}{\Gamma(\nu+1)}}{\sin \nu \pi} \right] \quad (2.76)$$

El ancho de la intercara $W^2 \equiv S(0)$, para distintas dimensiones se puede estudiar en los tres casos antes citado.

i) $d < 3$

$$W^2 \sim \frac{L_c^{3-d}}{\beta \gamma} \quad (2.77)$$

Ahora, para grandes valores de $\frac{R}{L_c}$ el argumento de la función de Bessel $K_\nu\left(\frac{R}{L_c}\right)$ tiene un decaimiento exponencial, $K\left(\frac{R}{L_c}\right) \sim \left(\frac{\pi L_c}{2R}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{R}{L_c}\right)$, y en $R = 0$, la función $S(R)$ es finita. El valor del ancho es

$$W^2 = \frac{L_c^{3-d}}{(2\pi)^{\frac{d-1}{2}} \beta \gamma} \frac{2^{\nu-1} \pi}{\Gamma(1-\nu) \sin(\pi \nu)} \quad (2.78)$$

ii) $d = 3$.

Este es el caso más complicado; de la ec. (2.73) podemos ver que para $R \neq 0$, $S(R)$ toma la forma

$$S(R) = \frac{1}{(2\pi) \beta \gamma} K_0\left(\frac{R}{L_c}\right). \quad (2.79)$$

Para $R \gg L_c$, K_0 decae exponencialmente como en el caso anterior. Sin embargo, para $R \rightarrow 0$, $K_0(R/L_c)$, tiene una divergencia logarítmica

$$S(R) \approx \frac{1}{(2\pi) \beta \gamma} \ln\left(\frac{2L_c}{R}\right). \quad (2.80)$$

Esto implica que $S(0)$ no está definida. Para eliminar este problema se introduce un corte Λ de longitud de onda corta; esta es una selección arbitraria basada en el hecho de que el Hamiltoniano del modelo de ondas capilares describe ondulaciones interfaciales. La longitud de ondas cortas es frecuentemente identificada como la longitud de correlación del bulto ξ_b . Por lo tanto el ancho $W^2 = S(0)$, se puede escribir como

$$W^2 = \frac{1}{(2\pi) \beta \gamma} \ln\left(\frac{2L_c}{\xi_b}\right). \quad (2.81)$$

Lo interesante de este caso es que $W^2 \sim \ln(L_c)/\beta \gamma$, lo cual predice una divergencia logarítmica para el ancho conforme $g \rightarrow 0$. Pero si g es finita, entonces W también es finita.

iii) $d > 3$

El procedimiento para este caso es análogo al anterior, encontrándose que

$$W \sim \frac{\xi_b^2}{\beta\gamma\xi_b^{d-1}} \quad (2.82)$$

Observamos que el ancho de la intercara en este caso es independiente de L_c .

Podemos notar que este modelo sencillo es capaz de aportar información sobre el ancho de la intercara, en el sentido de poder extraer el comportamiento del ancho con L_c . Sobre todo en el caso especial $d = 3$, donde se encuentra que conforme la gravedad se hace pequeña, el ancho diverge. Sin embargo, no puede proporcionar información sobre el comportamiento de las propiedades interfaciales en ese límite. Sin duda otro punto de vista u otros elementos son necesarios para esto, como veremos a continuación.

2.3.2 El modelo extendido de ondas capilares

Como pudimos ver en la subsección anterior, una cantidad que resultaría muy importante conocer en el estudio de un fluido inhomogéneo es el ancho de la intercara, sobre todo en el límite en que la gravedad se hace pequeña. Esta cantidad se ha definido como $W^2 \equiv S(0)$, y se ha encontrado que $W^2 \approx \frac{L_c^{(3-d)}}{\beta\gamma}$, ($d < 3$). Para $d = 3$, $W^2 = \ln(L_c)$ y para $d > 3$, W permanece finita, cuando $L_c \rightarrow \infty$. Sin duda el caso interesante es $d \leq 3$.

También se puede notar que en el caso $d = 3$ el ancho no está definido para $R = 0$. Sin embargo, el problema se resuelve al introducir un corte Λ el cual se identifica como la longitud de correlación del bulto ξ_b . Una de las dificultades del modelo usual de ondas capilares consiste en la introducción de esta cantidad arbitraria. Esto puede ser evitado ya que el modelo clásico de ondas capilares ignora los términos de orden superior de la función de correlación directa C , siendo que éstos pueden alterar las expresiones del ancho. Una idea tentativa entonces es pues tomar en cuenta los términos de orden superior de la función de correlación directa C .

Trabajando en esta dirección Romero-Rochín, Varea y Robledo [7] obtienen algunos resultados interesantes utilizando un modelo extendido de ondas capilares. Este modelo es deducido utilizando la teoría de funcionales de la densidad, a través del cambio en el gran potencial, debido a una fluctuación del tipo dada por la ec. (2.50) y manteniendo todos los términos del desarrollo del gran potencial en términos de dicha fluctuación, véase la ec. (2.61). Para ver esto de manera más simple, en la ec. (2.54) redefinimos lo siguiente

$$C(\vec{R}) \equiv \int \int dz dz' \frac{d\rho}{dz} \frac{d\rho}{dz'} C(z, z'; |\vec{R}|). \quad (2.83)$$

donde $R = |\vec{R}|$. En términos de esta función el cambio en el gran potencial puede expresarse como

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2L^{d-1}} \sum_Q \tilde{C}(Q) \tilde{\phi}(Q) \tilde{\phi}(-Q), \quad (2.84)$$

donde $Q = |\vec{Q}|$, $\tilde{C}(Q)$ y $\tilde{\phi}(Q)$ son las transformadas de Fourier de $C(\vec{R})$ y $\phi(\vec{R})$, respectivamente; L es el tamaño del sistema perpendicular a la dirección z . Esta expresión contiene todos los términos de la función de correlación.

El calificativo "extendido" para el modelo que se está usando aquí es claro al implicar que en la expresión (2.84) el desarrollo de $\tilde{C}(Q)$ puede llevarse a órdenes superiores a Q^2 . Sin embargo, esto puede ser apreciado más directamente recordando los resultados exactos mencionados en la sección 2.1. La finalidad de estos resultados es mostrar que los momentos de la función de correlación directa están relacionados con las propiedades interfaciales.

El primer caso es el que relaciona el gradiente del campo externo con la función de correlación directa y el gradiente del perfil de densidad (2.47), lo cual se puede escribir como

$$\nabla V_{ext}(\vec{r}) = kT \int d\vec{r}' C(\vec{r}, \vec{r}') \nabla \rho_0(\vec{r}'). \quad (2.85)$$

Recordamos aquí que $\rho_0 = \rho_0(z)$. Multiplicando la ec. (2.85) por $\frac{d\rho_0}{dz}$, integrando sobre z y usando la ec. (2.83), resulta la relación entre el momento cero de $C(\vec{R})$ y el campo externo; es decir,

$$\int d^{d-1} \vec{R} C(\vec{R}) = -\beta mg \int dz \frac{d\rho_0}{dz} = \beta \Delta \rho mg, \quad (2.86)$$

o bien

$$\tilde{C}(0) = \beta \Delta \rho mg, \quad (2.87)$$

donde $\Delta \rho = \rho_l - \rho_v$. La ec. (2.87), es un resultado exacto que el caso de una intercara plana en presencia de gravedad.

A lo largo de las mismas líneas, hallamos de la ec. (2.60) que la tensión superficial se puede escribir en términos del segundo momento de $C(\vec{R})$. En la notación que se está usando aquí, tenemos

$$\gamma = -\frac{kT}{2(d-1)} \int d^{d-1} \vec{R} |\vec{R}|^2 C(\vec{R}) = \frac{kT}{2} \left. \frac{\partial^2 C(Q)}{\partial Q^2} \right|_{Q=0} \quad (2.88)$$

La sustitución de (2.87) y (2.88) en la ec. (2.84) y despreciando los términos de orden superior en Q conducen al modelo clásico de ondas capilares.

El propósito del modelo extendido es utilizar el siguiente orden del desarrollo de $C(Q)$, o bien de más alto orden y analizar sus consecuencias. Los términos de más alto orden también tienen significado físico asociado. Para el caso del cuarto momento, se ha

demostrado [17] que está relacionado con la rigidez de flexión κ , que mide el cambio en la curvatura elástica de la energía libre de superficie. κ está dada por

$$\kappa = \frac{KT}{4!} \left. \frac{\partial^4 \tilde{C}(Q)}{\partial \tilde{Q}^4} \right|_{Q=0} \equiv kT \tilde{C}^{(4)}(0). \quad (2.89)$$

Otra cantidad que interviene aquí es la función de correlación densidad-densidad $H(\vec{r}, \vec{r}')$, definida en la ec. (2.35), pero que en términos de la fluctuación del perfil de densidad se puede escribir como

$$H(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}') \rangle, \quad (2.90)$$

la relación entre C y H , dada por (2.41) se mantiene.

El resultado (2.85) puede ser expresado de manera alternativa y conveniente utilizando la función H ; esto se puede ver en la ec. (2.48), que también se puede escribir como

$$\nabla \rho_0(\vec{r}) = -\beta \int d\vec{r}' H(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' V_{ext}(\vec{r}'), \quad (2.91)$$

con el campo gravitacional como potencial externo. Después de integrar sobre z resulta

$$\int d^{d-1} \vec{R} \int \int dz dz' H(z, z'; |\vec{R}|) = kT \frac{\Delta\rho}{mg}. \quad (2.92)$$

La ecs. (2.86) y (2.92) representan resultados exactos. Lo más relevante de la ec. (2.92) es que muestra explícitamente que, para un sistema infinito, la correlación se hace de largo alcance en el límite cuando $g \rightarrow 0$ y $\Delta\rho$ permanece constante o se anula más lentamente que g [4]. La función H también se ve afectada por la fluctuación de la densidad (2.50), y se escribe como

$$H(\vec{r}, \vec{r}') \approx \langle \phi(\vec{R} + \vec{R}') \phi(\vec{R}') \rangle \frac{d\rho_0}{dz} \frac{d\rho_0}{dz'}, \quad (2.93)$$

donde los promedios son calculados con el ensemble gran canónico. De la ec. (2.93) se define la función de correlación transversal $S(\vec{R})$

$$S(\vec{R}) \equiv \langle \phi(\vec{R} + \vec{R}') \phi(\vec{R}') \rangle. \quad (2.94)$$

De esta manera $S(\vec{R})$ captura el comportamiento transversal de H . Para obtener una expresión para $S(\vec{R})$, consideramos a $\Delta\Omega$, dado por la ec. (2.84), como el costo de la energía debido a la fluctuación $\phi(\vec{R})$ (o alternativamente, como un Hamiltoniano $(d-1)$ dimensional). De aquí, la función de partición resultante en este ensemble es

$$Z = \mathcal{N} \prod_Q \int d\phi(\vec{Q}) \exp\{-\beta \Delta\Omega[\tilde{\phi}(\vec{Q})]\}, \quad (2.95)$$

donde \mathcal{N} es un factor de normalización. Debido a la naturaleza cuadrática de $\Delta\Omega$ en $\tilde{\phi}(\vec{Q})$, el promedio de $|\tilde{\phi}(\vec{Q})|^2$ puede ser evaluado. El resultado es

$$\langle |\tilde{\phi}(\vec{Q})|^2 \rangle = \frac{L^{d-1}}{\tilde{c}(\vec{Q})}. \quad (2.96)$$

Por lo tanto, hallamos que la función de correlación transversal $S(\vec{R})$ está dada por la transformada de Fourier del inverso de la función de correlación \mathcal{C} . Para un sistema de tamaño infinito la expresión correspondiente es

$$S(\vec{R}) = \frac{1}{L^{d-1}} \int d^{d-1}Q \frac{\exp(-i\vec{Q}\cdot\vec{R})}{\tilde{c}(\vec{Q})} \quad (2.97)$$

donde la integral se evalúa en los límites Q_{min} y Q_{max} .

De la ec. (2.97), se observa que se satisface la relación

$$\tilde{S}(Q)\tilde{c}(Q) = 1, \quad (2.98)$$

que es exacta para $Q = 0$, vea (2.92); es decir, S y \mathcal{C} son funciones inversas en el espacio \vec{R} . Los resultados dados por las ecs. (2.86) y (2.92) han sido deducidos para el modelo de ondas capilares por distintos autores y por diferentes métodos [6, 3]; el primer reporte se debe a Wertheim [4]. En este caso el tratamiento se enfoca en relacionar el costo de energía necesario para distorsionar la superficie a la función de correlación directa del fluido en equilibrio.

Como pudimos ver en la subsección anterior, la fluctuación de la altura, la raíz cuadrática media, $S(\vec{R} = 0)$, proporciona una medida del ensanchamiento o distorsión del perfil $\rho_0(z)$. Usamos la misma notación

$$W^2 \equiv S(\vec{R} = 0) = \langle \phi(\vec{R})\phi(\vec{R}) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{d-1}} \int d^{d-1}Q \frac{1}{\mathcal{C}(\vec{Q})}. \quad (2.99)$$

Los límites asintóticos solo pueden ser calculados después de que la integral ha sido hecha, en el límite termodinámico y para g tendiendo a cero pero estrictamente distinta de cero. Como se supone g finita, es posible un desarrollo de Taylor de $\mathcal{C}(Q)$ alrededor de $Q = 0$; se puede comprobar [7] que es

$$\mathcal{C}(Q) = \sum_{n=0}^{\infty} M_{2n} Q^{2n}. \quad (2.100)$$

Los coeficientes de potencias impares de Q desaparecen debido a la simetría rotacional y traslacional en el plano $z = 0$ de $\mathcal{C}(\vec{R})$, en tanto que los coeficientes M_{2n} son los momentos pares de $\mathcal{C}(\vec{R})$. Los tres primeros están dados por $M_0 = \beta\Delta pmg$, $M_2 = \beta\gamma$ y $M_4 = \beta\kappa$. Como hemos podido ver antes, estas propiedades interfaciales pueden ser deducidas y tienen

expresiones explícitas que dependen directamente de la función de correlación de dos puntos. Esto permite poder escribir el gran potencial como

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2L^{d-1}} \sum_{\vec{Q}} (\Delta\rho mg + \gamma Q^2 + \kappa_b Q^4) \phi(Q) \phi(-Q) + \dots \quad (2.101)$$

Se observa que el modelo usual de ondas capilares [3] puede ser obtenido al cortar a segundo orden en los momentos. Los autores de la Ref.[7] proponen añadir el cuarto momento de la función de correlación $\mathcal{C}(\vec{R})$, esperando eliminar de esta manera la divergencia logarítmica. Este término cuártico, como ya discutimos en la sección anterior, puede ser identificado como el módulo interfacial de rigidez de flexión [17]. El resultado que se obtiene para $S(\vec{R})$ tiene la forma

$$S(\vec{R}) = \frac{L_c^{3-d}}{\beta\gamma} \frac{1}{(2\pi)^{d-1}} \int d^{d-1}q \frac{\exp[-i\vec{q}\cdot(\frac{\vec{R}}{L_c})]}{1 + q^2 + a^2 q^4 + b^4 q^6 + \dots} \quad (2.102)$$

donde se usó el cambio de variable $\vec{q} \equiv \vec{Q}L_c$.

Las constantes adimensionales a , b , etc. en la ec. (2.102) están dadas por

$$a^2 \equiv \frac{\bar{a}^2}{L_c^2} \equiv \frac{M_4}{\beta\gamma L_c^2} = \frac{\kappa}{\gamma L_c^2} \quad (2.103)$$

$$b^4 \equiv \frac{\bar{a}^4}{L_c^4} \equiv \frac{M_6}{\beta\gamma L_c^4} \quad (2.104)$$

Observamos que por cortar a segundo orden se obtienen los resultados para el ancho W del modelo clásico de ondas capilares. Sin embargo, tomando en cuenta el siguiente término del desarrollo, es decir el término del cuarto momento de la función de correlación directa, se obtienen resultados interesantes. Teniendo en cuenta que el caso donde se presenta la dificultad es en $d = 3$, el propósito de considerar el siguiente término es para eliminar la divergencia logarítmica en el ancho de la intercara. Por lo tanto, realizando la integral con el término cuártico (2.102), se obtiene

$$S(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi)\beta\gamma(1-4a)^{\frac{1}{2}}} [K_0(a_2 \frac{R}{L_c}) - K_0(a_1 \frac{R}{L_c})], \quad (2.105)$$

donde las cantidades adimensionales a_1 y a_2 están dadas por

$$a_{1,2}^2 = \frac{1}{2a^2} [1 \pm (1-4a)^{\frac{1}{2}}], \quad (2.106)$$

con $a_1 \gg a_2$. Para grandes valores de R se tiene nuevamente (como con el modelo clásico) un decaimiento exponencial; pero para $R = 0$, se obtiene

$$W^2 \approx \frac{1}{(2\pi)\beta\gamma} \ln\left(\frac{L_c}{\bar{a}}\right), \quad (2.107)$$

que es un resultado muy similar al obtenido con el modelo clásico de ondas capilares [3], siendo la diferencia que en el presente caso el ancho depende del cuarto momento de la función de correlación de dos puntos y no de un parámetro arbitrario.

Romero-Rochín et. al. [7] observan que cuando $L_c \rightarrow \infty$, la ec.(2.107) predice una divergencia logarítmica del ancho, si γ y κ permanecen constantes o al menos esta última diverge más lentamente que L_c^2 . Sin embargo, desde el punto de vista del modelo de ondas capilares esto no es obvio ya que γ y κ , después de todo, son momentos de $\mathcal{C}(\vec{R})$, una cantidad que en general depende de g . Bajo este argumento Romero-Rochín et. al. [7] proponen una hipótesis de escalamiento para $\mathcal{C}(Q)$ en el límite $g \rightarrow 0^+$. Como consecuencia de esa hipótesis de escalamiento resulta que γ es constante y κ se escala como

$$\kappa \sim L_c^2, \quad (2.108)$$

obteniendo con esto que W no diverge tan rápido en el límite cuando g tiende a cero. Los resultados para los casos $d < 3$ y $d > 3$, en general están de acuerdo con el modelo clásico, y no hay dificultad en el límite de gravedad tendiendo a cero; por ejemplo, cortando la serie en $S(\vec{R})$ a cuarto orden, en $d = 4$ resulta

$$W^2 \approx \frac{kT}{4\pi\gamma\bar{a}}. \quad (2.109)$$

Se espera que en general para $d > 3$ el comportamiento no sea divergente.

Entonces, del modelo de ondas capilares extendido resultan dos aspectos interesantes. El primero es que, como consecuencia de considerar el cuarto momento de la función de correlación, se obtiene una expresión para el ancho que depende directamente de la rigidez de flexión; y por otro lado, se encuentra que esta rigidez se escala proporcional al cuadrado de la longitud capilar clásica. Si bien el modelo extendido no es capaz de eliminar esta divergencia logarítmica, sí resulta como consecuencia del escalamiento propuesto que esta divergencia puede ser más lenta, además de mostrar la importancia de los momentos superiores en la cercanía de $g \rightarrow 0$. El argumento para una hipótesis de escalamiento está basado en el comportamiento no analítico de la función de correlación, y lo que se está sugiriendo con este escalamiento es que las propiedades interfaciales no tienen por qué ser simples parámetros constantes. Esto debiera ser comprobado con herramientas más formales como el grupo de renormalización. Queda claro entonces que la física del comportamiento del ancho de la intercara sólo puede ser proporcionada por un esquema que incorpore de manera correcta las fluctuaciones del sistema. Está probado que el modelo de ondas capilares es apropiado para esta situación en tanto que un esquema de tipo van der Waals, que propone una intercara intrínseca suave con un ancho definido, es incapaz de aportar o decir algo acerca de lo que está sucediendo con el ancho de la intercara en una situación donde la gravedad g tiende a cero. La discusión y análisis más detallados de estos aspectos, es el tema principal del Capítulo 3 de esta tesis.

2.4 Fluidos Inhomogéneos; Ruta del Equilibrio

Como se ha comentado ya en la sección anterior, para el estudio de la intercara hay en general dos esquemas de aproximación; el de las fluctuaciones y el del equilibrio (van der Waals). En esta sección nos vamos a referir al segundo esquema, ya que es la base del análisis que se presenta en el Capítulo 4. Dentro de este esquema de aproximación surgen dos puntos de vista. El primero, y más primitivo, considera la aproximación de van der Waals tal cual o con ligeras modificaciones. El segundo, al igual que en la sección anterior, utiliza para su análisis la teoría de funcionales de la densidad pero en este caso se enfoca hacia el tensor de esfuerzos del fluido. Primero vamos a comentar brevemente sobre la aproximación de van der Waals y en el resto de la discusión nos ocuparemos del segundo punto de vista. La presentación de esta sección también permite distinguir claramente la diferencia entre el punto de vista fenomenológico y el punto de vista microscópico.

2.4.1 Aproximación de Van der Waals

Una manera de aproximarse a la descripción de la intercara que separa dos fases fluidas en equilibrio termodinámico, por ejemplo líquido-vapor en coexistencia, sigue de la idea formulada originalmente por van der Waals [15]. En esta aproximación la existencia de la intercara es una propiedad intrínseca de un fluido inhomogéneo en coexistencia líquido-vapor. En particular, en esta aproximación la existencia de una intercara no necesita de campos externos como la gravedad, ni del tamaño finito del sistema o de algún otro agente externo con el cual interactúe la intercara, sino de las condiciones de frontera, que en cierta manera representan el efecto de un campo externo, pero no lo hace de manera explícita. De acuerdo con esta aproximación, al perfil de densidad presente en un sistema inhomogéneo que representa una intercara, se le llama perfil de densidad intrínseco $\rho_0(z)$ [19].

En este espacio únicamente vamos a mencionar algunas características del modelo original de van der Waals para una intercara plana que separa las dos fases de bulto, líquido y vapor. En el Capítulo 4 presentaremos una generalización de dicho modelo que permite tratar intercaras de geometría arbitraria, pero que continúa siendo de campo medio.

Entonces, para tratar la intercara plana se define $f(z)$, como una función continua que representa la densidad de energía libre local, de un sistema de un sólo componente. Sea $F(z)$ el exceso de densidad de energía libre; este exceso es debido a la inhomogeneidad en la región que representa a la intercara; esto es

$$F(z) = f(z) - f_{l,v} \quad (2.110)$$

donde la superficie interfacial separa dos regiones, la del líquido (l), con densidad ρ_l y densidad de energía libre f_l , para esta fase del bulto. La otra región es la del vapor (v), con densidad ρ_v y densidad de energía libre f_v .

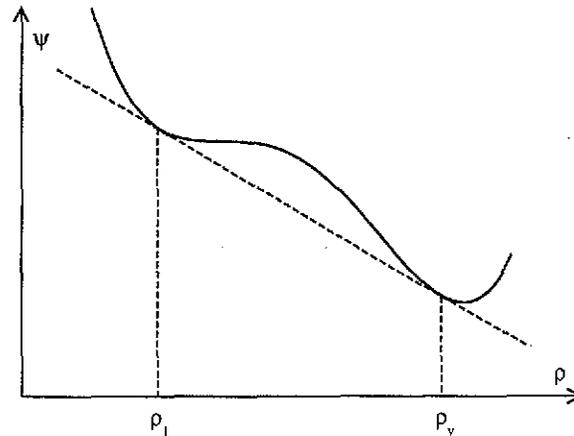


Figura 2.1: Densidad de energía libre de van der Waals. Se indican las densidades de coexistencia líquido y vapor, ρ_l y ρ_v

Se elige la superficie divisora de tal manera que la superficie o exceso de energía libre de Helmholtz es la tensión superficial γ [31]. Así, de la definición de $F(z)$, en la ec (2.110), se tiene

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} F(z) dz. \quad (2.111)$$

Para un fluido homogéneo, podemos considerar la densidad de energía libre $f(\rho, T)$ como una cantidad en la aproximación de campo medio. En la figura 2.1 se muestra $f(\rho, T)$ como función de la densidad ρ , para una temperatura fija, en la región de coexistencia [31]. Permitiendo que la densidad varíe espacialmente, $\rho = \rho(z)$, podemos identificar la densidad de energía libre local como $f(z) = f(\rho(z), T)$

De la construcción de la tangente común resultan las densidades de bulto ρ_l, ρ_v del sistema en coexistencia. Ahora conviene definir la función $-W(\rho)$, como la distancia de la curva $f(\rho, T)$ sobre su doble tangente. La figura 2.2 muestra el negativo de esta función $W(\rho)$, que presenta dos maximos iguales ρ_l y ρ_v , cuando $W = 0$, y en cualquier otro punto de la gráfica $W < 0$.

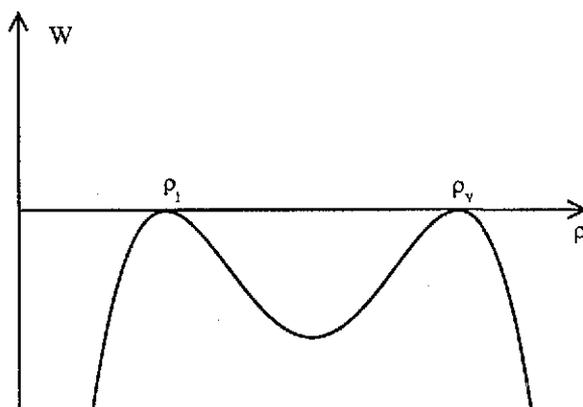


Figura 2.2: W como función de ρ . En los puntos ρ_l y ρ_v , W es la presión de coexistencia.

De aquí se puede demostrar [31] que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \{f[\rho, T] - f_{l,v}\} dz = - \int_{-\infty}^{\infty} W[\rho(z)] dz, \quad (2.112)$$

donde la integral del lado derecho es independiente de la elección de la superficie divisora. Identificando la densidad de energía libre $f(z)$ con $f[\rho(z), T]$, es equivalente a identificar el exceso de densidad de energía libre $F(z)$ con $-W[\rho(z)]$, en el sentido de que están bajo la misma integral.

van der Waals corrigió el exceso de densidad de energía libre aumentando términos que son grandes cuando el gradiente de densidad es grande. Esta teoría en su versión más simple toma la forma

$$F(z) = -W[\rho(z)] + \frac{1}{2} A \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2, \quad (2.113)$$

donde A es un coeficiente independiente de $\frac{d\rho(z)}{dz}$ y de cualquier derivada más alta.

La diferencia entre la ec. (2.110) y la ec. (2.113), es que la última considera que F es un exceso de densidad de energía libre de Helmholtz, cuya integral por unidad de área es la tensión superficial; mientras $-W$, el cual también tiene dimensiones de una densidad de energía libre, es el negativo de un exceso de presión [31]. Para ver que $-W$ es el negativo de un exceso de presión, recordamos su definición como la altura de la isoterma $f(\rho, T)$ sobre su tangente doble. De aquí se deduce que

$$-W(\rho) = p - \mu\rho + f(\rho, T) \quad (2.114)$$

donde μ es el potencial químico de equilibrio (la pendiente de la doble tangente) y p es la presión de equilibrio. Estos valores corresponden al interior de las fases del bulto cuando la intercara es plana. De esta manera $-W[\rho(z)]$ es el negativo del exceso de presión formal $\mu\rho - f(\rho, t)$, que es una función analítica de ρ , sobre la presión de equilibrio. Cuando añadimos el término $\frac{1}{2}A\frac{d\rho(z)}{dz}^2$, de acuerdo con la ec. (2.113), llega a ser el exceso de presión negativo $F(z)$, el cual cuando se integra como en (2.111) resulta la tensión superficial.

La ec. (2.113) puede ser vista como el primer término de una expansión en potencias del gradiente $\frac{d\rho(z)}{dz}$ o derivadas más altas. Si F es analítica en el gradiente, entonces su necesaria invarianza a la elección de z positiva exige que únicamente existan potencias pares, y si el gradiente es supuesto pequeño, entonces el desarrollo puede ser truncado en el término de más bajo orden, $\left(\frac{d\rho(z)}{dz}\right)^2$. Un término en F proporcional a $\frac{d^2\rho(z)}{dz^2}$, podría conducir al mismo exceso de energía libre integrado como un término proporcional a $\left(\frac{d\rho(z)}{dz}\right)^2$ con un coeficiente apropiado $A(\rho)$, esto puede ser checado integrando por partes. De esta manera si A depende de ρ , de manera conveniente, la ec. (2.113), podría no ser más general por incluir términos con segundas derivadas.

El exceso de densidad de energía libre F en la ec. (2.113), no puede contener un solo término, independientemente de cual se trate, es decir que no puede ser únicamente $-W[\rho(z)]$ o $\left(\frac{1}{2}m\frac{d\rho(z)}{dz}^2\right)$, ya que en ambos casos implica que la tensión superficial se debe anular [31]. La ec. (2.113) con ambos términos da lugar a la densidad ρ que minimiza F , y corresponde a una intercara de espesor finito y de tensión superficial distinta de cero.

Para propósitos prácticos, A en (2.113) se ha considerado independiente de ρ . La ecuación de Euler-Lagrange para $\rho(z)$ que minimiza F es

$$A\frac{d^2\rho}{dz^2} = -\frac{dW(\rho)}{d\rho} \quad (2.115)$$

La ec. (2.115) puede ser resuelta sujeta a las condiciones de frontera $\rho = \rho_v$ en $z = +\infty$ y $\rho = \rho_l$ en $z = -\infty$. El origen de z es arbitrario. Puede ser elegido de manera que localice la superficie divisora. La ec. (2.115) se puede integrar y resulta

$$\frac{1}{2}A\rho'(z)^2 + W(\rho) = 0. \quad (2.116)$$

El perfil $\rho(z)$, en forma de la función inversa $z(\rho)$, se obtiene de manera directa de la ec. (2.116):

$$z = \pm \int d\rho \left[-\frac{2W(\rho)}{A} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.117)$$

De la teoría primitiva dada por la ec. (2.113), se puede tener una expresión más general para el perfil, por considerar en la ec. (2.113) que A no es independiente de ρ ;

en este caso la ec. (2.115) es más general,

$$A \frac{d^2 \rho}{dz^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{dA}{dz} \right) \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 = - \frac{dW(\rho)}{d\rho} \quad (2.118)$$

ilustrando que aún a nivel de la teoría primitiva el perfil puede ser más complicado. Se pueden llevar a cabo otras generalizaciones [19], pero nuestro objetivo en esta subsección es mostrar el procedimiento que conduce a la aproximación de van der Waals dada por la ec. (2.113). Por lo tanto omitimos comentar más acerca de estas generalizaciones.

De las ecs. (2.111), (2.113) y (2.116), se sigue que la tensión superficial, en esta teoría primitiva de van der Waals, con A en general dependiente de ρ , puede ser calculada mediante cualesquiera de las siguientes formas

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{-\infty}^{\infty} A[\rho(z)] \frac{d\rho(z)^2}{dz} dz = -2 \int_{-\infty}^{\infty} W[\rho(z)] dz = \\ &= \int_{\rho_l}^{\rho_v} [-2A(\rho)W(\rho)]^{\frac{1}{2}} d\rho. \end{aligned} \quad (2.119)$$

El punto principal de este trabajo es que van der Waals estaba interesado en describir un fluido inhomogéneo. Para esto era necesario disponer de una energía libre que capturara información de la región inhomogénea. Cualquier versión (2.113) o (2.115) es la aproximación más simple que describe la intercara plana de un fluido líquido-vapor en coexistencia. De la misma manera cualquier versión de las antes mencionadas puede ser utilizada para extraer las propiedades interfaciales, como se ha visto en el caso anterior con la tensión superficial.

Finalmente conviene considerar el origen de la ecuación de estado de van der Waals en estas líneas. La teoría de van der Waals puede ser vista como un ejemplo de aproximación de campo medio efectivo a una transición de fase. Este modelo puede de alguna manera ser justificado con los elementos de la teoría de ensemble de la física estadística. La suposición principal es que cada molécula en el gas siente un potencial efectivo de interacción media debido a todas las otras moléculas del gas; el potencial se puede escribir como

$$U(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty, & \text{para } r < r_0 \\ u < 0 & \text{de otra manera.} \end{array} \right\} \quad (2.120)$$

Esto supone que cada molécula tiene una coraza dura de radio r_0 , donde el potencial es infinitamente repulsivo, y es débilmente atractivo ($u < 0$) fuera de este núcleo. Para $r > r_0$ debiera tener cierta dependencia con la distancia r al centro de la molécula, pero por simplicidad se puede considerar que es el promedio obtenido a través del espacio ocupado por el gas. En consecuencia $U(r)$ depende de la densidad de moléculas dentro del volumen ocupado por el gas. La presión está dada por

$$P \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left[\frac{\partial (\ln Z)}{\partial V} \right]. \quad (2.121)$$

La función de partición Z para el gas puede ser vista como el producto de N funciones de partición de una sola partícula, dada por,

$$Z_1 \propto \int d\vec{p} \int d\vec{r} \exp[-\beta(\frac{p^2}{2m} + U(r))] \quad (2.122)$$

donde evitamos el factor de proporcionalidad. La integral se lleva a cabo en el espacio de momentos \vec{p} y coordenadas \vec{r} . La integral sobre los momentos \vec{p} se puede realizar con facilidad y da un factor que es independiente del volumen V ; por lo tanto, este valor no contribuye a la presión P . Por otro lado la integral sobre el espacio de coordenadas \vec{r} , puede ser escrita como

$$V_{excl} \exp(-\infty) + (V - V_{excl}) \exp(-\beta u) = (V - V_{excl}) \exp(-\beta u) \quad (2.123)$$

donde V_{excl} es el volumen excluido, correspondiendo a la coraza dura de todas las moléculas en el gas. Puesto que $Z = Z_1^N$, entonces la presión es

$$P = NkT \frac{\partial}{\partial V} [\ln(V - V_{excl}) - \beta u]. \quad (2.124)$$

Ahora podemos suponer V_{excl} es proporcional al número total de moléculas en el gas y que u , que corresponde a un potencial de interacción atractivo, es proporcional a la densidad de moléculas en el gas. De aquí

$$V_{excl} \propto N, \text{ es decir, } V_{ex} = \left(\frac{b}{N_A}\right)N, \quad (2.125)$$

mientras que

$$u \propto \left(-\frac{N}{V}\right), \text{ es decir, } u = -\left(\frac{a}{N_A^2}\right)\left(\frac{N}{V}\right); \quad (2.126)$$

con a y b constantes. N_A es el número de Avogadro. Sustituyendo las ecs. (2.125) y (2.126) en la ec. (2.124), se obtiene

$$P = NkT \left[\frac{1}{V - \left(\frac{N}{N_A}\right)b} - \beta \frac{a\left(\frac{N}{N_A}\right)^2}{NV^2} \right] \quad (2.127)$$

y para un mol de gas, es decir $\frac{N}{N_A} = 1$, se llega a

$$\left(p + \frac{\tilde{a}}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (2.128)$$

Esta es la ecuación de estado de van der Waals, en la cual $\tilde{a} = \frac{a}{N_A}$ y v es el volumen molar. La ec. (2.113) conduce a esta misma ecuación de estado.

Conviene remarcar aquí que la energía libre de van der Waals, ec. (2.113), es independiente de los campos externos. También, el ancho de la intercara es fijado por el mismo modelo; este ancho es estable en todas las situaciones de campo externo a las que se pudiera someter el sistema. La forma del perfil que se obtiene al resolver la ec. (2.115) es invariante ante rotaciones aún en la presencia de campos externos. Esto debido a que mediante condiciones de frontera se le impone al sistema los valores que debe tomar. En la práctica esto se consigue mediante campos externos, pero que en este caso quedan excluidos de esta teoría.

Se ha procurado escribir el procedimiento que conduce a la teoría de van der Waals lo más cercano posible a la idea original, debido a que el punto de vista moderno considera ligeras modificaciones o extensiones a esta teoría, que en ocasiones resultan confusas, sobre todo cuando no se conoce el modelo original. Estas modificaciones o extensiones pueden darse de dos maneras. La primera es modificando la energía libre, agregando términos de laplaciano cuadrado [17]. La otra puede darse en cuanto al procedimiento de cálculo, por ejemplo introducir un procedimiento para tomar en cuenta las distintas configuraciones de la intercara [21]. Sin embargo, lo que queremos enfatizar es que cuando la existencia de la intercara es independiente del campo externo, y a su vez el ancho de la intercara queda determinado, el modelo es de van der Waals.

2.4.2 Tensor de Esfuerzos

En la subsección anterior pudimos notar el procedimiento fenomenológico mediante el cual se propone la teoría de van der Waals. Sin embargo, los resultados que se obtienen de este modelo pueden ser justificados siguiendo el formalismo de funcionales de la densidad. Los funcionales de la densidad permiten construir una estructura para el cálculo de las propiedades interfaciales, a través del conocimiento del tensor de esfuerzos del fluido. A diferencia del caso anterior, este procedimiento se construye de manera rigurosa y apegado a primeros principios, y enfatizaremos que el tensor de esfuerzos obtenido es válido para cualquier funcional de energía libre del fluido. Sin embargo, para su aplicación a casos específicos, recurriremos al modelo más general de van der Waals, y lo más relevante, que veremos en el Capítulo 4, es que nos permitirá calcular las propiedades interfaciales de la intercara líquido-vapor para cualquier tipo de geometría que presente la intercara, sean planas o curvas.

Para llevar a cabo la descripción de la intercara desde este punto de vista, es necesario tomar en cuenta la ecuación fundamental de los fluidos inhomogéneos ec. (2.20), que además es garantizada por el segundo teorema de HK. La ec. (2.20) se obtiene al minimizar el gran potencial $\Delta\Omega[\rho]$, por lo tanto contiene información sobre las propiedades del equilibrio. Sabemos que la solución de la ec. (2.20) contiene toda la información que necesitamos sobre el perfil; sin embargo, la solución de esta ecuación no es posible hallarla de manera exacta, aún en los casos en los que conociéramos de manera exacta la energía

libre. Suponemos ahora que $\rho_0 = \rho_0(\vec{r})$, proporcionada por la ecuación de Euler-Lagrange (EL) ec. (2.20), sea un perfil tipo líquido-vapor; es decir, un perfil que cambia abruptamente de uno de sus valores del bulto ρ_l a otro ρ_v . La región que los separa es lo que se llama el ancho del perfil. Nótese que la geometría no tiene por qué ser plana. Como ya discutimos en la Sección 2.2, a cada perfil le corresponde un potencial externo dado, $V_{ext}(\vec{r})$.

Como ya se mencionó anteriormente, un resultado de la teoría de funcionales de la densidad [25, 27] es que $\rho_0(z)$ resulta de la condición de equilibrio, que además, es el valor de expectación de equilibrio del operador de densidad

$$\rho_0(\vec{r}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle. \quad (2.129)$$

El perfil depende en general de la temperatura T , el potencial químico μ , el campo externo $V_{ext}(\vec{r})$ y del potencial intermolecular. Recordemos que las condiciones que definen el equilibrio termodinámico completo son: El equilibrio térmico, que es equivalente a pedir que la temperatura sea la misma en todos los puntos del sistema; equilibrio químico, es equivalente a pedir que el potencial químico μ , sea el mismo en cualquier punto para una especie del fluido; y el equilibrio mecánico. Esta última condición, para un sistema homogéneo, es equivalente a pedir que la presión sea la misma en cualquier punto del fluido. Sin embargo, para un fluido inhomogéneo la condición de equilibrio mecánico se transforma en la ecuación de balance de fuerzas [1]

$$\nabla \cdot \tilde{\sigma} = -\vec{f}_{ext} \quad (2.130)$$

donde $\tilde{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos y \vec{f}_{ext} es la fuerza externa por unidad de volumen. Romero-Rochín et.al. [1] observan que la ec. (2.20) puede ser modificada en la condición de equilibrio mecánico al multiplicarla por $\nabla \rho_0(\vec{r})$, esto es

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} |_{\rho_0} \nabla \rho_0(\vec{r}) - \nabla \{[\mu - V_{ext}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r})\} = \rho_0(\vec{r}) \nabla V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.131)$$

El lado derecho de esta expresión es el negativo de la fuerza externa por unidad de volumen actuando sobre el sistema y, por lo tanto, el lado izquierdo se identifica como la divergencia del tensor de esfuerzos en el estado de equilibrio. La ec. (2.131) se puede escribir como

$$\nabla \cdot \tilde{\sigma} = \rho_0(\vec{r}) \nabla V_{ext}(\vec{r}), \quad (2.132)$$

que es la expresión bien conocida [31]. Este tensor de esfuerzos no es único, siempre se le puede sumar un tensor simétrico a $\tilde{\sigma}$ cuya divergencia se anule. Conociendo el tensor de esfuerzos, este se puede separar en dos partes;

$$\tilde{\sigma}(\vec{r}) = \tilde{\sigma}_0(\vec{r}) + \tilde{\sigma}_{inh}(\vec{r}), \quad (2.133)$$

donde

$$\tilde{\sigma}_0 = [f(\vec{r}, [\rho_0]) - (\mu - V_{ext}(\vec{r}))\rho_0] \tilde{I} \quad (2.134)$$

con \tilde{I} el tensor unitario.

Con la identificación anterior se puede mostrar, usando la ec. (2.131), que el tensor $\tilde{\sigma}_{inh}$ satisface la relación

$$\nabla \cdot \tilde{\sigma}_{inh}(\vec{r}) = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} |_{\rho_0} \nabla \rho_0(\vec{r}) - \nabla f(\vec{r}, [\rho_0]). \quad (2.135)$$

Esta separación es motivada por el hecho que $\sigma_{inh}(\vec{r})$ surge de la parte no local de $F[\rho(\vec{r})]$ y se anula en el estado homogéneo del fluido; cualquier término local en la densidad, tal como el gas ideal, no puede contribuir a $\tilde{\sigma}_{inh}$. Si el sistema se encuentra en su estado homogéneo donde $\nabla \rho_0(\vec{r}) = 0$, el tensor $\sigma_{inh}(\vec{r})$ también se anula. En tales regiones, y en un estado homogéneo en general, podemos ver que $\tilde{\sigma}_0$ es constante e igual a (menos) la presión hidrostática.

Un resultado que sigue de la separación del tensor de esfuerzos, es que la integral sobre todo el volumen de la componente normal del tensor de esfuerzos a la superficie interfacial, da como resultado el gran potencial [1],

$$\Omega = \int dr \sigma^N(\vec{r}) - \int dr \sigma_{inh}^N(\vec{r}). \quad (2.136)$$

Este es un resultado muy importante para el estudio de los fluidos inhomogéneos. Además, si uno observa el gran potencial como una cantidad extensiva, se esperaría un resultado con esta forma. Esta estructura tiene además la ventaja de ser muy práctica para propósitos de cálculo. Las cantidades interfaciales emergen de manera directa, como se verá más adelante, del segundo término de la ec. (2.136). De aquí podemos ver que todo el trabajo consiste en calcular la componente normal del tensor de esfuerzos. Esto indica que podríamos tener una receta para el cálculo de las propiedades interfaciales si conocemos una expresión adecuada del tensor de esfuerzos.

Con esta finalidad se han construido diversas expresiones del tensor de esfuerzos [1, 17, 32, 33]. Sin embargo, todas estas expresiones son aproximadas, por considerar expresiones específicas tipo campo medio de la densidad de energía libre. En un trabajo notable, V. Romero-Rochín y J. Percus [2, 18] consiguieron obtener la expresión más general del tensor de esfuerzos que además es exacta y simétrica. El resultado es

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = & - \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \frac{\delta f(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'; \rho_0)}{\delta \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}')} r'_\alpha \nabla_\beta \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ & - \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \frac{\delta f(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'; \rho_0)}{\delta \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}')} r'_\beta \\ & [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}')]. \end{aligned} \quad (2.137)$$

Podemos ver que es simétrica por intercambiar los índices α y β . Pero además la energía libre no está referida a un modelo en particular, por lo que es válida para cualquier energía libre. El parámetro λ en esta ecuación indica que el tensor de esfuerzos no es único, y refleja la libertad de norma que tenemos en la condición de equilibrio mecánico ec. (2.130) Para analizar la parte más técnica de este trabajo se puede consultar la Ref. [18], en tanto que para la discusión física se puede consultar a la Ref.[2].

La belleza y elegancia de este resultado pueden ser apreciados en el Capítulo IV en el que se utiliza para el cálculo de las propiedades interfaciales. Mostraremos que el uso de esta poderosa herramienta, para una energía libre de tipo van der Waals, lleva a obtener expresiones exactas y sencillas del gran potencial para las geometrías planas, esféricas y cilíndricas de la intercara líquido-vapor.

Capítulo 3

Renormalización de la intercara líquido-vapor en el límite de gravedad tendiendo a cero

3.1 Introducción

El modelo de ondas capilares de la intercara líquido-vapor es uno de los más atractivos e interesantes resultados teóricos [3, 6] en el estudio de la mecánica estadística de los fluidos inhomogéneos [27, 31, 34]. Este fué formulado originalmente en una manera fenomenológica por Buff, Lovett y Stillinger [3] para describir fluctuaciones de ondas capilares de una intercara plana intrínseca entre dos fases fluidas. El modelo describe la competencia entre la gravedad y la tensión superficial de la intercara y ha probado ser extremadamente útil en el entendimiento de la estructura de intercara fluidas así como también en medidas de la tensión superficial de líquidos. Una muy significativa predicción del modelo es que las fluctuaciones térmicas interfaciales ensanchan la intercara y en el límite en que la gravedad desaparece, el ancho diverge logarítmicamente (para un sistema en el límite termodinámico) [3, 6]. Recordemos que el modelo de ondas capilares considera únicamente la gravedad y la tensión superficial como las fuerzas restauradoras para las distorsiones térmicas interfaciales. Este modelo predice un ancho divergente W para $d \leq 3$, en tanto que W permanece finito para $d > 3$ ec. (2.82); la divergencia logarítmica se presenta precisamente para $d = 3$ ec. (2.81).

Sin embargo, puede ser mostrado que este ensanchamiento es el resultado del hecho de que la longitud de correlación transversal de las fluctuaciones de la densidad, diverge conforme la gravedad se hace más pequeña [6, 35]. De esta manera una analogía con los fenómenos críticos puede ser usada, con la gravedad jugando el papel de la distancia al punto crítico [5]. Esta rugosidad del ancho interfacial ha sido claramente demostrada en

muchos modelos similares y en cálculos numéricos de sistemas tipo Ising [36].

Concentrándose en una intercara fluida y usando teoría de funcionales de la densidad para fluidos inhomogéneos Romero-Rochín, Varea y Robledo [7] han mostrado que este modelo puede ser deducido de una expresión general para el costo del gran potencial debido a una fluctuación arbitraria de la superficie divisora de Gibbs, como vimos en el capítulo anterior. Limitándose a términos cuadráticos en las fluctuaciones de la superficie, se puede obtener una expresión para el costo de la energía que se asemeja cercanamente al modelo de ondas capilares pero que además incluye términos de orden superior ausentes en el modelo fenomenológico. Tal deducción usa el hecho de resultados rigurosos exactos, a saber, las relaciones entre las funciones de correlación directa y el gradiente de los campos externos (2.47) y (2.48), deducidas por Lovett, Mou, Buff [11] y Wertheim [4] (LMBW) y de la expresión de la tensión superficial en términos del segundo momento transversal de la función de correlación directa (2.60) encontrada por Yvon [37], Triezenberg y Zwanzig [29] (YTZ), véase la ec. (2.60) del Cap. II. Los términos de orden superior del modelo extendido son expresados en términos de derivadas de orden superior de la desviación de la superficie intrínseca y éstos ciertamente tienen significado físico [38]. El más notorio es el costo de energía de flexión de la superficie [16]. Este término es proporcional al coeficiente de rigidez de flexión veces la curvatura de la superficie; puede mostrarse que dicho coeficiente es proporcional al cuarto momento transversal de la función de correlación directa (RRVR) [17, 7], como se vió en el capítulo anterior, ec.(2.62).

Ya que la física que acompaña a las fluctuaciones de largo alcance de la superficie indica que un comportamiento de tipo crítico está presente, Weeks [5] propuso una hipótesis de escalamiento de la función de correlación correspondiente, en términos de la longitud capilar clásica $L_c^2 = \frac{\gamma}{\Delta\rho mg}$; aquí γ es la tensión superficial (constante), $\Delta\rho = \rho_l - \rho_v$ es la diferencia en la densidad del líquido y el vapor, m es la masa de las partículas del fluido y g es la aceleración gravitacional. Esta hipótesis es ciertamente obedecida por el modelo original de ondas capilares e indica que la longitud de correlación del sistema es la longitud capilar.

En este punto conviene señalar la diferencia entre los conceptos de intercara de un fluido simple, de un surfactante y de una membrana. En el primer caso, la intercara está compuesta de los mismos átomos que forman las fases del bulto, y en el caso particular de un fluido simple de un solo componente, la intercara plana existe únicamente en presencia de un campo externo. En ausencia de éste no existe la intercara plana y el sistema es de una sola fase. Por otro lado, en el caso de un surfactante la intercara existió en ausencia de campo externo pues en este caso el surfactante da la estructura de la intercara. La presencia de campo externo no es necesaria para su existencia. Para el caso de una membrana, la intercara está formada por átomos que no son necesariamente de los elementos del bulto y la estructura es compleja y existe en todo momento con o sin el campo externo. Es importante tener en cuenta esto antes de abordar el estudio de la intercara, ya que de otra manera se puede caer en confusiones, como tendremos la oportunidad de ver en la sección

de discusión de resultados, más adelante en este capítulo.

En este trabajo, introducimos un punto de vista diferente en las relaciones, entre resultados exactos referentes a la intercara obtenidos de la teoría de funcionales de la densidad, y el comportamiento crítico de la intercara conforme la gravedad es despreciable. La idea es que en lugar de usar la teoría de funcionales de la densidad para construir un modelo de ondas capilares, exigimos que estos resultados exactos sean obedecidos por cualquier teoría fenomenológica con o sin fluctuaciones de la superficie. Este método es muy común en las aproximaciones fenomenológicas en las cuales se propone, por un lado, un modelo de alguna propiedad interfacial, y por el otro una energía libre con cierta estructura; se procede con la última en alguna aproximación y, posteriormente se apela al modelo: los resultados se obtienen al comparar ambas cantidades. Podemos citar como ejemplo un modelo muy conocido, el Hamiltoniano de Helfrich [16] para la superficie interfacial; éste ha sido ampliamente explotado por distintos autores usando energías libres de tipo campo medio, para obtener expresiones de las propiedades de la superficie [1, 2, 21, 39]. Lo que en esta tesis se está proponiendo es la conexión entre una teoría fenomenológica y otra microscópica. El punto de partida es que, para gravedad suficientemente pequeña y suponiendo que estamos enfrentando un fenómeno crítico, proponemos que existe un Hamiltoniano desvestido de tipo de ondas capilares. Este Hamiltoniano incluye fluctuaciones de la superficie hasta cuarto orden, como en cualquier teoría $\lambda\phi^4$ que se sabe es renormalizable; además de que se conoce perfectamente el comportamiento de las cantidades cerca del punto crítico. Vamos a utilizar los resultados de esta teoría en un sistema en $(d - 1)$ -dimensiones, así que en nuestro caso, la dimensión crítica es $d = 3$. De esta manera, la correspondiente función de correlación de dos puntos puede ser calculada y los momentos de esta función pueden ser comparados con resultados exactos: de la expresión LMBW resulta la dependencia de la longitud de correlación en términos de la gravedad (la cual difiere de la longitud capilar clásica). Luego, usando las expresiones Y TZ and RRVR para la tensión superficial y la rigidez de flexión encontramos la dependencia de estas cantidades en términos de la gravedad. Ciertamente un escalamiento es obedecido, no en términos de la longitud capilar clásica, como en campo medio, pero sí en términos de una longitud de correlación de tipo Ising con exponentes críticos de Ising. Veremos que existe un análogo del exponente η , y cuando la gravedad $g \rightarrow 0^+$, obtendremos una tensión superficial divergente y una rigidez de flexión también divergente pero negativa. Aún cuando estos últimos resultados no parecen intuitivos no son no físicos [12, 13, 14]: mientras que la tensión superficial se opone a incrementar el área, una rigidez de flexión negativa favorece curvaturas. Conforme la gravedad tiende a cero, la rigidez diverge más fuertemente que la tensión superficial de manera que la superficie final presentará grandes distorsiones que ensanchan la región interfacial. Además, como enfatizaremos más adelante, estos resultados están de acuerdo con resultados independientes sobre el comportamiento de la tensión superficial y de la rigidez de flexión: Robert [12] argumenta que el segundo momento de la función de correlación transversal directa diverge cuando la gravedad se hace cero. Y en fechas muy recientes,

tanto por la ruta de la dinámica molecular [13] como por resultados experimentales [14], se ha encontrado que la rigidez de flexión de una intercara líquido-vapor es indudablemente negativa.

3.2 Mas allá de las ondas capilares en los fluidos inhomogéneos

El perfil tiene las propiedades que $\rho(z \rightarrow \infty) = \rho_v$, $\rho(x \rightarrow -\infty) = \rho_l$ con una región interfacial de ancho W en la vecindad de $z = 0$. El cambio en el gran potencial debido a una fluctuación arbitraria $\delta\rho(\vec{r})$, para $\mu - V_{ext}(\vec{r})$ y T dadas, con $V_{ext} = mgz$, está dado a orden cuadrático en dichas fluctuaciones por la ecuación (2.29). Sin embargo, no es el único orden al que se puede ir ya que órdenes superiores también están presentes. Aquí mostramos el cambio en gran potencial hasta cuarto orden para mostrar que el Hamiltoniano efectivo que usaremos adelante puede incluir dichos términos. De esta manera, obtenemos,

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \Omega[\rho] - \Omega[\rho_0] \\ &= \frac{kT}{2} \int dr_1 dr_2 C^{(2)}(r_1, r_2) \delta\rho(r_1) \delta\rho(r_2) + \\ &\quad \frac{kT}{4!} \int dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 C^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) \delta\rho(r_1) \delta\rho(r_2) \delta\rho(r_3) \delta\rho(r_4) + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

El cambio en el gran potencial debido a una fluctuación representa el costo de energía del sistema por esta realización. Es decir, cuánto le cuesta al sistema dichas realizaciones. En la expresión anterior, $C(r, r_1)$ es la función de correlación directa del fluido y la siguiente $C^{(4)}(r, r_1, r_2)$ es la función de correlación de cuarto orden. Siguiendo a Triezenberg y Zwanzig [29], las fluctuaciones son tratadas como se indicó en el Capítulo II ec. (2.50). Es importante señalar que lo que hasta este momento se ha definido no contiene ninguna información explícita acerca del ancho del perfil. El cambio en gran potencial, entonces, se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \frac{kT}{2} \int dR_1 dR_2 C(R_1, R_2) \phi(R_1) \phi(R_2) + \\ &\quad \frac{kT}{4!} \int dR_1 dR_2 dR_3 dR_4 C^{(4)}(R_1, R_2, R_3, R_4) \phi(\vec{R}_1) \phi(\vec{R}_2) \phi(\vec{R}_3) \phi(\vec{R}_4) + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

La función de correlación transversal directa, que ya se estudio en el Capítulo II, se escribe aquí nuevamente para visualizar la analogía de las funciones de orden superior,

$$C(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) = \int \int dz_1 dz_2 C^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \frac{d\rho_0}{dz_1} \frac{d\rho_0}{dz_2}. \quad (3.3)$$

Tendremos una expresión similar para $C^{(4)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \vec{R}_4)$,

$$C^{(4)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \vec{R}_4) = \int \int \int \int dz_1 dz_2 dz_3 dz_4 \frac{d\rho_0}{dz_1} \frac{d\rho_0}{dz_2} \frac{d\rho_0}{dz_3} \frac{d\rho_0}{dz_4} \times C(z_1, z_2, z_3, z_4; |\vec{R}_1|, |\vec{R}_2|, |\vec{R}_3|, |\vec{R}_4|) \quad (3.4)$$

El resultado exacto deducido por Lovett, Mou y Buff [11] y Wertheim [4], ec. (2.86), se mantiene debido a que este resultado es independiente del modelo. En este caso, dicha expresión puede ser escrita como

$$\int d^{d-1} RC(\vec{R}) = \frac{\Delta \rho mg}{kT} \quad (3.5)$$

Denotando por $\tilde{C}(\vec{Q})$ la transformada de Fourier $(d-1)$ -dimensional de $C(\vec{R})$, uno puede también escribir (LMBW)

$$\tilde{C}(0) = \frac{\Delta \rho mg}{kT} \quad (3.6)$$

El resultado obtenido por Triezenberg y Zwanzig [29] para la tensión superficial (2.60) se mantiene también

$$\gamma = \frac{kT}{2} \frac{\partial^2 \tilde{C}(0)}{\partial \vec{Q}^2}, \quad (3.7)$$

que es identificada como el costo en el gran potencial Ω debido a un incremento de área surgiendo de la fluctuación $\phi(\vec{R})$.

Lo mismo ocurre con el resultado para la rigidez de flexión κ ec. (2.62).

$$\kappa = \frac{kT}{4!} \frac{\partial^4 \tilde{C}(0)}{\partial \vec{Q}^4} \quad (3.8)$$

que es obtenido siguiendo el mismo razonamiento que en [29], por Romero-Rochín, Varea y Robledo [7, 17], calculando la rigidez de flexión de la intercara como el costo en el gran potencial Ω debido a un cambio en la curvatura generado por la fluctuación $\phi(\vec{R})$.

De la misma manera que el cambio en el gran potencial no tiene únicamente términos cuadráticos, también se puede ir a términos de más alto orden en el desarrollo de $\tilde{C}(\vec{Q})$ y extender el modelo de ondas capilares [7], como se ha comentado ampliamente en el Capítulo II. Hemos visto también que la contribución más importante de este modelo es que es capaz de expresar el ancho de la intercara en términos de la rigidez de flexión, y que vía una hipótesis de escalamiento se puede obtener una expresión de κ que depende directamente del campo externo. De los resultados antes citados podemos ver que las propiedades interfaciales son cantidades derivadas que dependen del estado termodinámico

del sistema. Entonces, no existe ninguna razón para considerar que las propiedades interfaciales sean constantes, a pesar de que esto pueda estar en contra de la intuición. En la hipótesis de escalamiento para el modelo extendido se obtiene que la tensión superficial es constante y que la rigidez de curvatura se escala con g . Sin embargo, uno podría pensar que esta hipótesis está en cierta forma influenciada por los resultados de los modelos fenomenológicos que sugieren que la tensión superficial es constante. Se esperaría una respuesta más sólida acerca de lo que realmente le sucede a las propiedades interfaciales en ese estado, al utilizar las herramientas del grupo de renormalización. Esto es sugerido por el mismo comportamiento de la función de correlación en el límite g tendiendo a cero. En este límite la función es no analítica y esto sugiere que campo medio no es el camino correcto para tratar el problema. Por otro lado sería incorrecto que una función que no es analítica sus momentos sí lo fueran. Si esto fuera cierto entonces la solución a la no analiticidad de las funciones sería muy simple; bastaría con desarrollar las funciones en sus momentos y el grupo de renormalización no tendría sentido. Sin embargo, sabemos que esto no ocurre así. En resumen, el modelo extendido de ondas capilares sugiere que podría existir un escalamiento al menos para la rigidez de curvatura. Tomando el punto de vista de que las cantidades interfaciales son dependientes del estado termodinámico y por los argumentos anteriores, no esperamos que estas cantidades se escalen como simples parámetros.

Sin embargo, el punto relevante ahora es que los resultados (3.6), (3.7) y (3.8), son exactos e independientes del modelo de ondas capilares. Al mismo tiempo, estas ecuaciones son simples declaraciones de las relaciones entre cantidades medibles y la función de correlación directa $C(\vec{R})$. Conociendo únicamente estas expresiones sin algo adicional, estas relaciones son vacías y están lejos de predecir su dependencia sobre cantidades termodinámicas tales como el potencial químico μ , la temperatura T , y el campo externo, que en este caso es la gravedad g . En lo que sigue mostraremos, utilizando la teoría estándar de fenómenos críticos y el grupo de renormalización [8] adaptado al presente caso, que uno puede establecer la conexión entre las cantidades anteriores y la gravedad. Este es uno de los resultados más importantes de este trabajo.

En las expresiones anteriores no tenemos una forma explícita para las funciones de correlación directa de dos y de cuatro puntos ec. (3.3) y ec. (3.4). De la función de dos puntos tenemos la información del modelo Gaussiano hasta el cuarto momento de esta función (modelo extendido de ondas capilares), pero hemos visto que esto no proporciona una explicación satisfactoria. La situación se vuelve más complicada cuando consideramos la función de cuatro puntos, de la que no tenemos información, es decir que no conocemos ninguna cantidad física relacionada a esta función. Esto hace imposible calcular la gran función de partición con un Hamiltoniano dado por la ec. (3.3). La idea de fondo es que un Hamiltoniano que tiene las características dadas por la ec. (3.3), captura más información sobre las fluctuaciones al incorporar una función que mide la correlación entre cuatro puntos distintos y podemos tener una información más real de las propiedades interfaciales en el límite de gravedad pequeña.

En vista de estas limitaciones vamos a invertir el problema, y la manera de hacer esto es recurriendo a las teorías efectivas. Vamos a suponer que existe una teoría efectiva que describe de manera aproximada el comportamiento de la intercara; esta teoría debe contener información de la función de correlación de cuatro puntos en el modelo. Inspeccionando la ec. (3.3), vemos que si colocamos la información de campo medio ec. (2.64) en ésta, la forma nos sugiere una teoría efectiva bien conocida, la teoría de Landau-Ginzburg-Wilson. El modelo es el siguiente [8, 10]

$$H_{LGW} = \int d^{d-1}R \left[\frac{\gamma_0}{2} |\nabla\phi(\vec{R})|^2 + \frac{a_0}{2} \phi^2(\vec{R}) + \frac{\lambda}{4!} \phi^4(\vec{R}) \right] - J\phi(\vec{R}). \quad (3.9)$$

donde J es el campo externo, γ_0 , a_0 , λ son parámetros desvestidos y el acoplamiento desvestido λ es el que captura la información de la función de correlación de cuatro puntos. La ventaja de utilizar esta teoría es que es universal; esta universalidad implica que el Hamiltoniano no necesita tener términos de altos momentos en el coeficiente de ϕ^2 , ni altas derivadas de ϕ , tampoco potencias mayores que ϕ^4 .

Proponemos que el Hamiltoniano que describe las fluctuaciones de largo alcance de las ondas capilares en el límite de gravedad tendiendo a cero es, precisamente, el Hamiltoniano de Landau-Ginzburg-Wilson; esto es, identificamos $H_{cw} = \Delta\Omega = H_{LGW}$. Entonces, podemos utilizar los resultados de la teoría de campo de este modelo. En nuestro caso ϕ es un campo escalar y tiene el mismo significado que en la ec. (2.50); es decir, es la desviación o fluctuación local de la superficie divisoria de Gibbs. De la misma manera que en fenómenos críticos usual, se identifican los parámetros del modelo para campo medio. En la teoría microscópica que estamos utilizando, el equivalente a campo medio es el modelo usual de ondas capilares, o sea el modelo Gaussiano y es con este modelo que se pueden identificar los parámetros desvestidos del modelo ec. (3.9). Entonces para $\lambda = 0$ de acuerdo con la ec. (2.64), se tiene que $\gamma = \gamma_0$ y que $a_0 = \frac{\Delta\rho m g}{kT}$.

En lo sucesivo vamos a considerar $\lambda \neq 0$. Como consecuencia de esto veremos que las cantidades medibles tendrán una forma totalmente distinta de la campo medio. Para no perder de vista que los resultados que se presentan aquí tienen la finalidad de aplicarse al problema de gravedad pequeña, cada vez que se defina una cantidad relevante para la teoría $\lambda\phi^4$, mencionaremos su equivalente en la teoría de fluidos inhomogéneos. La analogía entre el fenómeno crítico para T cerca de T_c y gravedad tendiendo a cero $g \rightarrow 0^+$, se discute a continuación.

3.3 El Grupo de Renormalización

Para gravedad tendiendo a cero, la función de correlación transversal directa a momento externo cero, $\tilde{C}(0)$, se hace cero; ver ec. (3.6). Esto es equivalente en la teoría de fenómenos críticos usual a decir que el inverso de la susceptibilidad se anula en el punto crítico [8]. El

punto crítico es de este modo identificado como el valor $g = 0$. Se debe hacer notar aquí que no estamos considerando el sistema en $g = 0$. Para nuestro caso g es estrictamente distinto de cero. También cabe señalar que esto no implica que la gravedad es el equivalente de la diferencia de temperaturas con referencia a $|T - T_c|$. La analogía es que la gravedad g , aparte de una constante, es equivalente al inverso de la susceptibilidad χ^{-1} . Esto significa que cerca del punto crítico $g = 0$ es posible definir un Hamiltoniano de tipo ondas capilares que tiene la misma forma de un Landau-Ginzburg-Wilson ec. (3.9). Para este Hamiltoniano la función de partición está dada por

$$Z[J] = \int D\phi e^{-H_{LGW}} = \int D[\varphi(\vec{R})] e^{-\beta H_{cw}} \quad (3.10)$$

donde H_{LGW} es el Hamiltoniano desvestido. Este es un Hamiltoniano fenomenológico que describe de manera correcta el comportamiento del sistema en la cercanía de su estado crítico. Debemos tener en cuenta que este Hamiltoniano sólo se aplica en situaciones donde las fluctuaciones del sistema son de largo alcance, como es el caso para gravedad tendiendo a cero [4].

El modelo $\lambda\phi^4$ es muy conocido y ha sido ampliamente estudiado para sistemas de tamaños tanto finitos como infinitos [8, 9, 10]. Esto nos permitirá utilizar los resultados de esta teoría para entender el comportamiento de la intercara. Por lo tanto, es conveniente aquí mencionar algunos aspectos y resultados que se derivan por utilizar este modelo, teniendo en cuenta que uno de los objetivos de la técnica del grupo de renormalización, en el contexto de los fenómenos críticos es el cálculo de los exponentes críticos.

Una de las aplicaciones exitosas del grupo de renormalización está en la física estadística, pues gracias a esta técnica se puede entender mejor la transición de fase de segundo orden. Entendiendo aquí, por transición de fase de segundo orden, aquella donde el sistema se aproxima continuamente a un estado donde la longitud de correlación llega a ser ilimitada; en este punto las primeras derivadas de la energía libre varían continuamente. El nombre de transición está asociado al hecho de que el sistema experimenta un cambio de simetría en el mismo punto, aún cuando la transición de segundo orden de punto crítico líquido-vapor no implica un cambio de simetría en todo.

Una variable útil para describir el comportamiento del sistema, durante la transición de fase de segundo orden, es el parámetro de orden. De manera que durante una transición de fase de segundo orden el parámetro de orden varía continuamente de una fase a la otra, pero pasa de un valor cero arriba de la transición, a uno diferente de cero abajo de la misma. Para los sistemas ferromagnéticos y líquido-vapor, por ejemplo, el parámetro de orden son la magnetización y la diferencia entre las densidades del bulto del líquido y el vapor. En nuestro caso es el campo ϕ que mide los desplazamientos transversales de la intercara. Una transición de fase de segundo orden se caracteriza porque la longitud de correlación es muy grande o de largo alcance y esto se refleja en la divergencia de algunas cantidades físicas; por ejemplo, la susceptibilidad y el calor específico. Para que la longitud de correlación pueda tomar un valor tan grande, se debe considerar el sistema en el

límite termodinámico. Este es en el límite donde ocurren las transiciones de fase, ya que si el sistema es finito, la longitud de correlación más grande que puede tener el sistema es del tamaño del sistema. Pero además está indicando que si el sistema es finito, no puede experimentar el cambio de una fase en la que el parámetro de orden es distinto de cero a la fase que caracteriza el parámetro de orden cero. En este caso las funciones termodinámicas claves que describen el comportamiento crítico del sistema son finitas o analíticas y no existe ningún problema. Esto no significa que el estudio de los sistemas de tamaño finito sea simple, por el contrario este es un tema bastante complejo, pues las funciones termodinámicas claves en sistemas finitos deben depender del tamaño del sistema de tal manera que estas cantidades en el límite termodinámico reproduzcan el comportamiento crítico de los sistemas infinitos [10]. Pero a pesar de que en el límite termodinámico existen dificultades, generalmente estas cantidades que muestran un comportamiento no analítico después de un proceso de renormalización, se encuentra que cerca del punto crítico presentan un escalamiento. En su forma más simple, esto significa que dos cantidades que se pueden medir dependen una de la otra en forma de ley de potencias. Más adelante haremos uso explícito de esta propiedad.

3.3.1 Teoría de Landau-Ginzburg-Wilson

El estudio de los sistemas tridimensionales con interacción es uno de los retos de la física estadística, debido a que en tres dimensiones no hay soluciones exactas para este tipo de sistemas. En una dimensión son bien conocidas las soluciones de sistemas de espín con dos posibles orientaciones o bien el modelo de Ising unidimensional. En dos dimensiones al menos se cuenta con la solución exacta de Onsager para sistemas interactuantes sin campo magnético [40]. El problema es para los sistemas tridimensionales, en los que no se tiene ningún caso resuelto de manera exacta. A medida que los modelos se aproximan más a la realidad las dificultades técnicas aumentan, al grado que es imposible calcular de manera exacta la función de partición del sistema. Esta sólo se puede calcular de manera exacta en la aproximación de campo medio y a nivel del modelo Gaussiano ($\lambda = 0$ en la ec. (3.9)). Sin embargo, la teoría de campo medio es una aproximación en la que sólo se considera el valor más probable despreciando las fluctuaciones; esto es equivalente a resolver un problema de un sistema sin interacción colocado en un campo externo, donde además se tiene la ventaja de escoger el campo. Pero cerca de la temperatura crítica T_c (o $g \rightarrow 0^+$) las fluctuaciones son de largo alcance y campo medio no es apropiado para describir este comportamiento; de hecho, cuando se aplica de manera ingenua esta teoría a la situación anterior se obtienen los exponentes clásicos y por clásicos aquí debemos entender que no se están tomando en cuenta las fluctuaciones térmicas y por lo tanto los exponentes reportados no están de acuerdo con los que se obtienen experimentalmente. Mientras que en el modelo Gaussiano si se consideran las fluctuaciones, pero la aproximación no es suficiente para describir el comportamiento crítico de un sistema. En este caso el exponente crítico asociado al calor

específico α se entera de las fluctuaciones, pero los demas exponentes mantienen los valores de campo medio. Sin embargo, el modelo Gaussiano nos puede ilustrar el tratamiento que se debe dar al campo ϕ , cuando se toman en cuenta las fluctuaciones, para el cálculo de la función de partición, como veremos a continuación. El Hamiltoniano que describe el modelo Gaussiano es el siguiente

$$H_0[\bar{\phi}] = \frac{1}{2} \int dx [|\nabla \bar{\phi}|^2 + m|\bar{\phi}|^2 - J\bar{\phi}]. \quad (3.11)$$

que es equivalente a la ec.(2.64). La función de partición para un Hamiltoniano Gaussiano ec. (3.11), con $J = 0$, es

$$Z[0] = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\sqrt{\prod_{n=1}^N \lambda_n}} \quad (3.12)$$

donde λ_n son los eigenvalores del operador $\nabla^2 + m^2$. De la misma manera, si $J \neq 0$, mediante un procedimiento similar se obtiene

$$Z_0[J] = Z[0] \exp \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' J(x) G_0(x, x') J(x'), \quad (3.13)$$

donde $G_0(x, x')$ es el propagador libre o función de Green de orden cero

$$G_0(x, x') = \int d^d q \frac{\exp[-iq \cdot (x - x')]}{(q^2 + m^2)}. \quad (3.14)$$

La clave para obtener la ec. (3.12) y la ec. (3.13) a partir de la ec. (3.11), consiste en poder expresar la función de partición como un producto de integrales; esto se consigue al expresar el parámetro de orden en el espacio de Fourier (ver Apéndice B). Pero el modelo Gaussiano es una aproximación muy pobre para describir el comportamiento de un sistema interactuante en tres dimensiones. En cambio, el modelo Landau-Ginzburg-Wilson (LGW), ec. (3.9), que sí describe estos sistemas, aunque de manera aproximada, ha proporcionado muy buenos resultados, aún cuando la ruta para lograrlo puede ser muy pesada. Pues a diferencia del modelo Gaussiano donde se puede calcular la función de partición de manera exacta, con un modelo LGW no es posible calcularla de manera completa y uno tiene que recurrir a los métodos de la teoría de perturbación, que permite calcular de manera aproximada una expresión para la función de partición y de aquí para el cálculo de las funciones de correlación. Sin embargo, esta aproximación introduce algunas dificultades técnicas que resuelven recurriendo a la técnica del grupo de renormalización (GR). Esto es debido a que el desarrollo perturbativo para las funciones de correlación se hace en potencias de la constante de acoplamiento λ , cuyos coeficientes son integrales dadas por las reglas de Feynman [8]. Algunas integrales o diagramas de Feynman presentan problemas de divergencias ultravioletas (UV), es decir para grandes momentos, o bien infrarojas (IR),

es decir para momentos pequeños (ver Apéndice B). El origen de este problema es debido a que el conjunto de parámetros del modelo original (desvestidos) son vestidos por las fluctuaciones y este vestimiento puede ser grande, lo cual sugiere que una reparametrización es necesaria. Siempre que se presentan grandes vestimientos de los parámetros se puede apelar al grupo de renormalización, independientemente de si las fluctuaciones surgen en el ultravioleta (UV) o en el infrarojo (IR). Así, el GR es una técnica mediante la cual uno tiene la libertad para reparametrizar una teoría y para encontrar los parámetros adecuados de acuerdo a los grados de libertad efectivos del sistema. Para ver con más detalle consulte el Apéndice B.

Sin perder de vista que nuestro objetivo es utilizar las herramientas del GR estandar construidas para el modelo $\lambda\phi^4$, vamos a utilizar la notación usual de fenómenos críticos [8, 9, 10]. En este sentido en la ec. (3.9) debemos realizar algunos cambios de variable, estos son; $\phi_B = (\gamma_0)^{\frac{1}{2}}\phi$, $m_B + t_B = a_0\gamma_0$, $\lambda_B = \lambda\gamma_0^2$ y $J_B = J(\gamma_0)^{\frac{1}{2}}$, donde se ha utilizado el subíndice B para denotar las cantidades desvestidas. Con estos cambios el Hamiltoniano ec. (3.9) toma la forma

$$H_{LGW} = \int d^d x \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi_B)^2 + \frac{1}{2}(m_B^2 + t_B(x))\phi_B^2 + \frac{\lambda_B}{4!}\phi_B^4 - J_B(x)\phi_B \right). \quad (3.15)$$

Podemos observar que este Hamiltoniano contiene algunos parámetros microscópicos, como son m_B y λ_B . Es interesante conocer las propiedades microscópicas del sistema, ya que esto permite conocer mejor su estructura interna. En particular, cerca del punto crítico donde las fluctuaciones son de largo alcance, estas cantidades microscópicas juegan un papel fundamental para entender el comportamiento del sistema. Para esto, comenzamos con la función de partición del sistema

$$Z[J] = \int D\phi \exp\left\{-\int d^d x \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi_B)^2 + \frac{1}{2}(m_B^2 + t_B(x))\phi_B^2 + \frac{\lambda_B}{4!}\phi_B^4 - J_B(x)\phi_B \right)\right\}, \quad (3.16)$$

Observamos que esta expresión no se puede separar en un producto de integrales independientes como en el caso gaussiano, pues existen términos cruzados, ver Apéndice B. Afortunadamente las técnicas de Feynman para la teoría cuántica de campo han probado ser muy útiles en esta situación [41]. Esta técnica permite escribir la integral funcional en una serie infinita de diagramas, conocidos como los diagramas de Feynman, donde cada diagrama es una expresión matemática, y la función de partición es una suma de todas estas expresiones.

La clave para tener una expresión aproximada de la función de partición, consiste en desarrollar la exponencial que contiene el término de interacción en potencias del

acoplamiento desvestido λ_B y sacar fuera de la integral esta serie o suma. El resultado que se obtiene después de algunas manipulaciones es

$$Z[J] = \exp\left[-\frac{\lambda_B}{4!} \int d^d z \frac{\delta^4}{\delta J^4(z)}\right] Z_0[J], \quad (3.17)$$

donde $Z_0[J]$ es la función de partición del caso gaussiano dado por la ec. (3.13). Podemos ver que a cualquier orden de aproximación de la función de partición, se reduce a operar sobre la función de partición del modelo Gaussiano. La expresión anterior puede ser escrita explícitamente usando el resultado para la función de partición del modelo gaussiano en el espacio configuración ec. (3.16):

$$Z[J] = \mathcal{N} \exp\left\{-\int d^{d-1}x \frac{\delta^4}{\delta J^4(z)}\right\} \exp\left\{\frac{1}{2} \int d^d x d^d x' J(x) G_o(x, x') J(x')\right\} \quad (3.18)$$

donde \mathcal{N} representa los factores que no dependen del campo externo J , estos provienen de $Z[0]$. En el estudio de un sistema con interacción, como ya argüimos en el Capítulo 2, la información relevante está contenida en las funciones de correlación. Con esta finalidad realizamos el siguiente cambio de variable

$$W_1[J] = \ln Z[J] = \ln \mathcal{N} + \ln[e^{\hat{V}} e^E], \quad (3.19)$$

como \mathcal{N} no depende de J es irrelevante para el cálculo de las correlaciones, ya que al no depender del campo externo se anula al derivarlo respecto de J . En tanto que E tiene la siguiente expresión

$$E = \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' J(x) G_o(x, x') J(x'), \quad (3.20)$$

Aplicando la definición (B.11) podemos calcular las funciones de correlación de N puntos. Así, se tiene que la función de Green de dos puntos a nivel de dos lazos para un sistema de un sólo componente, en la notación de diagramas de Feynman, resulta ser

$$G_c^{(2)}(y_1, y_2) = \text{---} - \frac{\lambda}{2} \text{---} + \frac{\lambda^2}{6} \text{---} + \frac{\lambda^2}{4} \text{---} + \frac{\lambda^2}{4} \text{---}. \quad (3.21)$$

La expresión explícita de cada uno de estos diagramas es irrelevante a este nivel, debido a que no todos contribuyen en el cálculo de las cantidades físicas, como veremos más adelante.

Las funciones de Green tienen su equivalente en la teoría de funciones de correlación. Su análogo es la función de correlación densidad-densidad H , ya que ambas se obtienen como derivadas respecto del campo externo, en el caso de esta última el campo externo está dado por u , ec. (2.36).

Las funciones de Green conectadas derivadas de la funcional generatriz ec. (3.19), pueden contener dos tipos de términos; reducibles e irreducibles [8]. Los términos reducibles son aquellos que se pueden expresar como un producto de términos desconectados y los términos irreducibles son aquellos que al cortarlos por una recta en un punto no generan dos diagramas desconectados. Aplicando la segunda definición al último término de la ec. (3.21), si cortamos en el punto medio entre los dos lazos, se generan dos diagramas desconectados igual al segundo término de esta misma ecuación. Por otro lado, todos los términos excepto el primero de la ec. (3.21) contienen líneas externas; de aquí que cada uno de estos términos se puede expresar como un producto del propagador libre (i.e. líneas rectas) por el diagrama irreducible. Las funciones que contienen únicamente términos irreducibles son conocidas como funciones de vértice $\Gamma[\phi]$. La función de vértice de dos puntos $\Gamma^{(2)}$, se define como el inverso del propagador libre menos la suma de los diagramas irreducibles de la función de Green de dos puntos, ec. (3.21).

Teniendo el cálculo de las funciones de Green conectadas es posible obtener la función de vértice correspondiente [8]. Sin embargo, hay un procedimiento para obtener la función generatriz de estas funciones de vértice [8]. Se ha demostrado que para esto sólo se necesita hacer una transformada de Legendre de $W_1[J] = \ln Z[J]$ con respecto al valor de expectación del parámetro de orden $\langle\phi(k)\rangle$; la idea es expresar $W_1[J]$, que es una funcional del campo externo $J(k)$, en términos del parámetro de orden. Recordando que

$$\bar{\phi} = \langle\phi(x)\rangle = \frac{\delta W_1[J]}{\delta J(x)}, \quad (3.22)$$

la transformada de Legendre es

$$\Gamma[\phi] = \int dx \bar{\phi}(x) J(x) - W_1[J]. \quad (3.23)$$

Si ahora derivamos Γ respecto de $\bar{\phi}$ obtenemos

$$\frac{\delta \Gamma[\bar{\phi}]}{\delta \bar{\phi}} = J(x). \quad (3.24)$$

La relación anterior tiene una propiedad importante que permite estudiar el rompimiento de la simetría. Esta propiedad es la que indica la aparición de un valor diferente de cero del parámetro de orden, es decir, de la transición de fase. La condición para que exista un rompimiento de la simetría está dada por la ecuación

$$\frac{\delta \Gamma[\bar{\phi}]}{\delta \bar{\phi}} \Big|_{\bar{\phi}(x)=v(x)} = 0. \quad (3.25)$$

Esto indica que $\Gamma[\bar{\phi}]$ tiene un extremo en $\bar{\phi}(x) = v(x)$, el cual es obtenido cuando $J \rightarrow 0$. Si uno está interesado en conocer si existe o no rompimiento espontáneo

de la simetría, el estudio de la ec. (3.25) proporciona la respuesta. De acuerdo con esta misma ecuación el rompimiento de la simetría es identificada como una propiedad extrema de $\Gamma[\phi]$.

Para ver como están relacionadas las funciones de Green y las funciones de vértice, derivamos la ec. (3.22) respecto de $\phi(y)$, que al derivar en cadena surge también la derivada de la ec. (3.24); esto conduce a la siguiente expresión

$$\delta(x_1, x_2) = \int dx \frac{\delta^2 W}{\delta J(x_1) \delta J(x)} \frac{\delta^2 \Gamma}{\delta \bar{\phi}(x) \delta \bar{\phi}(x_2)}. \quad (3.26)$$

Es decir, la función de Green de dos puntos es la inversa de la función de vértice de dos puntos. Este es un resultado que también tiene su equivalente en la teoría de funciones de correlación, esta es la relación que conecta la función de correlación directa C y la función de correlación densidad-densidad H ec. (2.41), con la diferencia de que éstas no necesitan ser renormalizadas. De acuerdo con esto la función de vértice de dos puntos (renormalizada) es el equivalente a la función de correlación directa C . En general, el cambio en el gran potencial dado por la ec. (3.3) corresponde a la función generatriz de las funciones de vértice ec. (3.23) (renormalizada) y las funciones de correlación directas que se generan son las funciones de vértice renormalizadas. Mediante una sencilla manipulación en el espacio de Fourier de la ec. (3.26) se obtiene

$$\Gamma^{(2)}(Q) = [G_c^{(2)}(Q)]^{-1}, \quad (3.27)$$

donde se ha definido la función de vértice de dos puntos,

$$\Gamma^{(2)}(q_1, q_2) \equiv \frac{\delta^2 \Gamma[\phi]}{\delta \phi(q_1) \delta \phi(q_2)}. \quad (3.28)$$

Utilizando la relación con la función de Green de dos puntos tenemos una expresión diagramática para la función de vértice de dos puntos; a orden de dos lazos resulta

$$\Gamma_B^{(2)}(Q) = Q^2 + m_B^2 + t_B + \frac{\lambda_B}{2} \textcircled{B} - \frac{\lambda_B^2}{4} \textcircled{B} \textcircled{B} - \frac{\lambda_B^2}{6} \textcircled{B} \quad (3.29)$$

donde el subíndice B en los diagramas de Feynman indica que dependen de los parámetros desvestidos, y en el lenguaje de los fluidos inhomogéneos esto correspondería a una función de correlación directa desvestida. Otras funciones de vértice necesarias para nuestro cálculo de renormalización son las siguientes [10]

$$\Gamma_B^{(2,1)} = 1 - \frac{\lambda_B}{2} [\textcircled{B} - \lambda_B \textcircled{B} \textcircled{B}] + \frac{\lambda_B^2}{2} [\frac{1}{2} \textcircled{B}^2 + \textcircled{B}], \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q^2} \Gamma_B^{(2)} = 1 - \frac{\lambda_B^2}{6} \textcircled{B}, \quad (3.31)$$

$$\Gamma_B^{(4)} = \lambda_B - \frac{3}{2}\lambda_B[\text{O} - \lambda_B\text{O}\text{O}] + \frac{3\lambda_B^3}{4}[\text{O}^2 + 4\text{O}], \quad (3.32)$$

donde $\text{O} = \frac{\partial}{\partial Q^2} \text{O}$. La expresión de cada uno de los diagramas se presenta en el Apéndice B. La ec. (3.32) es la que corresponde en los fluidos inhomogéneos a la función de correlación directa de cuatro puntos desvestida, la correspondiente función vestida es la ec. (3.4).

Las funciones de vértice ecs. (3.29)-(3.32) dependen del parámetro de corte Λ a través de los diagramas de Feynman, esto genera dificultades para $\Lambda \rightarrow \infty$, pues aparecen algunas divergencias en estas funciones de vértice, conocidas como divergencias ultravioletas; esto es debido a que son el resultado del comportamiento del integrando para vectores de ondas grandes. Pero la divergencia ultravioleta no es la única en las funciones de vértice, ya que también se presenta la divergencia infrarroja, esta ocurre cuando $T \rightarrow T_c$, que es el límite en el que interesa conocer los exponentes críticos. Sin embargo, notamos que las funciones de vértice, ecs. (3.29)-(3.32), son funciones desvestidas porque dependen de los parámetros microscópicos desvestidos del Hamiltoniano ec. (3.15). Se puede utilizar este hecho para aislar esta divergencia en un nuevo conjunto de parámetros. Y esa es la idea del Grupo de Renormalización: eliminar los parámetros desvestidos involucrados en las funciones de vértice en términos de un nuevo conjunto de parámetros renormalizados m , t y λ_R , tal que estos últimos son los que se identifican con las cantidades medibles respectivas. Mediante la renormalización se consigue eliminar la sensibilidad al parámetro de corte Λ en las funciones de vértice, al menos para $d \leq 4$. Y como ya mencionamos, también se consigue expresar las funciones de vértice en términos de cantidades que realmente se puedan medir, como es la longitud de correlación. El procedimiento que permite eliminar las divergencias ultravioletas e infrarrojas de las funciones de vértice (ver por ejemplo con detalle el caso de $\Gamma^{(2)}$ en el Apéndice B), se presenta a grandes rasgos a continuación. Existen cuatro funciones m_B , λ_B , Z_ϕ y Z_{ϕ^2} las cuales dependen de los nuevos parámetros m , λ_R y Λ , de tal manera que la relación que se establece después del proceso de renormalización entre las funciones de vértice desvestidas y las renormalizadas es la siguiente

$$\Gamma_R^{(N,L)}(Q_i; m^2, \lambda_R(k), k) = Z_\phi^{\frac{N}{2}}(\lambda_R(k), k, \Lambda) Z_{\phi^2}^L(\lambda_R(k), k, \Lambda) \times \Gamma_B^{(N,L)}(Q_i, \lambda_B, \Lambda) \quad (3.33)$$

donde los factores son constantes de renormalización del campo ϕ_B y del conjugado del operador compuesto t_B , es decir

$$\phi_R = Z_\phi^{-\frac{1}{2}} \phi_B, \quad (3.34)$$

y

$$t = Z_{\phi^2}^{-1} t_B. \quad (3.35)$$

Notamos que el campo y el conjugado del operador compuesto son renormalizables multiplicativamente, pero también el acoplamiento libre se renormaliza multiplicativamente, es decir

$$\lambda_R = Z_\lambda \lambda_B. \quad (3.36)$$

Por el contrario, la masa se renormaliza aditivamente

$$m = m_B + \Delta m_B. \quad (3.37)$$

Cada una de estas cantidades tiene expresiones diagramáticas las cuales se calculan en el Apéndice B.

Se tiene que para $d \leq 4$, las funciones $\Gamma_R^{(N,L)}$ son finitas cuando $\Lambda \rightarrow \infty$ para toda N y L en cada orden en un desarrollo perturbativo en λ_R . Las cuatro cantidades anteriores pueden ser fijadas en una escala de renormalización arbitraria κ mediante las condiciones

$$\Gamma_R^{(2)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = k^2, \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial \Gamma_R^{(2)}}{dQ^2}(Q, t = k^2, \lambda_R, \kappa)|_{Q=0} = 1, \quad (3.39)$$

$$\Gamma_R^{(4)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = \lambda_R, \quad (3.40)$$

$$\Gamma_R^{(2,1)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = 1. \quad (3.41)$$

Estas son las condiciones de renormalización para una teoría $\lambda\phi^4$ para describir un fenómeno crítico cerca de la temperatura crítica, y que fijan m_B^2 , λ_B , Z_ϕ y Z_{ϕ^2} . Esto permite conocer cada una de estas cantidades como un desarrollo en serie de λ_R en el cual los coeficientes de estas cantidades, excepto por un factor numérico son los diagramas de Feynman que dependen únicamente de m y Λ . La ec. (3.38) representa el valor que toma la función de correlación directa ec. (3.3) en momento externo cero. De la misma manera la ec. (3.40) representa el valor de la función de correlación directa de cuatro puntos ec. (3.4) en momento externo cero.

La longitud de correlación ξ , se define mediante el segundo momento de la función de dos puntos $G_c^{(2)}$

$$\xi^2 = \frac{\int d^d x x^2 G_c^{(2)}(x)}{2d \int d^d x G_c^{(2)}(x, 0)} \quad (3.42)$$

y su transformada de Fourier es

$$\xi = \frac{\Gamma_B^{(2)}(Q)}{\partial_{p^2} \Gamma_B^{(2)}(Q)}. \quad (3.43)$$

La expresión anterior establece la relación entre ξ y t . Además que permite identificar m como un invariante del grupo de renormalización, ya que es el inverso de la longitud de correlación.

La aplicación de las condiciones de renormalización ecs. (3.38)-(3.41) a la función de vértice de dos puntos desvestida nos proporciona la renormalizada, ver Apéndice B. El resultado es

$$\Gamma_R^{(2)}(Q, \lambda_R, m) = Q^2 + m^2 - \frac{\lambda^2}{6}(\Theta^m - \Theta |_{Q=0}) + Q^2 \frac{\lambda_B^2}{6} \Theta |_{Q=0}. \quad (3.44)$$

Esta función de vértice renormalizada es la que corresponde a la función de correlación directa ec. (3.3), que se obtiene de la teoría microscópica. De esta manera se establece la equivalencia entre los resultados de la teoría efectiva y los de la teoría microscópica, clave para los resultados que se presentan más adelante. Las cuatro cantidades m_B , λ_B , Z_ϕ y Z_{ϕ^2} , se pueden escribir en términos de la escala de renormalización arbitraria k ; esto permite también escribir la ec. (3.33) en términos de ésta cantidad, es decir

$$\Gamma_R^{(N,L)}(Q_i; m^2, \lambda_R(k), k) = Z_\phi^{\frac{N}{2}}(\lambda_R(k), k, \Lambda) \times Z_{\phi^2}^L(\lambda_R(k), k, \Lambda) \Gamma_B^{(N,L)}(Q_i, \lambda_B, \Lambda). \quad (3.45)$$

A esta función de vértice le corresponde una ecuación diferencial que expresa el hecho de que las funciones desvestidas permanecen inalteradas ante un cambio infinitesimal de la escala k , o bien que es independiente de ésta. La ecuación diferencial puede ser derivada de la ec. (3.45), y nos da

$$0 = k \left(\frac{\partial}{\partial k} \right)_{\lambda_B, \Lambda} [Z_\phi^{-\frac{N}{2}}(\lambda_R(k), k, \Lambda) \times Z_{\phi^2}^{-L}(\lambda_R(k), k, \Lambda) \Gamma_R^{(N,L)}(Q_i; m^2, \lambda_R(k), k)] \quad (3.46)$$

y el resultado que se obtiene es

$$0 = \left[k \frac{\partial}{\partial k} + \beta(\lambda_R) \frac{\partial}{\partial \lambda_B} - \frac{1}{2} N \gamma_\phi(\lambda_R) + L \gamma_{\phi^2}(\lambda_R) \right] \Gamma_R^{(N,L)}(Q_i, \lambda_R, k) \quad (3.47)$$

en la cual

$$\beta(\lambda_R) = \left(k \frac{\partial \lambda_R}{\partial k} \right)_{\lambda_B} \quad (3.48)$$

$$\gamma_\phi(\lambda_R) = k \left(\frac{\partial \ln Z_\phi}{\partial k} \right)_{\lambda_B} \quad (3.49)$$

y

$$\gamma_{\phi^2}(\lambda_R) = - \left(k \frac{\partial \ln Z_{\phi^2}}{\partial k} \right)_{\lambda_B} \quad (3.50)$$

Estas funciones son conocidas como las funciones de Wilson; una expresión diagramática de estas se puede consultar en el Apéndice B.

3.4 Escalamiento

El concepto de escalamiento planteado por Leo Kadanoff, Benjamin Widom, Michael E. Fisher y sus colaboradores, es uno de los resultados fundamentales del grupo de renormalización, [42, 43, 44]. Ellos notaron que cerca del punto crítico es posible tener expresiones aproximadas de las funciones de correlación que además son invariantes de escala. Este comportamiento asintótico de las funciones de correlación generalmente se expresa en términos de la temperatura o la longitud de correlación. La dependencia entre estas cantidades es en forma de potencias, que es lo que se llama escalamiento. Para explicarlo más directamente consideremos $\phi(\vec{r})$ como una variable microscópica localmente definida. Los experimentos de dispersión observan la función de dos puntos

$$G(\vec{r}) = \langle \phi(0)\phi(\vec{r}) \rangle. \quad (3.51)$$

Físicamente, $G(\vec{r})$ es importante ya que proporciona medidas directas de la influencia de las fluctuaciones microscópicas principales entre dos puntos separados por \vec{r} o más explícitamente por una distancia $r = |\vec{r}|$. La propiedad fundamental de un punto crítico es que en su vecindad, una fuerte influencia de ordenamiento o correlación se extiende esencialmente sobre distancias macroscópicas, y como consecuencia, se encuentra un decaimiento de las correlaciones en forma de ley de potencias en vez de un decaimiento exponencial. Esto es,

$$G_{cr}(\vec{r}) \approx \frac{D}{r^{d-2+\eta}} \quad (3.52)$$

cuando $r \rightarrow \infty$ y $T = T_c$, que como ya vimos antes es el análogo de $g = 0$. Aquí d es la dimensionalidad del sistema y η es un exponente crítico.

Una de las virtudes del formalismo del grupo de renormalización consiste en poder calcular exponentes críticos no clásicos (es decir $\eta \neq 0$). Todas las teorías clásicas como la de Landau-Ginzburg o van der Waals, predicen que η es cero. Matemáticamente la razón de fondo de esta predicción es que las funciones básicas que entran en la teoría tienen un carácter suave, analítico o no singular. Así que pueden ser libremente diferenciadas y por lo tanto desarrolladas en serie de Taylor en potencias de integrales positivas aún en

el punto crítico. Físicamente, la predicción $\eta = 0$ generalmente resulta al despreciar las fluctuaciones o siendo más precisos, de la suposición de que únicamente fluctuaciones de escalas mucho más pequeñas juegan un papel significativo [45]. En tales circunstancias las fluctuaciones pueden ser incorporadas rápidamente en los parámetros efectivos y no cambia el carácter básico de la teoría.

Sin embargo, una dependencia en leyes de potencias sobre la distancia implica una invariancia de escala, es decir $G_{cr}(\vec{r})$ es invariante de escala. Del trabajo de Onsager se puede suponer que en la región crítica todas las longitudes se escalan como la longitud de correlación $\xi(T)$, [44, 46]. Formalmente esto se expresa que para $t \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$, la función $G(\vec{r}, T)$ definida previamente, se escala como

$$G(T; \vec{r}) \approx \frac{D}{r^{d-2+\eta}} \mathcal{G} \left(\frac{r}{\xi(T)} \right). \quad (3.53)$$

En consistencia con (3.52), la función de escalamiento $\mathcal{G}(x)$ satisface la condición de normalización $\mathcal{G}(0) = 1$. Integrando \vec{r} en todo el espacio resulta la susceptibilidad $\chi(T)$. Teniendo la susceptibilidad, es posible derivar una ley de escalamiento que resalta la importancia de la longitud de correlación ξ en la región crítica [42, 43, 45]. Obtenemos, por lo tanto, que el grupo de renormalización proporciona una estructura conceptual y de cálculo, mediante la cual las leyes de escalamiento se derivan de manera natural y se expresan en términos de la longitud de correlación cerca del punto crítico. Veamos por ejemplo la manera como se obtiene una ley de escalamiento desde este punto de vista. [8, 10].

Analicemos el caso de la función de vértice de dos puntos. De la solución de la ec. (3.47), se obtiene

$$\Gamma_R^{(N)}(Q_i, t, \lambda_R, k) = (k\rho)^{d-N\frac{(d-2)}{2}} \exp \left[\frac{1}{2} N \int_\rho^1 \gamma_\phi(\lambda_R(x)) \frac{dx}{x} \right] \times \Gamma_R^{(N)} \left(\frac{Q_i}{\rho k}, \frac{t(\rho)}{\rho^2 k^2}, \lambda_R(\rho), 1 \right) \quad (3.54)$$

donde $t(\rho)$ y $\lambda(\rho)$ son el corrimiento de la temperatura y el acoplamiento, que satisfacen

$$\rho \frac{d\lambda(\rho)}{d\rho} = \beta(\lambda(\rho)) \quad (3.55)$$

$$\rho \frac{dt(\rho)}{d\rho} = \gamma_{\phi^2}(\lambda(\rho)) t(\rho). \quad (3.56)$$

En la ec. (3.54) la función γ_ϕ depende explícitamente del acoplamiento y de la escala. La ec. (3.55) es la misma que la ec. (3.48), sólo que la última es función del parámetro ρ . En la solución del grupo de renormalización, ec. (3.54), se elige que el parámetro arbitrario ρ

sea ρ_c dado por $\frac{t(\rho_c)}{\rho_c^2 k^2} = 1$, que en conjunción con las condiciones de normalización (3.38), (3.39) y (3.41) implica que $\xi^{-2} = \rho_c^2 k^2$. Sustituyendo en la ec. (3.54) se obtiene

$$\Gamma_R^{(N)}(Q_i, t, \lambda_R, k) = (\xi)^{N \frac{(d-2)}{2} - d} \exp \left\{ \frac{1}{2} N \int_{\frac{1}{k\xi}}^1 \gamma_\phi(\lambda_R(x)) \frac{dx}{x} \right\} \times \Gamma_R^{(N)}(Q_i, \xi, \lambda_R(k\xi)) \quad (3.57)$$

y evaluando en el punto fijo se tiene

$$\Gamma_R^{(N)}(Q_i, t, \lambda_R^*, k) = (\xi)^{N \frac{(d-2)}{2} - d} \exp \left\{ \frac{1}{2} N \int_{\frac{1}{k\xi}}^1 \gamma_\phi^*(\lambda_R^*(x)) \frac{dx}{x} \right\} \times \Gamma_R^{(N)}(Q_i, \xi, \lambda^*) \quad (3.58)$$

donde $\gamma_\phi^* = \gamma_\phi(\lambda^*)$. Entonces $\Gamma^{(N)}$ como función de ξ se escribe

$$\Gamma_R^{(N)}(Q_i, t, k) = \xi^{\frac{N(d-2)}{2} - d} \mathcal{G}^N(Q_i, \xi) \quad (3.59)$$

donde \mathcal{G}^N son funciones de escalamiento universales. Redefiniendo las variables de escalamiento para absorber las correcciones debido al escalamiento alrededor del punto fijo se obtiene [8, 10]

$$\Gamma_R^{(N)}(Q_i, t, k) = t^{\nu(d-N \frac{(d-2+\eta)}{2})} h^N(Q_i, t^{-\nu}) \quad (3.60)$$

donde h^N es una función universal. De la ec. (3.60) se encuentra para la susceptibilidad, $\chi = (\Gamma_R^{(2)}(Q=0))^{-1}$, que $\chi = t^{\nu(2-\eta)}$. De aquí se obtiene la ley de escalamiento $\gamma_e = \nu(2-\eta)$, donde hemos denotado γ_e como el exponente crítico asociado a la susceptibilidad, para distinguirlo del simbolo de la tensión superficial que hemos estado utilizando. El exponente ν esta asociado a la longitud de correlación, mientras que el exponente η esta asociado a la función de correlación de dos puntos, como se pudo notar antes. Esto se puede consultar en el Apéndice B.

La función de dos puntos definida previamente, en el espacio de momentos y en el límite asintótico se comporta como $\tilde{G}_c^{(2)}(Q) \sim Q^{2-\eta}$ en el punto crítico, donde observamos el exponente anómalo η . Para ver como se obtiene este exponente de las funciones de vértice, consideremos la ec. (3.54) en el punto fijo. Esta se puede reescribir como

$$\Gamma_R^{(N)}(Q, \lambda_R, k) = (\rho)^{(N+d-\frac{1}{2}Nd-\frac{N}{2}\gamma_\phi(\lambda^*))} \Gamma_R^{(N)}\left(\frac{Q}{k\rho}, \lambda(\rho), k\right). \quad (3.61)$$

En el caso particular de $N=2$ obtenemos la correspondiente función de dos puntos.

$$\Gamma_R^{(2)}(Q) = (\rho)^{2-\gamma_\phi(\lambda^*)} \Gamma_R^{(2)}(\rho^{-1}Q). \quad (3.62)$$

Esta expresión puede ser evaluada en el momento externo dilatado ρk para resultar

$$\Gamma_R^{(2)}(\rho Q) = (\rho)^{2-\gamma_\phi(\lambda^*)} \Gamma_R^{(2)}(Q), \quad (3.63)$$

y esto nos permite identificar el exponente crítico η como

$$\eta = \gamma_\phi(\lambda^*). \quad (3.64)$$

De esta manera el exponente anómalo η puede ser evaluado. Acerca de los otros exponentes α , β , γ , y ν , omitimos comentar, debido a que no son necesarios para nuestro estudio. El parámetro ρ en la ec. (3.54), indica el corrimiento de la escala del grupo de renormalización que estamos utilizando y nos conecta directamente con la longitud de correlación. Esto permite escribir las funciones de correlación directamente en términos de esta longitud ξ como se puede ver en la ec. (3.58). Además, ξ es una cantidad que se puede medir.

No debemos perder de vista la importancia del punto fijo en la teoría, ya que en este punto las funciones de vértice (correlación directa) son invariantes ante un cambio de escala; el punto fijo se consigue al exigir la siguiente condición sobre la función β ec. (3.55)

$$\beta(\lambda) = 0, \quad (3.65)$$

cuyas raíces λ^* son los puntos fijos del sistema. Es importante tomar en cuenta el comportamiento de la ec. (3.65) en los dos límites de interés. El primero es el de momentos pequeños (infrarrojo) y el segundo es el de momentos grandes (ultravioleta). Siempre que la constante de acoplamiento renormalizada λ_R , en la vecindad de los ceros de la función β , fluye hacia el punto fijo en cualquiera de los límites de pequeños momentos o altos momentos, pero nunca en ambos, se dice que el punto fijo es estable; dependiendo de hacia donde fluya puede ser estable en el infrarrojo o estable en el ultravioleta. El punto fijo estable en el infrarrojo es de gran relevancia en la física estadística. Los exponentes críticos y otras propiedades macroscópicas de una transición de fase son el resultado del comportamiento de largo alcance de las funciones de correlación (y por lo tanto de las funciones de vértice). La ec. (3.60) indica que si el punto fijo estable infrarrojo existe, sus propiedades controlan el comportamiento de largo alcance; las propiedades macroscópicas dependen únicamente de los puntos fijos y no de los parámetros microscópicos del Hamiltoniano. Para el problema de gravedad pequeña nos interesa el límite en el infrarrojo, ya que la predicción de campo medio es en el límite termodinámico y cuando la gravedad tiende a cero, que es el análogo de la temperatura crítica.

Para un GR estándar [8] la solución de la ec. (3.65) nos proporciona dos valores del acoplamiento que corresponden al punto fijo Gaussiano $\lambda_R = 0$ y al punto fijo en el límite termodinámico (Wilson-Fisher) $\lambda_R = \lambda^*$; para un GR de sistemas finitos tendremos 3 puntos fijos [10]. Para los fines de este trabajo, nos interesa el valor del acoplamiento en el límite termodinámico, y lo podemos obtener usando el GR estándar [8] o bien el GR

de sistemas finitos [10]. En caso de utilizar un GR para sistemas finitos, sólo tenemos que tomar el límite cuando el tamaño del sistema tiende a infinito [10]. El valor que se obtiene es el del punto fijo estable en el infrarrojo. Para ver la expresión diagramática de la función β consulte el Apéndice B. La solución de esta ecuación nos proporciona el valor del acoplamiento en el punto fijo λ_R^* . A orden de un lazo en el límite universal resulta

$$\lambda(k\rho) = \frac{2}{3(\mathcal{O}(k))}. \quad (3.66)$$

El hecho de considerar el límite universal es porque se busca universalidad en los resultados, aunque este concepto es más amplio [8]. El fondo de este punto es que la teoría $\lambda\phi^4$ no puede tener un punto fijo estable en el infrarrojo λ_R^* para Λ finito. La única manera en que se puede tener $\lambda_R = \lambda_R^*$ es cuando $\Lambda \rightarrow \infty$. En este sentido, la universalidad se puede entender como que por tomar el límite $\Lambda \rightarrow \infty$, se alcanza λ_R^* independientemente del valor inicial del acoplamiento λ_0 . De esta manera las cantidades físicas y los exponentes críticos llegan a depender únicamente del punto fijo. De acuerdo con lo anterior, el límite universal es equivalente al límite termodinámico (tamaño del sistema infinito) y se alcanza cuando se hace tender a infinito la escala inicial.

El diagrama aquí involucrado es fácil de evaluar, principalmente en el límite termodinámico (tamaño del sistema infinito). El resultado que se obtiene es, ver Apéndice B

$$\mathcal{O}(k) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{d-1}{2}} k^{d-5} \Gamma\left(\frac{5-d}{2}\right). \quad (3.67)$$

El valor de λ en este límite corresponde a su valor en el punto fijo; esto se obtiene al sustituir la ec. (3.67) en (3.66), y resulta

$$\lambda(k) = \frac{2}{3(\Gamma(\frac{5-d}{2}))} (4\pi)^{\frac{d-1}{2}} k^{5-d}. \quad (3.68)$$

Esta cantidad nos permite conocer explícitamente, aunque de manera aproximada, cada uno de los exponentes críticos.

3.5 Renormalización de la intercara líquido-vapor

En el Hamiltoniano desvestido de ondas capilares que se ha propuesto, ec. (3.9), queremos señalar que no hay necesidad de incluir términos de más altos momentos en el factor de $|\phi^2|$ o derivadas de orden superior de ϕ . Puede ser mostrado que estos términos en el Hamiltoniano son irrelevantes en el sentido de que no afectan el comportamiento crítico [8]. Esto se debe a que el modelo $\lambda\phi^4$ es universal, es decir que no se necesitan más términos de altos momentos en el coeficiente de ϕ^2 , ni potencias mayores del campo a ϕ^4 , ni términos de

momento en el coeficiente de ϕ^4 . Pero esto no implica que la teoría no tenga información de estas cantidades. Por ejemplo, con esta teoría podemos calcular funciones de correlación conectadas de orden N , $G_c^{(N)}$, sin necesidad de agregar un término $\lambda_N \phi^N$ en el Hamiltoniano efectivo. Lo mismo ocurre con los momentos de orden superior; éstos están contenidos en la teoría, sin necesidad de agregarlos en el Hamiltoniano efectivo. Esta es una de las bellezas de la teoría $\lambda\phi^4$, y vamos a utilizar este hecho para el cálculo de los momentos de orden superior. Nos interesan los momentos superiores de la función de vértice de dos puntos, ya que de acuerdo a la teoría microscópica, los momentos de esta función están relacionados con las propiedades interfaciales. Para analizar dicho caso veamos directamente la función de vértice renormalizada de dos puntos (Apéndice B), ec. (3.44), y vamos a centrarnos en el término $\frac{\lambda^2}{6}(\Theta_Q^k - \Theta_{Q=0}^k)$; podremos darnos cuenta de que el diagrama de Feynman que depende del momento externo contiene todas las potencias de él. Esto puede ser verificado al desarrollar el diagrama y encontrar que es una serie en potencias del momento externo, ver Apéndice B. Este hecho es explotado aquí para quedarnos a orden cuártico en el momento e identificar directamente por simple comparación con la teoría microscópica, la constante de rigidez (además de la tensión superficial).

Lo novedoso en el presente problema es precisamente la inclusión del término $\lambda\phi^4(\vec{R})$. Este término en el Hamiltoniano dará surgimiento a todos los términos de todos los órdenes en la función de correlación de dos puntos. Claramente, si λ es cero, se recupera el modelo Gaussiano; entonces $\gamma_0 = \gamma$ la tensión superficial real, $a_0/2 = \Delta\rho mg$ y todos los términos de altos órdenes tales como κ desaparecen. Es en esta manera que el término $\lambda\phi^4(\vec{R})$ hace el cálculo diferente. Queremos enfatizar que la motivación física para introducir esta contribución es la aparición del término de cuarto orden en el costo del gran potencial, debido a la fluctuación de la superficie dada por la ec. (3.2). En otras palabras, la expresión para la función de partición, ec. (3.9) y ec. (3.10), es una de las más simples que sigue de considerar la contribución no trivial de más bajo orden al gran potencial Ω . Este cálculo nos permite encontrar expresiones aproximadas para las cantidades que se pueden medir, que necesariamente dependen de los parámetros que se han definido en el modelo libre, pero también encontraremos la dependencia sobre la gravedad, que es precisamente lo que nos interesa.

Por otro lado, como ya se comentó previamente, uno puede escribir la función de dos puntos como una serie en potencias de los momentos externos. A orden cuártico resulta (ver Apéndice B) una expresión que se puede escribir en términos de la dilatación de los momentos externos y que después de evaluarla en el punto fijo es función únicamente de los momentos externos Q ,

$$\Gamma_R^{(2)}(\rho^{-1}Q) = k^2 + \rho^{-2}Q^2 + \rho^{-4}Q^4\kappa_b, \quad (3.69)$$

donde

$$\kappa_b(k) = \frac{\lambda^2}{6}k^{2d-12}I_0 = \left(\frac{2}{27k^2(\Gamma(\frac{5-d}{2}))}\right)^2(4\pi)^{d-1}I_0, \quad (3.70)$$

con I_0 una integral adimensional convergente que está dada por la siguiente expresión

$$I_0 = \int d^{d-1} p d^{d-1} q \frac{1}{(p^2 + 1)(q^2 + 1)[(p + q)^2 + 1]^3}. \quad (3.71)$$

La solución de la ecuación del grupo de renormalización ec. (3.47) con $L = 0$ (que indica que no se toman en cuenta las correlaciones de ϕ^2), proporciona una relación de la función de vértice en dos escalas distintas, que en términos de la función de correlación se escribe como

$$\Gamma_R(\vec{Q}) \approx \gamma_0(k\xi)^{-2+\gamma_\phi(\lambda^*)} [k^2 + (k\xi)^2 Q^2 - (k\xi)^4 \kappa_b Q^4 + \dots], \quad (3.72)$$

donde ξ es la longitud de correlación dada por la ec. (3.43), cuya dependencia sobre g es encontrada más adelante; k es la escala de renormalización arbitraria. Estos resultados, como veremos más adelante, nos permiten deducir la dependencia de las propiedades interfaciales γ , κ , etc. como funciones de la gravedad g . Nuevamente, si en el Hamiltoniano λ es igual a cero uno obtiene $\kappa_b = 0$, y entonces $\gamma = \gamma_0$ y $\kappa = 0$, esto es, recuperamos el modelo Gaussiano.

Para tener expresiones explícitas de las diferentes cantidades de interés, como funciones de la escala es necesario evaluarlas en el valor de λ^* , lo cual también nos permite obtener expresiones universales, es decir que cantidades que sólo dependen del punto fijo; en este caso nos interesa conocer el valor del exponente η , que como se vió en la sección anterior está relacionado con una de las funciones de Wilson $\gamma_\phi(\lambda^*)$, y cuyo valor en el punto fijo nos proporciona el exponente η . A nivel de un lazo, $\gamma_\phi(\lambda^*)$ se anula, así que su contribución a orden más bajo es a nivel de dos lazos; evaluada en el punto fijo de Ising da como resultado [8, 9] (Ver apéndice B).

$$\gamma_\phi(\lambda^*) \approx \frac{(5-d)^2}{54} \quad (3.73)$$

De acuerdo con la ec. (3.72) la forma de escalamiento de la función de correlación resulta como se esperaba [5, 7, 47]; esto es, tal función se escala como $\Gamma = \Gamma(\frac{r}{\xi})$. Sin embargo, ξ no es igual a la longitud capilar clásica a menos que $\eta = 0$. La existencia de la anterior dimensión anómala está de acuerdo con la hipótesis de escalamiento propuesta por Romero-Rochin, Varea y Robledo [7]. Ahora sólo resta hacer la conexión con los resultados exactos, ecs. (2.86) y (2.92).

Primero hacemos la identificación principal que se obtiene de igualar la función de vértice renormalizada a momento externo cero $\Gamma_R(Q = 0)$, ec. (3.72), con la función de correlación transversal directa real $\tilde{C}(Q = 0)$, ec. (3.6); se obtiene

$$\Delta p m g = \gamma_0(k\xi)^{-2+\eta} k^2. \quad (3.74)$$

El resultado principal aquí es que encontramos la dependencia de la longitud de correlación ξ como función de la gravedad. Esto es

$$\xi \sim g^{-\frac{1}{2-\eta}}. \quad (3.75)$$

Uno puede ver directamente de la ec. (3.74) que si $\eta = 0$, ξ es igual a la longitud capilar clásica.

Con la identificación de la longitud de correlación ξ , ec. (3.75), podemos predecir la dependencia de la tensión superficial con la gravedad ec. (3.7) y la curvatura de rigidez ec. (3.8), recordando que la primera es proporcional al segundo momento de la función de correlación y la segunda al cuarto momento. La tensión superficial es

$$\gamma = \gamma_0 (k\xi)^\eta \sim g^{-\frac{\eta}{2-\eta}}. \quad (3.76)$$

Este resultado puede parecer completamente sorprendente ya que muestra que conforme la gravedad se hace muy pequeña la tensión superficial diverge. Esto indica que la energía libre no favorece grandes ondulaciones de la superficie. El resultado, sin embargo, está de acuerdo con las conclusiones obtenidas por Robert [12], quien argumenta que el segundo momento transversal de la función de correlación directa $C(z, z'; |\vec{r}|)$ no existe en ausencia de campo externo para $d \leq 3$. La manipulación de este resultado en las expresiones de la tensión superficial también indica una ausencia de separación de fase en $d \leq 3$, o en otras palabras, que una estructura de intercara plana no es sostenible. Sin embargo, en nuestro caso no es la única cantidad que diverge, ya que el coeficiente de rigidez de flexión también diverge y, además, es negativo. El signo negativo también ha sido obtenido en las simulaciones numéricas de dinámica molecular realizadas por Stecki [13],

$$\kappa = -\gamma_0 (k\xi)^{2+\eta} \kappa_b \sim -g^{-\frac{(2+\eta)}{(2-\eta)}}. \quad (3.77)$$

La rigidez de flexión, que está relacionada con el cuarto momento de la función de correlación directa, tiene un comportamiento que no es intuitivo. Sin embargo, este comportamiento está de acuerdo con la predicción del modelo extendido de campo medio, aunque no en cuanto a la forma. El signo obtenido no sólo está de acuerdo con simulaciones numéricas, también está de acuerdo con los resultados de campo medio obtenidos para la rigidez de flexión [48], como se podrá ver en el Capítulo IV de este trabajo. Por otro lado, los recientes experimentos de dispersión realizados por Fradin [14] también indican que el signo negativo es correcto.

Un coeficiente de rigidez de flexión negativo favorece grandes curvaturas de la intercara. Sin embargo, conforme g tiende a cero, κ crece más rápido que γ , de tal manera que pueden resultar grandes ondulaciones de la superficie. Esto es ciertamente un argumento físico que apoya el hecho esperado de que cuando $g \rightarrow 0^+$, la intercara crece y es inestable, como lo sugiere el modelo clásico de ondas capilares. Sin embargo, cuando la gravedad llega a ser más pequeña, los términos de más alto orden en la función de

correlación transversal $\tilde{C}(Q)$ son cada vez más y más relevantes. En particular, en $g = 0$, el cálculo del grupo de renormalización indica el comportamiento singular bien conocido [8], $\Gamma(Q, g = 0) \sim Q^{2-\eta}$ que previene el desarrollo en potencias de Q , y por lo tanto, la definición misma de γ y κ

3.6 Comentarios finales y conclusiones

Un punto importante que debemos señalar aquí es que el estado $g = 0$ no es una continuación analítica del límite $g \rightarrow 0$. Esto es, por pequeña que sea la gravedad el sistema se separa en dos fases, mientras que en $g = 0$ el sistema es homogéneo. Esto es clave para entender lo que se ha realizado en este trabajo, tomando en cuenta también las diferencias que se expresaron al principio de este capítulo con respecto a las intercaras, membranas y surfactantes. El trabajo que se ha presentado aquí recibió una crítica “muy fuerte” [49], que encuentra su apoyo ignorando estas diferencias. El punto central de la crítica es que en $g = 0$ la intercara no satisface los requisitos de simetría, como son traslación y rotación. Sin embargo, los autores de esta crítica ignoran que la intercara debe su existencia al campo externo y que en ausencia de campo externo el sistema es homogéneo [50], es decir, no existe ninguna inhomogeneidad como la intercara misma. Este argumento, por supuesto, es válido únicamente para un sistema de una sustancia pura de un sólo componente, no así para membranas y surfactantes que existen aún en ausencia de campo externo. De manera que si uno exige los requisitos de simetría (traslación y rotación) para cada una de estas intercaras en campo externo igual a cero, no habría ningún problema para los tres tipos de intercaras fluidas considerados aquí, pues en el primer caso es una fase homogénea que cumple perfectamente estos requisitos; en los dos últimos casos es trivial pues uno los puede ver como un “modelo de tambor”, el cual es invariante ante rotaciones y traslaciones en ausencia de campo [51, 52]. El modelo de tambor considera a la intercara como semi-rígida, y en la cual la tensión superficial actúa como la única fuerza restauradora de las desviaciones de la intercara plana. El modelo de tambor toma en cuenta únicamente configuraciones de intercaras que pueden ser representadas en la forma $z = f(\vec{r})$. Ciertamente, si uno considera un modelo tipo van der Waals que supone la existencia de una intercara intrínseca con un ancho fijo o definido, independientemente del campo externo, esto también es cierto. Pero como ya hemos comentado previamente, dicho modelo no describe de manera correcta las fluctuaciones del sistema, y por lo tanto, no puede considerarse como una explicación adecuada para el caso que hemos discutido en este Capítulo. El modelo de van der Waals es una buena aproximación a nivel de campo medio para estudiar energías libres de superficies, así como también para obtener la dependencia de las propiedades interfaciales en los parámetros microscópicos del modelo que describen al fluido; de hecho, explotaremos este aspecto en el siguiente Capítulo.

Después de haber señalado la diferencia entre una intercara de un fluido simple

y una membrana, queda claro que los trabajos de renormalización de membranas [53, 54] debido a vibraciones térmicas, no corresponden a la situación física que estudiamos aquí; así como tampoco corresponden a la situación de una intercara cerca del punto crítico. En ambos casos la temperatura juega un papel fundamental para que esos sistemas experimenten esos comportamientos. En el caso que se ha tratado aquí, el campo externo es el que juega el papel fundamental.

Los resultados que se han obtenido pueden parecer sorprendentes si uno se desconecta de las teorías microscópicas. Como hemos venido haciendo énfasis, la gran diferencia con las teorías fenomenológicas es que éstas proponen las propiedades interfaciales como simples constantes independientes del estado termodinámico del sistema. Por el contrario, el modelo microscópico de ondas capilares que hemos descrito aquí, considera las propiedades interfaciales como cantidades derivadas que dependen del estado termodinámico a través de la función de correlación directa del fluido, así como también del perfil de densidad, y de esta manera, del campo externo. Vemos que por tomar en cuenta el hecho de que el modelo de ondas capilares no consiste únicamente de los términos del modelo usual [3], sino que existen términos de orden superior cuya consideración en el Hamiltoniano dependen de la situación física prevaleciente, da lugar a las dependencias no triviales en términos de la gravedad. De esta manera, el modelo de ondas capilares prueba ser el mejor para describir el comportamiento de la intercara.

El escalamiento correcto ha sido obtenido al auxiliarnos con las herramientas del GR. El resultado que en particular parece más novedoso es el de la tensión superficial, ec. (3.76), que generalmente se supone constante. Queremos enfatizar que no hay evidencia física que en las condiciones de campo externo tendiendo a cero debiera ser constante; en otras palabras, tal resultado es confiable a menos que se demuestre que en las condiciones en que se ha analizado la intercara el comportamiento del ancho sea analítico, además de que esto indicaría que el modelo clásico de ondas capilares es suficiente para describir el comportamiento de la intercara en cualquier situación física.

Para gravedad pequeña el presente resultado podría ser experimentalmente probado. Sin embargo, parece que en los experimentos de microgravedad [55] las condiciones son tales que los estados líquido-vapor obtenidos están en la forma de gotas de una de las fases, ya sea líquido o vapor. Para probar las predicciones de este trabajo, la intercara plana debería permanecer fija mientras que el tamaño del sistema se hiciera más grande que la longitud de correlación ξ esperada para los valores dados de gravedad; para así simular el tamaño infinito del sistema que este análisis requiere. Para $d = 3$, la superficie es bidimensional y el resultado exacto de Ising predice $\eta = \frac{1}{4}$. Naturalmente, esta dependencia puede ser probada únicamente dentro de la región de Ginzburg. Fuera de esta región campo medio es válido, entonces γ es constante, y aunque κ es finito, se convierte en una cantidad irrelevante para determinar el comportamiento de la intercara para valores pequeños de la gravedad. Finalmente, como el modelo clásico de ondas capilares sugiere [3], si uno identifica el cuadrado del ancho de la intercara como el valor de la función de correlación

altura-altura en $\vec{R} = 0$, esto es $W^2 = S(0)$, ec. (2.94), la presente ley de escalamiento predice que el ancho diverge como $W^2 \sim \xi^{3-d-\eta}$ para $d < 3$. Debido a que la función de correlación $H(0)$ parece finita para $d \geq 3$, uno puede concluir que el ancho de la intercara diverge cuando la gravedad se hace muy pequeña [7, 47]. Por otro lado, si el modelo clásico de ondas capilares es correcto a valores arbitrariamente pequeños de g , entonces uno encuentra en $d = 3$ la divergencia logarítmica bien conocida en términos de la longitud capilar, $W \sim \ln(L_c)$ [3, 11]. Esto podría significar que el comportamiento crítico de la intercara es siempre de tipo campo-medio, un resultado que debería ser verificado.

Los resultados presentados se han obtenido en base a una propuesta "atrevida" para describir el comportamiento de la intercara, a saber, que las propiedades críticas de la intercara en el límite de gravedad pequeña son del tipo Ising. Sin embargo, la teoría de funcionales de la densidad permite considerar tantos términos como sea posible en el cálculo del costo en el gran potencial debido a una fluctuación; esto significa que términos de más alto orden que los del modelo usual de ondas capilares son posibles. Se podría pensar que una demostración rigurosa sobre la validez de los resultados del modelo clásico de ondas capilares en el límite en que la gravedad tiende a cero, debe ser tal que pruebe que tomando en cuenta los términos de orden superior, el comportamiento es el mismo o bien que estos términos son irrelevantes para describir el comportamiento del sistema. O dicho de otra manera, que la serie del gran potencial se debe cortar a segundo orden en las fluctuaciones. Sin embargo, no hay una razón física para que esto ocurra y es generalmente la dificultad técnica para tratarlos lo que origina que los términos de orden superior queden excluidos.

Para finalizar este Capítulo queremos mencionar brevemente posibles extensiones de este trabajo. Primero, reconocemos que la propuesta que conduce a los resultados interesantes mostrados aquí puede ser cuestionada en el sentido de que si el comportamiento del ancho de la intercara, en el límite en que la gravedad se hace pequeña, no es descrito por la clase de universalidad del modelo $\lambda\phi^4$, entonces los resultados podrían ser incorrectos. Esto nos lleva a proponer como un trabajo a futuro el utilizar otras clases de universalidades que tentativamente podrían describir el comportamiento de la intercara. Una segunda actividad interesante es el análisis de la región de Ginzburg para determinar si el comportamiento del ancho de la intercara cuando $g \rightarrow 0$ es o no de tipo campo medio. Y, finalmente, proponemos analizar el comportamiento de la intercara para un sistema de tamaño finito; lo que se espera es que se mantenga el comportamiento de las cantidades interfaciales aquí mostradas a medida que el tamaño del sistema crece.

Capítulo 4

Propiedades interfaciales de intercaras con geometrías plana, esférica y cilíndrica en campo medio

El problema de la intercara líquido-vapor ha sido ampliamente estudiado desde hace varias décadas [56, 57, 58]. Sin embargo, cuando se analizan los reportes que se han tenido en los últimos años uno puede observar que a diferencia de la física estadística de intercaras planas donde existen resultados rigurosos bien establecidos [17, 29], esto no ocurre para las geometrías curvas en general, ni aún en los casos más sencillos como por ejemplo la esférica y la cilíndrica [20, 21, 22, 48]. Esto no significa que no se hayan hecho esfuerzos suficientes hasta ahora para entender el comportamiento de las intercaras curvas; por el contrario, la historia de los trabajos en esta dirección es muy amplia. Se pueden encontrar trabajos de fundamentos de intercaras curvas que van muy atrás, a los trabajos pioneros de Gibbs [58] y se puede notar que un trabajo más reciente del problema de intercaras curvas se registra hace aproximadamente 50 años con Tolman[56]. Un impulso muy fuerte en esta dirección fue dado con la contribución de Helfrich en 1973 [16] quien propuso un Hamiltoniano fenomenológico que se puede escribir en términos de las curvaturas. En ese modelo, la tensión superficial es la curvatura de orden cero, pero además de la tensión superficial, incorpora dependencias de la energía libre en la curvatura espontánea y en las curvaturas media y Gaussiana enriqueciendo aún más la física del problema; de esta manera, en la actualidad existe una diversidad de trabajos que se han realizado con el propósito de tener expresiones explícitas de las propiedades interfaciales tales como la tensión superficial, la longitud de Tolman y las constantes de rigidez [17, 20, 21, 48]. Sin embargo, sucede algo interesante en los resultados obtenidos en estos trabajos, pues se observa que los resultados obtenidos por los distintos grupos [2, 17, 20, 21, 48] generalmente coinciden a nivel de la tensión superficial, pero más allá de esta cantidad, existe una divergencia en los resultados. En otras palabras, las propiedades interfaciales tales como la longitud de Tolman, y las

constantes de rigidez tienen factores numéricos distintos. Más aún, existen casos extremos donde difieren los signos y las expresiones mismas, de manera que es muy difícil hallar dos trabajos en el que los resultados obtenidos para las propiedades interfaciales sean los mismos.

Uno podría tratar de justificar esta discrepancia diciendo que esta diferencia se debe a que existen diversos esquemas de aproximación para el estudio de la intercara. Aún así, básicamente podemos identificar dos esquemas de aproximación (ver Capítulo 2) que son: la de tipo van der Waals y la microscópica vía fluctuaciones. Cabe mencionar que la aproximación por la vía microscópica no sólo sirve para el estudio por la ruta de las fluctuaciones, también es posible estudiar el sistema en equilibrio utilizando teorías microscópicas, como se mostró también en el Capítulo 2. En este capítulo se presentan resultados que se han obtenido del estudio de la intercara por la ruta del equilibrio a través del tensor de esfuerzos, en la aproximación de campo medio. Conviene mencionar que dentro de este esquema de aproximación se presentan tres puntos de vista, el primero es fenomenológico y los dos últimos son microscópicos con funcionales de la densidad.

El modelo de van der Waals, tal cual, ha sido ampliamente explotado en el cálculo de las propiedades interfaciales por Blokhouis et al. [20]. Para esto, ese grupo considera la energía libre del modelo de van der Waals extendida con un término de laplaciano cuadrado. Este modelo extendido con término de laplaciano cuadrado fue introducido por Romero-Rochín et. al. [17]. La característica principal en los trabajos de Blokouis et al. es que utilizan la aproximación de Fisher y Wortis [22], la cual consiste en suponer que para grandes radios de curvatura algunas cantidades termodinámicas se pueden desarrollar en potencias del inverso del radio de curvatura. En particular, el desarrollo del perfil en esta aproximación es lo que facilita el cálculo de las propiedades interfaciales; entonces, la forma que toma la energía libre de van der Waals es comparada con la energía libre de Helfrich, lo cual permite identificar las propiedades interfaciales. En la parte final de este capítulo se muestra explícitamente, a manera de ilustración, los resultados a que conduce la aproximación de Fisher y Wortis utilizada en la expresión del gran potencial obtenido para el caso de una intercara esférica.

Una versión modificada de la teoría de van der Waals es propuesta por Dietrich et. al. [21]. Según estos trabajos, es necesario añadir dos pasos más al modelo original de van der Waals para describir correctamente el comportamiento de la intercara o dicho de otra manera, según ellos para describir correctamente la intercara se deben seguir tres pasos. El primer paso consiste en suponer la existencia de la intercara intrínseca de van der Waals. El segundo paso consiste en suponer ondulaciones a la superficie original de van der Waals, donde ésta es vista como la superficie de referencia respecto de la cual se miden estas ondulaciones. Finalmente en el tercer paso, el Hamiltoniano efectivo que obtienen, el cual se supone describe la intercara completamente, es utilizado en el factor de Boltzmann; con esto suponen que las distintas configuraciones de la deformación de la intercara son tomadas en cuenta. Para este análisis utilizan un funcional de la densidad

cuyo potencial de interacción es separado en dos contribuciones, una parte repulsiva de corto alcance y una parte atractiva de largo alcance. Esta separación les permite tener una expresión del gran potencial que depende explícitamente de ambos potenciales de corto y largo alcance. El objetivo principal de esos trabajos es obtener un Hamiltoniano efectivo en que se puedan identificar las contribuciones debidas a las curvaturas. Para llegar a tales resultados, suponen que el gran potencial se puede separar en distintas contribuciones independientes, bulto, superficie, línea y punto [21]. Se puede argumentar una objeción a este procedimiento, basado en que la separación del gran potencial en las diversas contribuciones es arbitraria. El otro punto de vista dentro de la ruta del equilibrio es impulsado por Romero-Rochín, Varea, Robledo y Percus [1, 2, 7, 17] (VRRVRP). Ellos suponen la existencia de un funcional de energía libre que contiene toda la información del sistema como ya se comentó ampliamente en el Capítulo 2, véase la ec. (2.14). Por esta vía, que es la ruta del equilibrio, se minimiza el gran potencial y la ecuación de Euler-Lagrange (EL) resultante se manipula de tal manera que permite distinguir la condición de equilibrio mecánico, como una ecuación de balance de fuerzas, y de donde surge de manera natural el tensor de esfuerzos. Los autores muestran en dichos trabajos las ideas para desarrollar un formalismo en términos del tensor de esfuerzos. Más aún, han obtenido de manera rigurosa que es posible escribir el gran potencial en términos únicamente de la componente normal del tensor de esfuerzos, de tal manera que el gran potencial se puede separar en dos partes: una contribución del bulto y otra de la de la superficie (2.136). Este punto de vista es el más cercano a primeros principios y de aquí los resultados antes mencionados tienen una demostración menos ad-hoc a diferencia de los puntos de vista anteriores. Se han realizado ya algunos trabajos con este formalismo para el cálculo de las propiedades interfaciales [2, 48]. Pero la diferencia entre estos trabajos y el que se presenta en este capítulo es que para nuestro estudio incorporamos la expresión más general del tensor de esfuerzos (2.137), y se espera que las cantidades interfaciales sean por lo tanto más precisas. Estos resultados no han sido reportados antes.

Los dos primeros puntos de vista, de Blokhuis et al. [20] y de Dietrich et al. [19], no tienen manera de localizar la superficie divisora de Gibbs, por lo cual su elección es un tanto arbitraria. En el trabajo aquí presentado se tiene la ventaja de que el formalismo desarrollado permite decir donde se localiza la superficie divisora de Gibbs, que es precisamente en la región donde el gradiente del perfil de densidad es distinto de cero, es decir donde se localiza la inhomogeneidad.

Sin embargo, se esperaría que estos trabajos por ser de tipo campo promedio, sean equivalentes. Reconociendo desde luego que un análisis estadístico más completo puede ser obtenido por la vía microscópica (fluctuaciones) debido a que desde este punto de vista la intercara depende del estado termodinámico del sistema, y su existencia no es arbitraria como en el esquema fenomenológico, (véase el Capítulo 3).

Uno no debe esperar diferencia en los resultados, después de todo no debe ser tan importante la ruta por la cual se resuelve un problema, si el resultado es el mismo. Sin

embargo, esto no ocurre en este problema de la intercara líquido-vapor, lo que nos obliga a la siguiente pregunta, ¿cuál es el esquema de aproximación correcto?. La respuesta no es nada fácil si consideramos que cada uno de los grupos está convencido de que sus resultados son correctos. El punto de vista fenomenológico tiene la desventaja de que los términos en las expresiones de la energía libre son colocados "a mano". Evidentemente que una propuesta para el estudio de la intercara lo más apegada posible a primeros principios tiene ventajas; la teoría microscópica implementada por Romero-Rochín et. al. parece tener esta virtud [1, 2, 7, 17]. Este enfoque, como hemos dicho antes, le deja más libertad al sistema de seleccionar los términos que lo describen. Ya que en este punto de vista el funcional de la energía libre contiene toda la información del sistema, lo restante es saber operar sobre él para extraer la información relevante. El presente trabajo no pretende resolver la discrepancia entre los distintos puntos de vista, como tampoco es el propósito explotar la divergencia que existe en los resultados para añadir un resultado más. Lejos de esto, este análisis está inspirado en los trabajos de Romero-Rochín y Percus [2, 17, 32], donde los autores construyen la expresión más general del tensor de esfuerzos, de manera exacta, para la intercara de un fluido inhomogéneo.

El capítulo se compone de varias secciones con el propósito de ser lo más claro posible en la presentación del tema. En la Sección 4.1 se escribe el gran potencial como función del tensor de esfuerzos y se muestra que puede reducirse a una expresión más sencilla en la aproximación del modelo de van der Waals, donde la expresión resultante depende directamente del perfil de densidad. Con esta expresión se calcula el gran potencial para las geometrías plana, esférica y cilíndrica. En estos resultados con un perfil de densidad general, se realiza la aproximación al perfil de densidad de tipo escalón, en el que el cambio de la densidad ocurre sobre una superficie matemática sin ancho. El resultado así obtenido se compara con la contribución de la superficie a la energía libre propuesta por Helfrich, y se identifican las propiedades interfaciales. En la Sección 4.2 se resumen los resultados, donde se puede ver el cálculo de cada una de las constantes de curvatura por separado. En la subsecuente sección se comparan los resultados obtenidos con los que se han obtenido desde otros puntos de vista. También se realiza el cálculo de la intercara esférica en la aproximación de Fisher y Wortis [22]. Esto con la finalidad de comparar con los resultados obtenidos por Blokhuis et. al [20]. En la sección 4.4 se hacen los comentarios finales.

4.1 Tensor de esfuerzos y resultados

Los funcionales de la densidad permiten tratar ambos esquemas de cálculo, equilibrio y fluctuaciones, para la intercara líquido-vapor. En este capítulo utilizamos el esquema de la ruta del equilibrio tratado con funcionales de la densidad, así como los resultados que se han obtenido por esta vía. En el Capítulo 2 observamos que la aplicación del principio variacional sobre el gran potencial conduce a una ecuación de Euler-Lagrange, ec. (2.12),

que proporciona el perfil de equilibrio. Sin embargo, teniendo en cuenta que la ec. (2.12) representa la condición de equilibrio para el sistema inhomogéneo, ésta se puede modificar de tal manera que sea posible identificar la condición de equilibrio mecánico como una ecuación de balance de fuerzas, ec. (2.130), de donde emerge de manera natural el tensor de esfuerzos. También se ha demostrado que es posible tener una expresión muy general del tensor de esfuerzos, ec. (2.137), [18] que es simétrica. Sin embargo, tiene la característica de no ser único, lo cual se puede apreciar por la existencia del parámetro λ . El tensor de esfuerzos no es único debido a que existe una libertad de norma en su determinación; esto se puede ver directamente si en la ecuación de balance de fuerzas se adiciona un tensor u otro término cuya divergencia sea cero: se cumple que no modifica la condición de equilibrio mecánico ec. (2.130).

El hecho que el gran potencial se pueda separar en dos contribuciones (2.136) es un resultado muy importante para el estudio de los fluidos inhomogéneos. Además, si uno observa el gran potencial como una cantidad extensiva, se esperaría un resultado con esta forma. Esta estructura tiene además la ventaja de ser muy práctica para propósitos de cálculo y las cantidades interfaciales emergen de manera directa, como se verá más adelante. De aquí podemos ver que todo el trabajo consiste en calcular la componente normal del tensor de esfuerzos. Entonces, nuestro cálculo también nos permitirá indirectamente verificar qué tan cierto es que en la región interfacial donde el sistema es inhomogéneo, el gran potencial Ω_0 asociado a un modelo de tipo van der Waals puede ser separado en contribuciones de bulto y de superficie

$$\Omega_0 = \Omega_{bulto}[\rho_{equi}(\vec{r})] + \Omega_{inh}[\rho_{equi}(\vec{r})]. \quad (4.1)$$

La contribución del bulto contiene términos de presión-volumen para el caso homogéneo, y para este caso, además de este término nos da las contribuciones que permiten excluir la intercara del bulto. En tanto que el término Ω_{inh} considera a la superficie y esperamos que cumpla una ecuación tipo Helfrich [16]. Es decir, esperamos que Ω_{inh} se pueda escribir de la siguiente manera,

$$\Omega_{inh} = \int ds[\gamma - 2\kappa c_0 J + \kappa J^2 + \bar{\kappa} K], \quad (4.2)$$

donde ds es el elemento de área, γ es la tensión superficial, c_0 es la curvatura espontánea, J excepto por un factor es la curvatura media, κ y $\bar{\kappa}$ son las constantes de rigidez asociadas a las curvaturas media y Gaussiana. La curvatura espontánea es $c_0 = \frac{1}{R_0}$, donde R_0 el radio de curvatura en ausencia de cualquier perturbación. Las curvaturas media $H = \frac{J}{2}$ y Gaussiana K son la traza y determinante del tensor de curvatura, en el punto \vec{r} de la superficie interfacial; en un punto de la superficie, en términos de los radios principales de curvatura R_1 y R_2 , $J = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$. De aquí

$$H = \frac{J}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.3)$$

y

$$K = \frac{1}{R_1 R_2}. \quad (4.4)$$

La justificación de que el gran potencial que describe la región inhomogénea del sistema se pueda escribir de la manera dada por la ec.(4.2), se encuentra sustentada en el hecho físico de que la energía libre del sistema puede ser modificada debido a que varíe el área de la superficie y también porque la superficie pueda curvarse. Por esto, se pueden asociar cantidades interfaciales tales como la tensión superficial, la longitud de Tolman y los términos de rigidez de curvatura media y Gaussiana. El significado físico de estas cantidades es simple. La tensión superficial es la energía libre por unidad de área, la longitud de Tolman mide la diferencia en la tensión superficial entre intercaras esféricas y planas (más adelante se menciona el origen de esta cantidad); las cantidades κ y $\bar{\kappa}$ miden cambios en el gran potencial o en la energía libre debido a desviaciones sobre de la curvatura espontánea c_0 y debido a la curvatura Gaussiana, respectivamente. Las cantidades antes mencionadas, γ , c_0 , κ y $\bar{\kappa}$, constituyen las cantidades interfaciales que queremos calcular. El procedimiento se puede esbozar de la siguiente manera. Con la expresión del tensor de esfuerzos, ec. (2.137), calculamos la variación de la energía libre para el modelo de van der Waals; teniendo esta expresión calculamos la componente normal del tensor de esfuerzos y finalmente el gran potencial de donde se identifican las propiedades interfaciales, al comparar con la ec.(4.2).

Para un sistema inhomogéneo de tipo líquido-vapor, el perfil de densidad de equilibrio $\rho_0(\vec{r})$ es uniforme en cada una de las fases del bulto sea líquido o vapor, pero es no-uniforme en la región interfacial que separa las dos fases del bulto. En esta región el perfil cambia abruptamente de uno de sus valores del bulto a otro. El cambio experimentado es reflejado en el gradiente de la densidad $\nabla\rho_0(\vec{r})$, el cual es cero en todas partes excepto en la región interfacial donde es agudamente picudo [1, 17].

Sin embargo, en las teorías que no tienen manera de localizar esta superficie, introducen una superficie matemática divisora R en la región de la intercara. El valor de la energía libre de superficie es independiente de la elección de la superficie divisora a orden $\frac{1}{R}$ [31, 56]. La cantidad asociada a este orden de aproximación algunos la llaman longitud de Tolman [20], pero en general se conoce como la curvatura espontánea [16, 17] y en este trabajo seguimos el segundo punto de vista. Esto implica que la longitud de Tolman o curvatura espontánea también es independiente de la elección de la superficie divisora. Esto podría ser un argumento para justificar la divergencia en los valores obtenidos para los términos de segundo orden. El argumento entonces sería que los resultados obtenidos para los términos de segundo orden difieren debido a que en cada punto de vista la localización de la superficie divisora es distinta. De manera que distintas elecciones naturales de la superficie divisora dan lugar a: la superficie de tensión, la cual hace la ecuación de Laplace exacta y donde puede ser decirse la tensión superficial actúa; y la superficie divisora equi-

molar definida de tal manera que el exceso de densidad es cero. La longitud de Tolman se define como el límite planar de la diferencia entre estas dos superficies divisoras,

$$\delta = \lim_{R_e, R_s \rightarrow \infty} (R_e - R_s) = z_e - z_s. \quad (4.5)$$

Ambos z_e y z_s son localizados en la intercara y por lo tanto la longitud de Tolman se espera que sea del orden del ancho de la intercara.

El gradiente del perfil de densidad también define la normal $\hat{n}(\vec{r})$ a la superficie que representa la intercara. De manera que la componente normal del tensor de esfuerzos se puede calcular como $\sigma^N = \hat{n} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \hat{n}$. De acuerdo con la ec. (2.136) la integración de σ^N en todo el espacio proporciona la parte de bulto del gran potencial Ω . Se debe tener en cuenta que σ^N cerca de la intercara tiene el significado físico de una presión actuando sobre la intercara. Lejos de la intercara el fluido es uniforme y la componente normal del tensor de esfuerzos σ^N es (menos) la presión comúnmente conocida. Por lo tanto Ω_{inh} representa la contribución de la superficie a la energía, pues esta cantidad sólo es distinta de cero en la región interfacial donde $\nabla\rho(\vec{r}) \neq 0$. Con base en lo anterior, los cálculos que a continuación se llevan a cabo tienen por objeto demostrar que Ω_{inh} proporciona de manera correcta la tensión superficial y las correcciones debido a las curvaturas.

La variación de la energía libre indicada en la expresión del tensor de esfuerzos (2.137), se debe evaluar para el modelo que se está tomando en consideración para describir la región inhomogénea. Por ejemplo, el caso que vamos a considerar aquí, es el modelo de van der Waals, que es la aproximación más simple para describir un sistema líquido-vapor en coexistencia. El funcional de energía libre $F[\rho]$, en este caso viene dado por,

$$F[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f_0(\rho(\vec{r})) + (1/2) \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \tilde{w}(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'). \quad (4.6)$$

Donde f_0 es la densidad de energía libre y $\tilde{w}(\vec{r} - \vec{r}')$ es el potencial de interacción entre las partículas, el cual es de corto alcance. Entonces, si identificamos $F[\rho(\vec{r})]$ como

$$F[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r})), \quad (4.7)$$

de aquí se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{\delta f(\vec{r}, \rho)}{\delta \rho(\vec{r}')} &= \frac{df_0(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &+ \frac{1}{2} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \int d\vec{r}'' \tilde{w}(\vec{r} - \vec{r}'') \rho(\vec{r}'') \rho(\vec{r}'') \\ &+ \frac{1}{2} \rho(\vec{r}) \tilde{w}(|\vec{r} - \vec{r}'|). \end{aligned} \quad (4.8)$$

La variación de la energía libre del modelo de van der Waals (4.8), se puede expresar en términos de las variables indicadas en el tensor de esfuerzos $\tilde{\sigma}$, ec. (2.137),

usando la sustitución $\vec{r} \rightarrow \vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'$ y $\vec{r}' \rightarrow \vec{r} + \lambda\vec{r}'$, y con esto la ec. (4.8) queda de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{\delta f(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}')}{\delta \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}')} &= \frac{df_0(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}')}{d\rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}')} \delta(-\vec{r}') + \\ &\frac{1}{2} \delta(-\vec{r}') \int d\vec{r}'' \tilde{w}(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}' - \vec{r}'') \rho(\vec{r}'') \\ &+ \frac{1}{2} \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \tilde{w}(|\vec{r} - \vec{r}'|). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Al introducir esta variación de la energía libre en la expresión del tensor de esfuerzos, obtenemos una versión más simplificada de éste que ahora depende directamente del perfil de densidad. Esta expresión es

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \tilde{w}(|\vec{r}'|) r'_\alpha \nabla_\beta \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \tilde{w}(|\vec{r}'|) r'_\beta [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ &- r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}')], \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde α y β indican las componentes cartesianas del tensor de esfuerzos, es decir r_α es la $\alpha = x, y, z$ componente cartesiana del vector \vec{r} . Los índices repetidos indican suma.

Este es el tensor de esfuerzos exacto para una energía libre de van der Waals. Ahora se aplicará a las distintas geometrías. El procedimiento que aquí se sigue nos va a permitir conocer una expresión muy simple del gran potencial para cada una de las geometrías plana, esférica y cilíndrica.

Como hemos notado, en el formalismo que estamos utilizando para el cálculo del gran potencial y en particular para Ω_{inh} , sólo la componente normal del tensor de esfuerzos es necesaria para obtener las propiedades interfaciales. Esto se puede ver más claramente si multiplicamos la ec. (4.10), por los vectores unitarios normales propios de la geometría en cuestión, es decir por $\hat{n}_\alpha(\vec{r})$ y $\hat{n}_\beta(\vec{r})$. Esto es,

$$\Omega_{inh} = \int d\vec{r} \sigma_{inh}^N(\vec{r}) = \int \hat{n}_\alpha(\vec{r}) \sigma_{inh}^{\alpha\beta} \hat{n}_\beta(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.11)$$

Los vectores unitarios se pueden calcular en términos del perfil y su definición es,

$$\hat{n}_\alpha(\vec{r}) = \frac{\nabla_\alpha \rho(\vec{r})}{|\nabla_\alpha \rho(\vec{r})|}. \quad (4.12)$$

Sustituyendo el tensor (4.10) explícitamente en el gran potencial de la intercara, obtenemos

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{w}(|\vec{r}'|) \hat{n}_\alpha(\vec{r}) \hat{n}_\beta(\vec{r}) \times$$

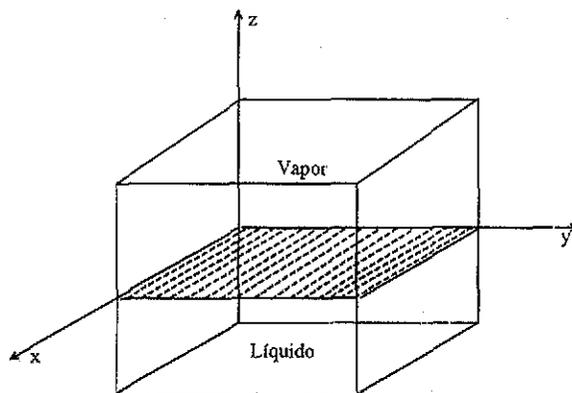


Figura 4.1: Coordenadas cartesianas.

$$\begin{aligned}
 & \times [\rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}')r'_\alpha \nabla_\beta \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\
 & - \nabla_\nu \{ \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}')r'_\beta \times \\
 & \times [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}')] \}]. \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

Integrando por partes el segundo término del lado derecho, obtenemos el siguiente resultado,

$$\begin{aligned}
 \Omega_{inh} = & -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{w}(|\vec{r}'|) \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \nabla_\alpha \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\
 & \{ \vec{r}'_\beta \hat{n}_\alpha(\vec{r}) \hat{n}_\beta(\vec{r}) - 2\lambda \vec{r}'_\nu \vec{r}'_\beta \hat{n}_\nu(\vec{r}) \nabla_\alpha \hat{n}_\beta(\vec{r}) + \lambda \vec{r}'_\beta \vec{r}'_\nu \hat{n}_\alpha(\vec{r}) \nabla_\nu \hat{n}_\beta(\vec{r}) \\
 & + \lambda \vec{r}'_\beta \vec{r}'_\nu \hat{n}_\beta(\vec{r}) \nabla_\nu \hat{n}_\alpha(\vec{r}) \} \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

La ec. (4.14) está diciendo que no importa que geometría sea, si tenemos los vectores unitarios podemos conocer el gran potencial. Esta forma facilita el cálculo del gran potencial, como veremos a continuación.

4.1.1 Intercara plana

Aplicando las ideas anteriores consideremos primero el caso más sencillo, el de una intercara plana.

En este caso el vector normal está en la dirección de la coordenada z . Si estamos hablando de coordenadas cartesianas y tenemos además la simplificación que el perfil depende únicamente de la coordenada z , tenemos por la ec. (4.12)

$$\hat{n}_\alpha(\vec{r}) = \hat{k}. \quad (4.15)$$



Sustituyendo en la ec. (4.14) y después de unas sencillas operaciones tenemos,

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{w}(|\vec{r}'|) \rho(z - (1-\lambda)z') z' \frac{d}{dz} \rho(z + \lambda z') \quad (4.16)$$

Nótese que esta expresión aparentemente depende del parámetro λ , lo que indicaría una dependencia de norma. No es así. A continuación mostramos cómo podemos eliminar el parámetro λ . Para esto usamos una relación entre este parámetro y el vector espacial. En general, tenemos

$$r'_\alpha \nabla_\alpha \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}') = \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}'). \quad (4.17)$$

Con esta identidad podemos pasar de expresiones con derivadas en las coordenadas a derivadas en el parámetro λ . Esto permite manipular la integral sobre λ para dejarla de una manera más simple y poder integrarla. El resultado que se obtiene para el gran potencial después de integrar por partes (Apéndice C) es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{4} \int dz \int d\vec{R}^2 \int dz' \tilde{w}(R^2 + z'^2) \int_0^1 d\lambda \quad (4.18)$$

$$[\rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z + \lambda z') - \rho(z + \lambda z') \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z - (1-\lambda)z')],$$

y mediante un simple cambio de variable se realiza la integral sobre el parámetro λ . La expresión resultante del gran potencial sin el parámetro λ es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (r_\alpha^{(1)} - r_\alpha^{(2)}) \tilde{w}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \rho(z_2) \partial_\alpha^{(1)} \rho(z_1), \quad (4.19)$$

La expresión (4.19) se puede manipular para dejarla como el segundo momento de la función de correlación directa $\mathcal{C}(\vec{R})$. Los detalles se encuentran en el Apéndice C, y obtenemos

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{4} \int d^2 R_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \left\{ \int d^2 R_2 R^2 \tilde{w}(R_2^2 + (z_1 - z_2)^2) \right\} \quad (4.20)$$

$$\frac{d}{dz_1} \rho_0(z_1) \frac{d}{dz_2} \rho_0(z_2).$$

La identificación de la tensión superficial es directa, ya que en esta ecuación los términos de orden superior se anulan debido a que los radios de curvatura principales son infinitos. Observamos que la tensión superficial es justamente la de Triezenberg y Zwanzig [29] citada en el Capítulo 2, ec. (2.60).

El perfil $\rho_0(z)$ se obtiene de la condición de equilibrio ec. (2.12). La ecuación de Euler-Lagrange (EL) resultante no es posible resolverla de manera exacta, aún con una expresión explícita para $\tilde{w}(|\vec{r}'|)$, así que para propósitos de cálculo uno debe contar con

una expresión aproximada del perfil. Encontramos que la aproximación más simple que podemos utilizar para éste fin es el perfil de tipo escalón. Esto nos permitirá conocer la primera contribución a la tensión superficial debido a las curvaturas media y Gaussiana. Esto también nos permitirá comparar los resultados con los obtenidos por Dietrich [21], quien utiliza el mismo perfil en sus cálculos para evaluar los resultados. El perfil escalón se define como

$$\rho_0(r) = \rho_l \theta(z_0 - z) + \rho_v \theta(z - z_0), \quad (4.21)$$

donde $\theta(x)$ es la función escalón y z_0 la posición de la intercara. De aquí es obvio que

$$\frac{d}{dz} \rho_0(z) = -\Delta \rho \delta(z_0 - z). \quad (4.22)$$

Por simplicidad, consideraremos $z_0 = 0$. Sustituyendo en la ec. (4.20) y realizando algunas integrales (véase el Apéndice B), llegamos al resultado final para el gran potencial en la aproximación del perfil escalón:

$$\Omega_{inh} = \frac{-\pi(\Delta\rho)^2}{2} \left\{ \int_0^\infty dR R^3 \tilde{w}(R^2) \right\} \int d^2 R_1 \equiv \gamma A. \quad (4.23)$$

El resultado identificado para la tensión superficial es justamente el resultado de TZ para un perfil escalón. Este resultado para la superficie plana es exacto. Por lo tanto, podría considerarse como un valor de referencia para otras geometrías

4.1.2 Intercara esférica

En este caso suponemos que tenemos una intercara esférica. Es decir, una gota de líquido inmersa en su vapor.

El procedimiento es el mismo que en la geometría plana para el cálculo de la componente normal del tensor de esfuerzos y del gran potencial. La diferencia es que en este caso el perfil depende de la magnitud del vector \vec{r} , y su gradiente define el vector normal ec. (4.12). La normal resultante es,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}. \quad (4.24)$$

Con esto, realizando el cálculo de los vectores unitarios en la ec. (4.14) tenemos

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{4} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{w}(|\vec{r}'|) \vec{r}'_\alpha \{ \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \partial_\alpha \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \partial_\alpha \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \}. \quad (4.25)$$

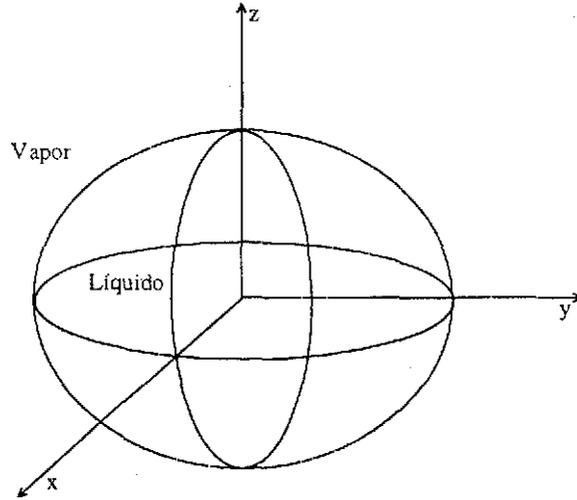


Figura 4.2: Coordenadas esféricas.

La realización de la integral del parámetro λ , un posterior cambio de variable y algunas manipulaciones permiten obtener una expresión del gran potencial muy simple (véase el Apéndice C). El resultado es

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{4} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^\infty ds \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r}') \tilde{w}(s + (\vec{r} - \vec{r}')^2). \quad (4.26)$$

Teniendo en cuenta que tampoco podemos conocer de manera exacta el perfil de la intercara esférica, conviene utilizar entonces la aproximación sencilla del perfil tipo escalón que nos permitirá evaluar el resultado anterior. Esto nos permitirá conocer la primera corrección a la tensión superficial debido a las curvaturas media y Gaussiana. El perfil escalón en este caso es el siguiente

$$\rho_0(r) = \rho_l \theta(R - r) + \rho_v \theta(r - R), \quad (4.27)$$

donde R es el radio de la gota esférica. Tenemos que

$$\nabla \rho(\vec{r}) = -\hat{r} \Delta \rho \delta(r - R). \quad (4.28)$$

Estamos suponiendo que en la expresión anterior la función delta de Dirac está definida de $-\infty$ a ∞ y no de 0 a ∞ . Esta suposición es debida a que en nuestras integrales, por ser sobre coordenadas esféricas, no comprende los límites (al menos uno) sobre el cual está definida la función delta de Dirac. Tomando en cuenta lo anterior, considerando que $d\Omega_i = d\phi_i \sin \theta_i d\theta_i$ y realizando la integración sobre la coordenada radial tenemos

$$\Omega_s = -\frac{(\Delta \rho)^2}{4} R^4 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 \int_0^\infty ds \tilde{w}(s + 2R^2 - 2R^2 \hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2). \quad (4.29)$$

Observamos que la expresión resultante sólo depende de la parte angular. La presencia del producto escalar $\hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2$, introduce una dependencia angular que puede ser simplificada. Considerando que se puede fijar el vector \vec{r} en la dirección de z' , el producto de los vectores unitarios es simplemente $\hat{n}_1 \cdot \hat{n}_2 = \cos \theta_2$. Realizando el cambio de variable $x = \cos \theta_2$, tendremos que los límites sobre θ_2 que eran de $[0, \pi]$ ahora cambian para la nueva variable x de $[1, -1]$. Encontramos que el gran potencial se puede escribir después de algunas simplificaciones como (ver Apéndice C)

$$\Omega_{inh} = -4\pi \frac{(\Delta\rho)^2}{4} R^4 \left(2\pi \int_{-1}^1 dx x \int_0^\infty ds \tilde{w}(s + 2R^2 - 2R^2 x) \right). \quad (4.30)$$

Después del siguiente cambio de variable $y = 2R^2 - 2R^2 x$, llegamos a una expresión en la cual la integral sobre y es más fácil de realizar; ésta es

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{\pi(\Delta\rho)^2}{2} R^2 (2\pi) \left[\int_0^{4R^2} dy \int_0^\infty ds \tilde{w}(s + y) \right. \\ & \left. - \int_0^{4R^2} \frac{dy y}{2R^2} \int_0^\infty ds \tilde{w}(s + y) \right]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

En la expresión anterior observamos que la integral sobre y tiene los límites de $[0, 4R^2]$ y también notamos que en el potencial de interacción $w(s + y)$, que es de corto alcance, contiene la variable y . Esto significa que el valor más grande que puede tomar y sin que la ec. (4.31) se anule es del alcance del potencial de interacción, ya que $\tilde{w}(R) \sim 0$. Por lo tanto, el límite superior de la integral sobre y puede ser extendido a infinito sin ningún problema. Ahora, tenemos que las dos integrales tienen los mismos límites y mediante un cambio de variable simple podemos realizar una de estas integrales para obtener

$$\Omega_{inh} = -4\pi R^2 \left\{ \frac{\pi}{2} (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr r^3 \tilde{w}(r^2) - \frac{\pi}{8R^2} (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr r^5 \tilde{w}(r^2) \right\}. \quad (4.32)$$

Para una intercara esférica los radios de curvatura principales son iguales, por lo tanto, $J = \frac{2}{R}$ y $K = \frac{1}{R^2}$. La ec. (4.2) se escribe ahora para una intercara esférica como

$$\Omega_{inh} = \int ds \left[\gamma - 4 \frac{\kappa c_0}{R} + \frac{1}{R^2} (4\bar{\kappa} + \kappa) \right]. \quad (4.33)$$

Comparando la ec. (4.32), con la ec. (4.33) vemos que es inmediato la identificación de las siguientes cantidades, $c_0 = 0$,

$$\gamma = -\frac{(\Delta\rho)^2 \pi}{2} \int_0^\infty dr r^3 \tilde{w}(r^2), \quad (4.34)$$

$$4\kappa + \bar{\kappa} = \frac{(\Delta\rho)^2 \pi}{8} \int_0^\infty dr r^5 \tilde{w}(r^2). \quad (4.35)$$

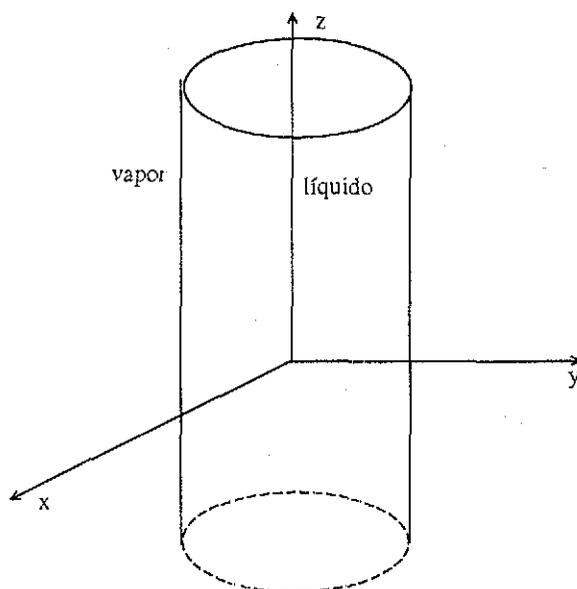


Figura 4.3: Coordenadas cilíndricas.

Este es nuestro resultado principal para el fluido de van der Waals, en una geometría esférica y con un perfil de tipo escalón. Se ha tomado este caso por ser el más simple. Sin embargo, la ec. (4.26) es general para una geometría esférica con un perfil que cae de manera suave.

Primero, notamos de la ec.(4.35) que el valor de la tensión superficial es el mismo que el de una intercara plana. El segundo resultado importante es que de la ec. (4.35) conocemos la suma de las constantes de rigidez asociadas a las curvaturas media y Gaussiana, pero que no es posible conocer cada una de ellas por separado. Lo interesante sería conocer cada una de las contribuciones de las curvaturas por separado. Para este fin conviene realizar el cálculo para una intercara con geometría cilíndrica. En este caso uno de los radios de curvatura es infinito y, por lo tanto, sólo esperamos contribución de la curvatura media. Aquí estamos suponiendo que para radios de curvatura suficientemente grandes, el costo en energía libre asociado a la curvatura media coincide con el de las esféricas. De esta manera esperamos obtener cada una de las propiedades interfaciales por separado.

4.1.3 Intercara cilíndrica

Ahora suponemos que tenemos un sistema inhomogéneo en en forma de una “gota” cilíndrica de líquido en coexistencia con su vapor.

Aunque es un caso poco realista, en principio, la ecuación de Euler-Lagrange admite tales soluciones que corresponden a condiciones a la frontera que forzarán tal

geometría. Para este caso, a diferencia del caso de las esféricas donde el perfil dependía de la magnitud de un vector en tres dimensiones, ahora el perfil también depende de la magnitud de un vector pero en dos dimensiones. El procedimiento a seguir es completamente similar al caso de las esféricas excepto por algunos detalles. A pesar de eso, se mostrarán los siguientes pasos para que resulte más claro.

Una expresión para el gran potencial Ω_{inh} , que se obtiene después de eliminar el parámetro λ , es la que sigue (ver Apéndice C)

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int dz_1 \int dz_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int dr_1 r_1 \int dr_2 r_2 (r_\alpha^{(1)} - r_\alpha^{(2)}) \times \\ \tilde{w}(|(z_1 - z_2)^2 + (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2|) \rho(r_2) \partial_\alpha^{(1)} \rho(\vec{r}_1), \quad (4.36)$$

donde (r, z, ϕ) son las coordenadas cilíndricas. En este caso tenemos dos vectores con coordenadas (r_1, z_1, ϕ_1) y (r_2, z_2, ϕ_2) , respectivamente. La coordenada z se escoge de manera que coincida con el eje mayor del cilindro, dando como resultado que los vectores \vec{r}_1 y \vec{r}_2 se localizan en el plano perpendicular al eje de coordenadas z . Para simplificar el cálculo, uno de los vectores se puede escoger a lo largo de la dirección donde el ángulo ϕ es cero. El vector \vec{r}_1 , tiene dos componentes en coordenadas cartesianas, estas componentes se pueden denotar mediante $r_\alpha^{(1)}$, y similarmente para \vec{r}_2 .

Seguiremos la misma línea que para los casos de las geometrías plana y esférica, con el propósito de conocer la primera corrección a la tensión superficial debido a la curvatura media. De nuevo, se considera un perfil escalón,

$$\rho_0(r) = \rho_l \theta(R - r) + \rho_v \theta(r - R). \quad (4.37)$$

El gran potencial toma la siguiente forma:

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{4} \int dz_1 \int dz_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int dr_1 r_1 \int dr_2 r_2 \int_0^\infty ds \\ \tilde{w}(s + (z_1 - z_2)^2 + (r_\alpha^{(1)} - r_\alpha^{(2)})^2) \nabla \rho(\vec{r}_1) \cdot \nabla \rho(\vec{r}_2). \quad (4.38)$$

Después de sustituir el perfil escalón en la ec. (4.38), resulta una expresión para el gran potencial en la que debemos tener cuidado en la evaluación de la integral sobre la variable ϕ_2 , debido a que estamos integrando una función periódica y que toma los mismos valores en ambos límites: si uno evalúa directamente la integral, se anula. Para evitar esto separamos la integral sobre ϕ_2 en dos partes. Esto es

$$\Omega_c = -\frac{1}{4} (\delta\rho)^2 R \int dS_1(R) \int_{-\infty}^\infty dz_2 \int_0^\infty ds \left\{ \int_0^\pi d\phi_2 \tilde{w}(s + (z_1 - z_2)^2 + \right. \\ \left. 2R^2(1 - \cos \phi_2)) + \int_\pi^{2\pi} d\phi_2 \tilde{w}(s + (z_1 - z_2)^2 + \right. \\ \left. 2R^2(1 - \cos \phi_2)) \right\}. \quad (4.39)$$

En la segunda integral sobre ϕ_2 , realizamos el cambio de variable $\phi'_2 = \phi_2 - \pi$. Con esto y después de un cambio de variable donde se elimina la dependencia sobre ϕ_2 , se tiene una expresión que no tiene el problema anterior,

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{1}{4}(\Delta\rho)^2 R \int dS_1(R) \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \int_0^{\infty} ds \int_{-1}^1 \frac{dxx}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}} \tilde{w}(s + (z_1 - z_2)^2 \\ & + 2R^2(1-x)) + \frac{1}{4}(\Delta\rho)^2 R \int dS_1(R) \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \int_0^{\infty} ds \int_{-1}^1 \frac{dxx}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}} \\ & \tilde{w}(s + (z_1 - z_2)^2 + 2R^2(1+x)). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Elegimos los cambios de variable $y = 2R^2(1-x)$ y $y' = 2R^2(1+x)$ en cada integral en x . Con esto notamos que los límites que anteriormente eran de $[-1, 1]$ ahora cambian a $[0, 4R^2]$. También observamos que el potencial de interacción con este cambio de variable ahora es función de las variables $\tilde{w}(s + z_1^2 + y)$; esto significa que el valor más grande que puede tomar y sin que se anule el gran potencial Ω_{inh} , es del orden del alcance de este potencial, que por ser de corto alcance es muy pequeño. Por lo tanto, $\tilde{w}(R) \sim 0$. Este hecho puede ser utilizado para que en la integral sobre y en el límite superior $4R^2$ pueda ser extendido a ∞ sin ningún problema y además el radical pueda ser desarrollado de la siguiente manera

$$\frac{1}{[1 - \frac{y}{4R^2}]^{\frac{1}{2}}} = 1 + \frac{y}{8R^2} + \frac{3}{8} \frac{y^2}{16R^4} + \dots \quad (4.41)$$

Esto da como resultado la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \Omega_c = & -\frac{1}{4}(\Delta\rho)^2 \int dS_1(R) \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} \frac{dy}{y^{\frac{1}{2}}} \tilde{w}(s + z_1^2 + y) \\ & + \frac{3}{32R^2}(\Delta\rho)^2 \int dS_1(R) \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} dy y^{\frac{1}{2}} \tilde{w}(s + z_1^2 + y). \end{aligned} \quad (4.42)$$

Dos de estas integrales se pueden realizar mediante simples cambios de variable. El resultado que obtenemos es el siguiente

$$\Omega_{inh} = - \int dS \left\{ \frac{(\Delta\rho)^2}{2} \pi \int_0^{\infty} dx x^3 \tilde{w}(x^2) - \frac{3(\Delta\rho)^2}{64R^2} \pi \int_0^{\infty} dx x^5 \tilde{w}(x^2) \right\}. \quad (4.43)$$

Como hemos podido ver, el procedimiento para esta geometría ha seguido la misma línea que para la geometría esférica excepto por algunos detalles técnicos. Continuando sobre la misma línea, sólo que ahora para el caso de las cilíndricas, tomaremos en cuenta que uno de los radios de curvatura principales se anula, esto es, debido a que el radio de curvatura en la dirección del eje mayor del cilindro es infinito. Tenemos ahora

que $J = \frac{1}{R}$, y $K = 0$. Con esto y de acuerdo con ec. (4.2), el gran potencial para las coordenadas cilíndricas se puede escribir como

$$\Omega = \int \left[\gamma - \frac{2\kappa c_0}{R} + \frac{\kappa}{R^2} \right]. \quad (4.44)$$

Por simple comparación de las ecuaciones (4.43) y (4.44), tendremos las siguientes cantidades, para un perfil de tipo escalón, $c_0 = 0$,

$$\gamma = -\frac{(\Delta\rho)^2}{2}\pi \int_0^\infty dx x^3 \tilde{\omega}(x^2) \quad (4.45)$$

$$\kappa = \frac{3}{64}(\Delta\rho)^2\pi \int_0^\infty dx x^5 \tilde{\omega}(x^2). \quad (4.46)$$

Estos son los resultados que se obtienen para una geometría cilíndrica con un perfil escalón. Observamos que tenemos la tensión superficial del plano, más una corrección debida a la curvatura media. El resultado que se obtiene para la curvatura en coordenadas cilíndricas se puede utilizar para determinar cuánto vale cada una de las constantes de curvatura por separado en la intercara esférica.

4.2 Resumen

De acuerdo con los resultados anteriores, y bajo la suposición de que para grandes radios de curvatura el resultado obtenido para la constante de curvatura media de las cilíndricas es el mismo que para las esféricas, podemos calcular cada una de las constantes de curvatura por separado. Esta suposición aparece como correcta ya que en todos los casos obtuvimos la misma tensión superficial. Esto nos indica que en el límite de radios de curvatura grande existen propiedades intrínsecas del fluido; no es claro que esta propiedad sea sólo debido al hecho que estamos usando un modelo de campo medio.

En resumen, para el modelo de van der Waals con un perfil de tipo escalón hallamos las siguientes expresiones de γ , c_0 , κ , y $\bar{\kappa}$.

$$\gamma = -\frac{(\Delta\rho)^2}{2}\pi \int_0^\infty dx x^3 \tilde{\omega}(x^2), \quad (4.47)$$

$$c_0 = 0, \quad (4.48)$$

$$\kappa = \frac{3}{64}(\Delta\rho)^2\pi \int_0^\infty dx x^5 \tilde{\omega}(x^2), \quad (4.49)$$

y

$$\bar{\kappa} = \frac{5}{4 \cdot 64}(\Delta\rho)^2\pi \int_0^\infty dx x^5 \tilde{\omega}(x^2). \quad (4.50)$$

En ambos casos, esférica y cilíndrica, para un perfil de tipo escalón hallamos que la curvatura espontánea se anula. Esto indica que no hay corrección a este orden para un perfil de tipo escalón y no está implicando que siempre sea cero.

Podemos observar una simetría en cuanto a la forma de las expresiones obtenidas para el gran potencial en las tres geometrías que se han estudiado ec. (4.20), ec. (4.26) y la ec. (4.38). La forma es la misma y se esperaría que esta forma se mantenga para otras geometrías. Es decir, la geometría se refleja en el argumento del potencial $\tilde{w}(|\vec{r}|)$, y siempre aparece el producto punto del gradiente de las densidades evaluadas en puntos distintos de la intercara. Estas expresiones tienen la ventaja de ser exactas para el modelo de van der Waals. Por lo tanto los resultados son confiables

Es muy importante resaltar que, además de tener la forma explícita de las constantes de rigidez, se verifican dos hechos que obtuvimos ya antes: primero, que las constantes de rigidez son proporcionales al cuarto momento de la función de correlación directa (2.62); y segundo, que las constantes de rigidez son negativas. Este último resultado ha sido independientemente hallado por simulaciones numéricas [13], por experimentos [14], y por nosotros mismos, como vimos en el Capítulo III. [59].

4.3 Comparación de resultados

4.3.1 Dietrich et.al

Con el propósito de llevar a cabo una comparación de resultados presentados en el resumen anterior, en esta sección se presentan los resultados que se obtienen para las propiedades interfaciales desde dos puntos de vista distintos. Nos interesa ver el valor que toman estas cantidades cuando el perfil de densidad se aproxima a un escalón.

En 1992, Napiórkowski y Dietrich [19] reportaron algunos resultados para las propiedades interfaciales. Ellos utilizan teoría de funcionales de la densidad microscópica para un sistema inhomogéneo de un fluido simple y derivan una expresión no Gaussiana para el Hamiltoniano efectivo de una intercara fluctuante líquido-vapor. La aproximación está basada en la separación que hacen del potencial de interacción $w(r)$ entre las partículas en dos partes, una de largo alcance y la otra de corto alcance. Si w_h representa la parte repulsiva de corto alcance del potencial y w_l la parte atractiva de largo alcance del potencial de interacción, entonces

$$w(r) = w_h(r) + w_l(r). \quad (4.51)$$

A continuación se reemplaza el potencial esféricamente simétrico $w(r)$ por

que también es esféricamente simétrico. El resultado que se obtiene es que el gran potencial se puede escribir como

$$\begin{aligned} \Omega_{ld}(\{\rho(\vec{r})\}, T, \mu; \{w(\vec{r})\}, \{V(\vec{r})\}) = & \int d\vec{r} f_h(\rho(\vec{r}), T) + \\ & \frac{k_B T}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') e^{\beta w_h(|\vec{r}-\vec{r}'|)} (1 - e^{-\beta w_l(|\vec{r}-\vec{r}'|)}) \\ & - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.53)$$

donde las variables μ , T , ρ , son las mismas variables termodinámicas que se han manejado hasta el momento en este capítulo; f_h es la densidad de energía libre de un sistema de referencia con densidad ρ . La forma del gran potencial (4.53) resulta de reemplazar la función de distribución de dos partículas por su límite de baja densidad.

El objetivo de ese trabajo es el cálculo del Hamiltoniano efectivo para la intercara; teniendo la expresión del hamiltoniano aproximan el perfil de densidad como un escalón y las propiedades interfaciales pueden ser identificadas con más facilidad. Dicho Hamiltoniano está dado por

$$H(\{f\}) = \int d^2 \vec{R} h_0(\vec{R}, \{f\}), \quad (4.54)$$

donde

$$h_0(\vec{R}, \{f\}) = -\frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v)^2 \int d^2 \vec{R}' \int_0^\infty dz' \int_0^{f(\vec{R}')-f(\vec{R})} dz' \tilde{w}(|\vec{r}' - \vec{r}|), \quad (4.55)$$

donde ρ_l y ρ_v , son las densidades del líquido y vapor respectivamente. La ec. (4.55), no considera campo externo. La ec. (4.55) tiene dos características

$$1) H(\{f + cte.\}) = H(\{f\}),$$

$$2) H(\{f = cte.\}) = 0.$$

La primera propiedad indica que en un sistema líquido-vapor en coexistencia de tamaño infinito, el costo de energía libre por un corrimiento uniforme de la intercara en una distancia arbitraria es cero. La segunda propiedad significa que el costo extra en energía libre descrita por el Hamiltoniano efectivo es cero para una intercara plana. Las características anteriores las satisface el siguiente Hamiltoniano efectivo fenomenológico de la intercara [3, 52, 60, 61, 62]

$$H^{(s)}(\{f\}) = \tilde{\gamma}_{lv} \int dx \int dy \left[\sqrt{1 + (\nabla f)^2} - 1 \right]. \quad (4.56)$$

La ec. (4.54) se reduce a (4.56) [19] Localmente la forma de la intercara descrita por la función $f(x, y)$ está dada por la curvatura media $H(x, y)$,

$$H = \frac{f_{xx}(1 + f_y^2) + f_{yy}(1 + f_x^2) - 2f_{xy}f_xf_y}{(1 + f_x^2 + f_y^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.57)$$

y por la curvatura Gaussiana $K(x, y)$,

$$K = \frac{f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2}{(1 + f_x^2 + f_y^2)^2} \quad (4.58)$$

Si una expansión en gradientes es efectuada en el Hamiltoniano efectivo (4.54), después de una resumación parcial obtienen que el término principal del Hamiltoniano efectivo es proporcional al incremento de área de la intercara, relativo a la configuración plana. Los siguientes términos principales son proporcionales a las curvaturas medias y Gaussiana respectivamente. El Hamiltoniano efectivo finalmente queda como

$$H(\{f\}) = \sigma_{lg}^{int} \int dx \int dy (\sqrt{1 + (\nabla f)^2} - 1) + \kappa \int dx \int dy \sqrt{1 + (\nabla f)^2} [H^2 - \frac{1}{3}K] + \dots \quad (4.59)$$

donde

$$\kappa = -\frac{3\pi}{16} (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr r^5 \tilde{w}(r) \quad (4.60)$$

y

$$\sigma_{lg}^{int} = -\frac{\pi}{2} (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr r^3 \tilde{w}(r^2). \quad (4.61)$$

Podemos ver que la ec. (4.61), que representa la tensión superficial obtenida en esta aproximación, tiene el mismo valor que el que se obtuvo en nuestro trabajo de las geometrías plana, esférica y cilíndrica ec. (4.47), y como se esperaba los resultados deben ser los mismo a este nivel.

Sin embargo, debemos notar que en la expresión del Hamiltoniano efectivo ec. (4.59), la cantidad $H^2 - \frac{1}{3}K$, para el caso de las esféricas tendría el valor $\frac{2}{3R^2}$, que multiplicado por la ec. (4.60), tiene el mismo valor que se encontró para la suma de las constantes de curvatura en las esféricas ec. (4.35), pero con el signo cambiado. Para las cilíndricas $H^2 - \frac{1}{3}K = \frac{1}{4R^2}$. Por lo tanto, hallamos que nuestros valores y los de Dietrich et al. [19] difieren tanto en valores numéricos como en signos.

4.3.2 Blokhuis et al.

Los trabajos de Blokhuis et al. [20] son los que más se aproximan al modelo original de van der Waals, con la diferencia que utilizan la aproximación de Fisher y Wortis [22] para comparar sus resultados con cantidades planares. La combinación de las ideas de van der Waals con las de Fisher Wortis permite obtener resultados interesantes sobre todo porque se pueden comparar con las cantidades del plano. Aquí queremos mencionar los resultados más recientes (1998) que se obtienen de esta manera [20].

La idea es utilizar el Hamiltoniano de Helfrich [16], que propone una estructura para la energía libre de superficie en potencias de las curvaturas principales c_1 y c_2 . En términos de la curvatura media $J = c_1 + c_2$ y la curvatura Gaussiana $K = c_1 c_2$, la expresión usada por tales autores es

$$H_{sup} = \int dA \left[\gamma - \kappa c_0 J + \frac{\kappa}{2} J^2 + \bar{\kappa} K + \dots \right] \quad (4.62)$$

donde γ es la tensión superficial, c_0 es la curvatura espontánea, κ es la constante de rigidez de flexión y $\bar{\kappa}$ es la constante de rigidez de la curvatura Gaussiana. Los términos de segundo orden dependen de la geometría de la gota, si es esférica o cilíndrica. La energía libre por unidad de área para una intercara esférica es

$$\frac{H_{esf}}{A} = \gamma - 2\gamma\delta \frac{1}{R} + 2\kappa + \bar{\kappa} \frac{1}{R^2} + \dots \quad (4.63)$$

y para una intercara cilíndrica

$$\frac{H_{cil}}{A} = \gamma - \gamma\delta \frac{1}{R} + \frac{1}{2}\kappa \frac{1}{R^2} + \dots \quad (4.64)$$

donde δ es la longitud de Tolman. En esos trabajos toman el punto de vista de que la corrección de primer orden en la curvatura es la longitud de Tolman en vez de la curvatura espontánea. Dichos autores, Ref. [20], relacionan la curvatura espontánea por $\kappa c_0 = -\gamma\delta$. El subíndice *esf* indica simetría esférica en tanto que *cil* denota simetría cilíndrica.

En esos trabajos el exceso de energía libre de una intercara curvada de un sistema líquido-vapor en coexistencia, se supone que tiene la forma

$$F[\rho] = \int d\vec{r}' \left\{ f(\rho(\vec{r}')) - \Delta\mu[\rho(\vec{r}') - \rho_b(\vec{r}')] + \frac{1}{2}\rho(\vec{r}') \int d\vec{r} \phi(\vec{r}) [\rho(\vec{r}' + \vec{r}) - \rho(\vec{r}')] \right\}. \quad (4.65)$$

El exceso de energía libre $f(\rho)$ tiene dos mínimos iguales, en cada una de las densidades de coexistencia del bulto y es el costo de tener un fluido con una densidad uniforme ρ localmente. $\Delta\mu$ es la diferencia de potencial químico entre una superficie curvada y una

superficie plana; $\rho_b(\vec{r})$ es igual a la densidad del bulto líquida ρ_l para $r < R$ y a la densidad del bulto de vapor ρ_v para $r > R$. $\phi(\vec{r}) = \phi(r)$ es la parte atractiva del potencial de interacción entre las moléculas.

Minimizando la energía libre se obtiene

$$f'(\rho(\vec{r})) - \Delta\mu + \int d\vec{r}\phi(\vec{r})[\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho(\vec{r}')] = 0, \quad (4.66)$$

Para las geometrías esféricas y cilíndricas, el perfil de densidad $\rho(\vec{r})$ depende únicamente de la distancia r , por lo tanto $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$. En el caso de la simetría esférica podemos escribir

$$|\vec{r}' + \vec{r}| = r' + sr + \frac{r^2}{2r'}(1 - s^2) \left(1 - \frac{sr}{r'}\right) + \dots, \quad (4.67)$$

donde $s = \cos\theta$ es el coseno del ángulo entre \vec{r}' y \vec{r} . El argumento para el desarrollo es que r' es mucho mayor que r . Este desarrollo permite escribir el perfil de densidad como

$$\begin{aligned} \rho(|\vec{r}' + \vec{r}|) &= \rho(r' + sr) + \frac{r^2}{2r'}(1 - s^2) \left(1 - \frac{sr}{r'}\right) \rho'(r' + sr) + \\ &\quad \frac{r^4}{8r'^2}(1 - s^2)^2 \left(1 - \frac{sr}{r'}\right)^2 \rho''(r' + sr) + \dots \end{aligned} \quad (4.68)$$

Ahora definiendo $z \equiv r' - R$, donde R es el radio de la superficie divisora, el rango de z es de $-\infty$ a ∞ en el límite en que $R \rightarrow \infty$. La densidad y el potencial químico se expanden en potencias del inverso del radio de la gota R , resultando

$$\rho(z) = \rho_0(z) + \rho_1(z)\frac{1}{R} + \rho_2(z)\frac{1}{R} + \dots \quad (4.69)$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu_1\frac{1}{R} + \Delta\mu_2\frac{1}{R} + \dots \quad (4.70)$$

donde la diferencia de potencial químico $\Delta\mu_0$ es cero. $\rho_0(z)$ es el perfil de densidad de la intercara plana. El procedimiento para obtener las propiedades interfaciales consiste primero en sustituir la ec. (4.68) en la ec. (4.66); luego, en la cantidad resultante se sustituye la ec. (4.69) y ec. (4.70) y exigiendo que los coeficientes en potencias de $\frac{1}{R}$ se anulen, se obtiene un conjunto de tres ecuaciones que por simplicidad no se escribe pero que se puede consultar en la Ref. [20]. Posteriormente se repite el mismo procedimiento en la ec. (4.65). Esta última expresión se compara con la energía de Helfrich para la intercara esférica (4.63), y se identifican las propiedades interfaciales:

$$\gamma = \int dz' \left\{ f(\rho(z')) + \frac{1}{2}\rho_0(z') \int d\vec{r}\phi(r)[\rho_0(z' + sr) - \rho_0(z')] \right\}, \quad (4.71)$$

$$\gamma\delta = - \int \left\{ z' f(\rho_0(z')) - \frac{1}{2} \Delta\mu_1[\rho_0(z') - \rho_{0,b}(z')] + \frac{1}{2} \rho_0(z') \int d\vec{r} \phi(r) \left[z' [\rho_0(z' + sr) - \rho_0(z')] + \frac{1}{4} r^2 (1 - s^2) \rho'_0(z' + sr) \right] \right\}, \quad (4.72)$$

$$2\kappa + \bar{\kappa} = \int dz' \left\{ z'^2 f(\rho_0(z')) - 2z' \Delta\mu_1[\rho_0(z') - \rho_{0,b}(z')] - \Delta\mu_2[\rho_0(z') - \rho_{0,b}(z')] - \frac{1}{2} \Delta\mu_1[\rho_1(z') - \rho_{1,b}(z')] + \frac{1}{2} \rho_0(z') \int d\vec{r} \phi(r) \left[z'^2 [\rho_0(z' + sr) - \rho_0(z')] - \frac{1}{2} r^2 (1 - s^2) \rho'_1(z' + sr) + \frac{1}{2} r^2 (1 - s^2) (z' - sr) \rho'_0(z' + sr) + \frac{1}{8} r^4 (1 - s^2)^2 \rho''_0(z' + sr) \right] \right\}. \quad (4.73)$$

Estas complicadas ecuaciones no parecen conocidas. Sin embargo, mediante un tedioso proceso algebraico pueden ser simplificadas, al menos, las dos primeras ecuaciones y el resultado que se obtiene es

$$\gamma = -\frac{1}{4} \int dz' \int d\vec{r} \phi(r) r^2 (1 - s^2) \rho'_0(z') \rho'_0(z' + sr) \quad (4.74)$$

$$\gamma\delta = \frac{1}{4} \int dz' \int d\vec{r} \phi(r) r^2 (1 - s^2) \rho'_0(z') \rho'_1(z' + sr) \quad (4.75)$$

la ec. (4.74) cuando se evalúa para un perfil de tipo escalón ec. (4.21) resulta la misma expresión que se obtiene en el caso del plano (4.23). En tanto que la ec. (4.75) que Blokhuis et.al. [20] identifican como la longitud de Tolman, en general se conoce como la curvatura espontánea y ésta se anula para un perfil de tipo escalón. Esto está de acuerdo con nuestros resultados.

El procedimiento para realizar esta aproximación en la intercara cilíndrica sigue la misma línea que en el caso de las esféricas. El resultado que se obtiene para la rigidez debido a la curvatura media κ , es utilizado con la ec. (4.73) para conocer la rigidez que es debido a la curvatura Gaussiana $\bar{\kappa}$. Sin embargo, evitamos escribirla debido a que el procedimiento para reducir estas cantidades es bastante tedioso y queda indeterminado en el sentido de que hay cantidades como ρ_1 , $\Delta\mu_1$, etc., que no es claro su significado físico. Por lo tanto, no es posible dar una expresión más familiar de κ y $\bar{\kappa}$, que permita comparar los resultados obtenidos.

4.3.3 La aproximación de Fisher-Wortis

Es necesario señalar que aún cuando las expresiones obtenidas para el gran potencial (4.20), (4.26) y (4.38) se han evaluado para un perfil de tipo escalón, no significa que sean válidas únicamente para este tipo de perfil. Estas expresiones son válidas en general para cualquier tipo de perfil. De aquí resulta interesante evaluar cada una de las cantidades en otra aproximación al perfil, como una primera aproximación en un desarrollo en el cociente entre el alcance de potencial y los radios de curvatura. Una aproximación tentativa podría ser la propuesta por Fisher y Wortis [20, 22] pero con el formalismo usado en el presente trabajo. Debemos tener en cuenta que la aproximación sugerida en el trabajo de Fisher y Wortis es una aproximación basada en la libertad de poder suponer que, para grandes radios de curvatura R , la tensión superficial se comporta de la siguiente manera

$$\gamma \equiv \gamma[R] = \gamma_\infty \left[1 - \frac{2\delta}{R^2} + \frac{a}{R^2} + \dots \right] \quad (4.76)$$

donde γ_∞ es la tensión superficial del plano, R el radio de curvatura, δ es la corrección a primer orden de la tensión superficial debido a la curvatura, y a la corrección de segundo orden.

El trabajo de Fisher y Wortis se enfoca sobre gotas esféricas, aún cuando se ha utilizado también para cilíndricas [20]. Sin embargo, con el propósito de llevar a cabo una comparación apegada a las ideas originales de la aproximación [22], realizamos el cálculo sólo para la geometría esférica utilizando nuestro resultado obtenido para el gran potencial ec. (4.26). Lo único que tenemos que hacer es introducir la aproximación sobre el perfil y sobre el elemento de volumen. De acuerdo con esta aproximación, para grandes radios de curvatura R , el perfil de densidad se puede escribir como [20]

$$\rho'(|\vec{r}|) = \rho'_0(z) + \frac{1}{R}\rho'_1(z) + \frac{1}{R^2}\rho'_2(z) + \dots \quad (4.77)$$

donde se ha definido $z = r - R$. El elemento de volumen también cambia ante esta transformación; este se escribe

$$d\vec{r} = d\phi d\theta \sin \theta r^2 dr = d\phi d\theta \sin \theta R^2 \left(1 + 2\frac{z}{R} + \frac{z^2}{R^2} \right). \quad (4.78)$$

Al realizar esta aproximación en la ec. (4.26), nos va a permitir comparar los resultados que se obtienen con los obtenidos por Blokhuis et al. [20], quien ha explotado ampliamente la hipótesis de Fisher y Wortis.

De acuerdo con los trabajos de Blokhuis et al. [20], es conveniente manejar la aproximación sobre una sola variable; para esto utilizan el hecho que el potencial de interacción es de corto alcance, que a su vez, nos permite decir qué cantidades son grandes o pequeñas. En la comparación que realizamos aquí, tomamos ese punto de vista. Primero, en la ec. (4.26) realizamos un cambio de variable, lo cual nos permite dejar el potencial

de interacción como función de una sola variable. Esto es similar a lo que utiliza Blokhuis [20]. La expresión resultante es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \vec{r}'_\alpha \tilde{w}(|\vec{r}'|) \{ \rho(|\vec{r} - \vec{r}'|) \partial_\alpha \rho(|\vec{r}|) - \rho(|\vec{r}|) \partial_\alpha \rho(|\vec{r} + \vec{r}'|) \}. \quad (4.79)$$

El paso de la ec. (4.26) a la ec. (4.79) puede consultarse en el Apéndice C.

Esta última forma nos permite manipular el perfil como función de dos variables. Ya que la ec. (4.79) introduce una restricción sobre r' (i.e. r' es del tamaño del alcance del potencial) esto implica que $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$. Utilizando este hecho, tenemos

$$|\vec{r} + \vec{r}'| = r + r's + \frac{1}{2} \frac{r'^2}{r} (1 - s^2) (1 - \frac{r'}{r} s) + \dots \quad (4.80)$$

Utilizamos la ec. (4.80) para realizar un desarrollo en serie de Taylor del perfil; el resultado que se obtiene es

$$\begin{aligned} \rho(|\vec{r} - \vec{r}'|) &= \rho'(r - sr') + \frac{r'^2}{2r} (1 - s^2) (1 + s \frac{r'}{r}) \rho'(r - sr') + \\ &\frac{(r')^4}{8r^2} (1 - s^2)^2 (1 + s \frac{r'}{r})^2 \rho''(r - sr') + \dots \end{aligned} \quad (4.81)$$

y

$$\begin{aligned} \rho'(|\vec{r} + \vec{r}'|) &= \rho'(r + sr') + \frac{r'^2}{2r} (1 - s^2) (1 - s \frac{r'}{r}) \rho''(r + sr') + \\ &\frac{(r')^4}{8r^2} (1 - s^2)^2 (1 - s \frac{r'}{r})^2 \rho'''(r + sr') + \dots \end{aligned} \quad (4.82)$$

Ahora, sustituyendo en la ec. (4.79), realizando las operaciones algebraicas, y manteniendo términos hasta orden $\frac{1}{r^3}$, obtenemos

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \tilde{w}(|\vec{r}'|) r \{ \rho'(r) \rho(r - sr') - \rho'(r + sr') \rho(r) + \\ &\frac{(r')^2}{2r} (1 - s^2) (1 + \frac{r'}{r}) \rho'(r) \rho'(r - sr') - \frac{(r')^2}{2r} (1 - s^2) \rho''(r + sr') \rho(r) \\ &+ \frac{(r')^4}{8r^2} (1 - s^2)^2 (1 + \frac{r'}{r} s)^2 \rho''(r - sr') \rho'(r) + \frac{(r')^3}{2r^2} s (1 - s^2) \\ &\rho''(r + sr') \rho(r) - \frac{(r')^4}{8r^2} (1 - s^2)^2 \rho'''(r + sr') \rho(r) + \\ &\frac{(r')^2}{2r^2} (1 - s^2) \rho'(r + sr') \rho(r) + \frac{(r')^5}{4r^3} s (1 - s^2)^2 \rho'''(r + sr') \rho(r) \\ &+ \frac{(r')^4}{4r^3} (1 - s^2)^2 \rho''(r + sr') \rho(r) - \frac{(r')^3}{r^3} s (1 - s^2)^2 \rho'(r + sr') \rho(r) \\ &+ \frac{(r')^6}{48r^3} (1 - s^2)^3 (1 + s \frac{r'}{r}) \rho'(r) \rho'''(r - sr') \} \end{aligned} \quad (4.83)$$

Hasta aquí se ha explotado el hecho $|\vec{r}'| \gg |\vec{r}|$. Sin embargo, el objetivo es comparar las geometrías esféricas $\rho(|\vec{r}'|)$ y planas $\rho(z)$; para este fin utilizamos las aproximaciones sobre el perfil de densidad (4.77) y el elemento de volumen (4.78) en la ec. (4.83), teniendo en cuenta que ésta es la aproximación sugerida [22]. Así que de manera similar a la ec. (4.77), tenemos

$$\rho'(r + sr') = \rho'_0(z + sr') + \frac{1}{R}\rho'_1(z + sr') + \frac{1}{R^2}\rho'_2(z + sr'). \quad (4.84)$$

Sustituyendo todas estas expresiones en la ec. (4.83) y quedándonos a orden $\frac{1}{R^2}$, se obtiene una gigantesca expresión que por simplicidad evitamos aquí. Sin embargo, la expresión puede ser modificada mediante sencillos cambios de variable (ver Apéndice C). El resultado final después de estas operaciones es

$$\begin{aligned} \Omega_{nh} = & S \int dx \int dy \int d^2 R' \tilde{w}(R'^2 + (x - y)^2) \left\{ (R')^2 \left[-\frac{1}{4}\rho'_0(x)\rho'_0(y) - \right. \right. \\ & \frac{1}{4R}[\rho'_0(x)\rho'_1(y) + \rho'_1(x)\rho'_0(y)] - \frac{1}{4R^2}[\rho'_0(x)\rho'_2(y) + \rho'_1(x)\rho'_1(y) + \\ & \rho'_2(x)\rho'_0(y) - (x^2 + y^2)\rho'_0(x)\rho'_0(y) - 2y\rho'_0(x)\rho_0(y)] + \\ & \left. \left. + \frac{1}{2R^2}(x^3 - y^3)\rho'_0(x)\rho'_0(y) \right] \right\}. \quad (4.85) \end{aligned}$$

Este es el resultado que se obtiene después de haber realizado una aproximación de Fisher y Wortis en la ec. (4.26). Observamos que los dos primeros términos son exactamente los mismos que obtiene Blokhuis et. al. [20], y que corresponden a la tensión superficial y a la longitud de Tolman (en la notación de Blokhuis et. al.) ecs. (4.74) y (4.75). Esto puede ser verificado si en las expresiones de Blokhuis et al, ecs. (4.74) y (4.75), se realizan los mismos cambios de variable que permiten escribir la ec. (4.85) (ver Apéndice C).

Pero además, la ec. (4.85) tiene los términos de corrección debidos a las curvaturas media y Gaussiana, éstos son los términos que van como $\frac{1}{R^2}$. La expresión (4.85) es mucho más sencilla que la de Blokhuis et al. [20], y por inspección hemos hallado que algunos términos no se reducen a los de la ec.(4.85). Por otro lado, esos autores han reportado que las expresiones para κ aparecen con signos positivos, en clara discrepancia con los signos negativos que nosotros hemos encontrado. Creemos que las diferencias se deben, entre otras posibles causas, a la elección de la superficie divisora de Gibbs; aunque la discrepancia podría tener su origen también en los procedimientos diferentes que ese grupo y el nuestro han seguido para identificar la energía libre de superficie.

Esta diferencia en los resultados obtenido para las rigideces, claramente mantiene abierto el problema de la intercara líquido-vapor. Esta podría ser una buena tarea que nos mantenga ocupados en el futuro.

4.4 Comentarios finales y trabajos futuros

Debido a que en el análisis realizado se utilizó un tensor de esfuerzos válido para cualquier funcional de la densidad, podemos afirmar que para el modelo de van der Waals hemos obtenido expresiones exactas del gran potencial ec. (4.20), ec. (4.26) y ec. (4.38), para las geometrías planas, esféricas y cilíndricas respectivamente. Estas representan el costo de energía para mantener el sistema en tales estados de coexistencia. Cuando aproximamos el perfil de densidad por el del escalón, obtenemos resultados de manera rigurosa, dados por las ecs. (4.47), (4.49) y (4.50). El resultado que se obtiene para la tensión superficial ec. (4.47) está de acuerdo con los que se obtienen por otros procedimientos [20, 19]. Esto no ocurre con la rigidez κ que es debida a la curvatura media, ni con la rigidez $\bar{\kappa}$ que es debida a la curvatura Gaussiana; por ejemplo, al comparar con los resultados obtenidos por Napiorkowski y Dietrich notamos una diferencia en cuanto a los signos. Sin embargo, el signo negativo encontrado en nuestros resultados para κ y $\bar{\kappa}$, está de acuerdo con los resultados experimentales [14], con las simulaciones numéricas de dinámica molecular [13], y con el resultado para la rigidez de flexión en el Capítulo III.

En general, los resultados están de acuerdo con los que se obtienen por distintos puntos de vista a orden $\frac{1}{R}$; por ejemplo, los resultados que obtiene Blokhuis [20] (usando la aproximación de Fisher y Wortis) para la tensión superficial ec. (4.74) y la longitud de Tolman (curvatura espontánea) ec. (4.75), se reducen a los que hemos obtenido cuando se evalúan para un perfil escalón, como se muestra en la ec. (4.47) y la ec. (4.48). A orden $\frac{1}{R^2}$, la divergencia en los resultados continúa, y hasta el momento no hay una razón física contundente que permita explicar el origen de esta divergencia; esta es una tarea pendiente en este problema.

Queremos mencionar también que las ecs. (4.20), (4.26) y (4.38) obtenidas para el gran potencial tienen la misma forma, a pesar de representar distintas geometrías; es decir, son simétricas en cuanto a la forma. Pensamos que esta simetría se mantiene en general para cualquier superficie curva en la aproximación de van der Waals. Para convencernos de esto proponemos realizar primero un cálculo para una geometría esferoidal, que es un poco más general que las que se han trabajado aquí; y si la forma se mantiene en este último caso se buscará demostrar la generalidad de este resultado.

Finalmente, se tratará de obtener cada uno de los valores de las rigideces de manera independiente, como el resultado principal de este Capítulo, pero para un perfil más general. En este sentido, la aproximación de Fisher y Wortis aplicada a las geometrías esféricas y cilíndricas es una alternativa, aunque no es la única.

Capítulo 5

Conclusiones

La descripción del estado de coexistencia líquido-vapor de una sustancia pura de un sólo componente es uno de los problemas más importantes e interesantes en la física estadística de los fluidos inhomogéneos. En esta tesis se han estudiado dos aspectos interesantes de este problema, los cuales nos han permitido entender mejor las propiedades de los fluidos inhomogéneos: El primero es el de la intercara plana en el límite termodinámico cuando la aceleración gravitacional tiende a cero y el segundo problema comprende el cálculo de las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales como son, la tensión superficial, la curvatura espontánea, la rigidez de flexión debido a la curvatura media y la rigidez de flexión debido a la curvatura Gaussiana.

Para estudiar el comportamiento de la intercara plana en el límite de gravedad tendiendo a cero, supusimos que el costo de la energía debida a las fluctuaciones térmicas en forma de ondas capilares, puede ser aproximadamente descrito por el modelo $\lambda\phi^4$, donde ϕ es la amplitud local de la intercara. Esta hipótesis es soportada por las conclusiones de Wertheim [4], quien demuestra que para gravedad tendiendo a cero la intercara desarrolla correlaciones de largo alcance, que es equivalente a decir que la longitud de correlación diverge, indicando un comportamiento de tipo crítico. Esta es la explicación de la divergencia logarítmica del ancho de la intercara en $d = 3$, predicha por el modelo clásico de ondas capilares, ya que dicho modelo identifica el ancho de la intercara con la fluctuación cuadrática media de la amplitud ϕ . Lo interesante del uso del modelo $\lambda\phi^4$ es que se pueden utilizar las herramientas del grupo de renormalización, lo cual nos ha conducido a nuevos e interesantes resultados.

Notamos que el resultado exacto de fluidos inhomogéneos (LMBW) nos relaciona la función de correlación directa con el campo externo, $\tilde{C}(\vec{Q} = 0) = \frac{\Delta\rho m g}{kT}$, y podemos ver que esta función se anula cuando el campo gravitacional tiende a cero. El equivalente de $\tilde{C}(\vec{Q})$ en la teoría usual de los fenómenos críticos es el factor de estructura que, a vector de onda cero, es el inverso de la susceptibilidad; esta última cantidad, como sabemos, se anula en el punto crítico [8, 9, 10]. De aquí se da un paso importante en la realización de

este trabajo, al identificar que la gravedad, excepto por unas constantes, es el inverso de la susceptibilidad.

Cerca del punto crítico la función de correlación $\tilde{C}(\vec{Q})$ se escala como $\tilde{C}(\vec{Q}\xi)$, donde ξ es la longitud de correlación de tipo Ising. Por otro lado, usando el grupo de renormalización, calculamos la función de dos puntos $\Gamma_R(\vec{Q})$. Con esto se obtiene la identificación más importante al exigir que la función de dos puntos renormalizada en momento externo cero $\Gamma_R(Q=0)$ sea igual a la función de correlación directa real $\tilde{C}(Q=0)$. Esta identificación conduce al resultado principal de este trabajo, en lo que respecta al problema de la intercara plana. Se encuentra que la dependencia de la longitud de correlación ξ con la gravedad g , se escala como $\xi \sim g^{-\frac{1}{2-\eta}}$ ec. (3.75). Esto difiere de los resultados de campo medio en el que la longitud de correlación es la longitud capilar clásica [5]. Con este resultado encontramos que si $\eta = 0$, se recupera la longitud capilar clásica, que indica un comportamiento de tipo clásico.

Sin perder de vista que las expresiones microscópicas de la tensión superficial ec. (2.60) y la rigidez de flexión ec. (2.62) dependen del estado termodinámico del sistema [17], debido a que son cantidades derivadas, entonces cualquier modificación del campo externo debe reflejarse en estas cantidades. De aquí que para gravedad tendiendo a cero, el grupo de renormalización permite encontrar la dependencia de estas cantidades como función de la longitud de correlación ξ , y en consecuencia de la gravedad g . Sin duda, el resultado más sorprendente es el de la tensión superficial que se escala como $\gamma \sim g^{\frac{-\eta}{2-\eta}}$. Podemos ver que este escalamiento no es de tipo clásico ya que el escalamiento depende directamente del exponente anómalo η . Pero si el exponente $\eta = 0$, se recupera el resultado de campo medio γ_0 , ec. (3.7), es decir un valor constante. Lo más interesante de este resultado es que esta divergencia en la tensión superficial indica que la energía libre no favorece grandes ondulaciones de la superficie. Esta divergencia también fue encontrada por Robert [12], quien argumentó que el segundo momento de la función de correlación directa transversal, $C(z, z'; |\vec{R}|)$, no existe para $d \leq 3$ en gravedad cero. La conclusión de Robert es que no hay separación de fase sin campo externo para $d \leq 3$.

De nuestro análisis también se encuentra una expresión para la rigidez de flexión como función del campo externo, ec. (3.77), que además de ser negativa, indica una divergencia cuando la gravedad se hace pequeña. El signo negativo de la rigidez de flexión favorece grandes curvaturas de la intercara. Conforme $g \rightarrow 0^+$, la rigidez de flexión crece más rápido que la tensión superficial, de tal manera que pueden resultar grandes ondulaciones de la superficie. El signo negativo de la rigidez es confirmado por resultados experimentales [14] y por resultados de simulación numérica de dinámica molecular [13]. Este mismo signo es obtenido en los resultados del Capítulo IV, para la rigidez de flexión, en campo medio. En resumen el signo de la rigidez de flexión es indudablemente negativo. De nuevo, si el exponente η es cero, el resultado está de acuerdo con las predicciones del modelo extendido [7].

El comportamiento asintótico de la tensión superficial y de la rigidez de flexión como funciones de la longitud de correlación, en el límite de gravedad tendiendo a cero, confirma la hipótesis del comportamiento crítico de la intercara. Sin duda la confirmación más importante de los resultados ec. (3.75), ec. (3.76) y ec. (3.77), debe venir a través de los experimentos. Para llevar a cabo estos experimentos se debe tomar en cuenta que el análisis se ha realizado es para gravedad tendiendo a cero y tamaño del sistema infinito. Sin embargo, tal parece que en los experimentos de microgravedad realizados en la actualidad [55], las condiciones termodinámicas son tales que el estado líquido-vapor que se obtiene permanece en forma de gotas de una fase dentro la otra; esto se debe a que las paredes del sistema actúan como campo externo. Para realizar la comprobación de nuestras predicciones, la intercara debe permanecer fija, en tanto que la longitud de correlación ξ debe ser pequeña comparada con las dimensiones del sistema, para un valor dado de la gravedad. Esto es necesario para poder simular el tamaño infinito del sistema.

Recientemente, fue criticado el análisis que hemos realizado para la intercara plana en el límite de gravedad tendiendo a cero [49]. La razón de esta crítica al trabajo del Capítulo III, ha sido aclarada [50]. Por nuestro lado, efectivamente reconocemos que los resultados se obtienen en base a una proposición "atrevida", pero que es justificada por las predicciones experimentales, de dinámica molecular y de campo medio [3, 4, 13, 14]. A pesar de que los resultados obtenidos son congruentes con estas predicciones, de ninguna manera consideramos que todo esté dicho en este problema. Por el contrario, reconocemos que la clase de universalidad de Ising puede no ser la correcta. En este sentido una tarea pendiente podría ser la búsqueda de otras clases de universalidad que permitan dar una explicación más completa de este problema o bien construir un grupo de renormalización funcional que permita estudiar el comportamiento de la intercara. Otra tarea pendiente es el análisis de la región de Ginzburg.

En lo que concierne a la descripción de la energía libre para describir las intercaras curvas seguimos la ruta del tensor de esfuerzos. La clave para esta aproximación consiste en considerar que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, que implica tener equilibrio térmico, equilibrio químico y equilibrio mecánico. Para un fluido inhomogéneo la condición de equilibrio mecánico se traduce en una ecuación de balance de fuerzas ec. (2.130), que expresa que la divergencia del tensor de esfuerzos es equivalente a (menos) la fuerza externa por unidad de volumen. Este hecho ya ha sido utilizado en el análisis de la intercara por la ruta del tensor de esfuerzos [1, 17]. En el análisis aquí realizado hemos utilizado la expresión más general del tensor de esfuerzos que representa la inhomogeneidad [2, 32], y éste puede ser calculado con cualquier energía libre que presente al fluido en cuestión. En este caso utilizamos la energía libre del modelo de van der Waals. La ventaja de utilizar este formalismo es que, a pesar de ser de campo medio, obtenemos resultados de primeros principios.

Usando estas herramientas, derivadas de la teoría de funcionales de la densidad, hemos considerado intercaras líquido-vapor con geometrías planas, esféricas y cilíndricas,

para el cálculo de las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales. Con este esquema hemos sido capaces de obtener las expresiones exactas del gran potencial para el modelo de van der Waals en cada una de las geometrías antes mencionadas, ec. (4.20), ec.(4.26) y ec. (4.38). De la expresión del gran potencial de la intercara plana, un resultado que se obtiene de manera exacta es la tensión superficial cuya expresión es la misma que obtuvieron Triezenberg y Zwanzig [29] ec. (2.60); el énfasis que hacemos es que esos autores lo obtuvieron por la ruta de las fluctuaciones y vemos que el mismo resultado se obtiene por la ruta del equilibrio.

Las expresiones exactas del gran potencial arriba mencionadas fueron evaluadas mediante la aproximación de un perfil de densidad tipo "escalón", que consiste en suponer que la intercara tiene ancho infinitesimal; esto limita el cálculo a intercaras con radios de curvatura muy grandes comparados con el ancho real de la intercara. Con esta aproximación del perfil de densidad se pueden distinguir las distintas contribuciones en el gran potencial, correspondientes a la tensión superficial, a la curvatura espontánea y a las rigideces de flexión y gaussianas. Para obtener cada una de las expresiones microscópicas de estas propiedades interfaciales, con su factor numérico correspondiente, suponemos que el gran potencial que es debido a la parte inhomogénea tiene la estructura de la energía libre de Helfrich para cada una de las geometrías consideradas. Al comparar estas expresiones, ec. (4.33) y ec. (4.44), con las que se han obtenido al aproximar el perfil, ec. (4.32) y ec. (4.43), se identifican las propiedades interfaciales.

El resultado que se obtiene para la tensión superficial en esta aproximación ec. (4.47), es el mismo en cada una de las geometrías; cabe mencionar que este valor es el mismo que se obtiene por procedimientos distintos [19, 21, 20] al aquí considerado. En nuestro caso la curvatura espontánea es cero, es decir que no hay corrección de primer orden a la tensión superficial. Si uno considera un perfil más general, la corrección de primer orden surge [20].

Para el cálculo de la rigidez debida a la curvatura media y de la rigidez debida a la curvatura Gaussiana, que son independientes, se consideró que para grandes radios de curvatura, tales rigideces son las mismas tanto en la geometría cilíndrica como en la esférica. Esta suposición conduce a dos ecuaciones, ec. (4.35) y ec. (4.46), de donde obtenemos los dos valores buscados. Las expresiones microscópicas que hemos obtenido para la rigideces debidas a las curvaturas media y Gaussiana son negativas en la aproximación del perfil escalón ec. (4.49) y ec. (4.50). Estos resultados están de acuerdo con el signo encontrado en el Capítulo III para la rigidez de flexión, que es el mismo que indican los experimentos [14] y las simulaciones numéricas [13]. Cuando estos valores son comparados con los que se obtienen desde otros puntos de vista [19, 20], se nota una discrepancia en el factor numérico y en el signo. Queremos señalar que en el procedimiento que hemos utilizado para el cálculo de las propiedades interfaciales, la superficie divisora de Gibbs es localizada en la región donde el gradiente del perfil de densidad $\nabla\rho(\vec{r})$ es distinto de cero. Esto no da lugar a suposiciones arbitrarias en cuanto a su localización, debido a que una elección arbitraria

de la superficie divisora de Gibbs es reflejada en las curvaturas de segundo orden [56]; es decir, los resultados parecen depender de la elección de dicha superficie. Esta podría ser la razón de la discrepancia en los valores de las rigideces, con respecto a los trabajos de Blokhuis y Dietrich [19, 20, 21].

A pesar de los resultados interesantes que se han obtenido, estos no son suficientes para dejar cerrado este problema tampoco. Por el contrario, el problema de las intercaras curvas continúa como un problema abierto debido a que no es posible conocer el perfil de densidad de manera exacta; así que se pueden realizar otras aproximaciones al perfil, en las que, por ejemplo, la curvatura espontánea sea distinta de cero [20, 22]. Por otro lado, hemos visto que el esquema del equilibrio recupera la misma expresión de la tensión superficial obtenida por (TZ) ec. (2.60), que es un resultado de la ruta de las fluctuaciones. Otra tarea pendiente en este problema, podría ser recuperar mediante el esquema del equilibrio la expresión de la rigidez de flexión obtenida por la ruta de las fluctuaciones [17].

Finalmente, los problemas contemplados en esta tesis permanecieran como problemas abiertos mientras no se establezcan un mayor número de resultados rigurosos.

Apéndice A

Un Resumen de Funcionales de la Densidad

A.1 Funciones de Onda

En el Capítulo II se ha presentado la teoría de funcionales de la densidad para el ensemble gran canónico siguiendo el punto de vista de Mermin. Sin embargo, en este Apéndice se presenta a grandes rasgos el procedimiento original seguido por Hohenberg y Kohn en la construcción de la teoría de funcionales de la densidad en general. Se muestra como la utilización de estas ideas conduce al mismo resultado obtenido por Mermin. La diferencia esencial entre este procedimiento y el seguido por Mermin es que este tiene un enfoque cuántico. Como se verá a continuación.

Los principios de la teoría de funcionales de la densidad son convenientemente expuesto haciendo referencia a la teoría convencional de funciones de onda [25]. Por lo tanto algunas notas sobre mecánica cuántica elemental es conveniente, para este fin hemos considerado escribir un breve repaso de algunos conceptos de la mecánica cuántica, en el cual también se realizan algunos detalles sobre los resultados más importantes que se mencionan aquí.

La teoría de funcionales de la densidad permite reemplazar la complicada función de onda de N -electrones $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ y la ecuación de Schrödinger asociada por una densidad de electrones $\rho(\vec{r})$ además de su esquema de cálculo asociado.

Cualquier problema en la estructura electrónica de la materia es comprendida por la ecuación de Schrödinger incluyendo el tiempo. Sin embargo, en muchos casos uno está interesado en la interacción con átomos y moléculas independientes del tiempo, así podemos enfocarnos en la ecuación de Schorödinger independiente del tiempo.

Para un sistema aislado de N -electrones, átomos o moléculas en la aproximación no-relativista de Born-Oppenheimer, esta dado por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ es la función de onda y \hat{H} es el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{i=N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{i=N} v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^{i=N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

en la cual

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (\text{A.3})$$

es el potencial externo actuando sobre el electrón i , el potencial debido a núcleos de carga Z_{α} . Las coordenadas r_i del electrón i comprende las coordenadas espaciales \vec{x}_i y las coordenadas de espín s_i . La ec. (A.2) puede ser escrita de manera más compacta como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{A.4})$$

donde

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \quad (\text{A.5})$$

es el operador de energía cinética

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (\text{A.6})$$

es el operador de energía de atracción electrón-núcleo y

$$V_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.7})$$

es el operador de energía de repulsión electrón-electrón. La energía total W es la energía electrónica E más la energía de repulsión núcleos-núcleos

$$V_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (\text{A.8})$$

Esto es

$$W = E + V_{nn} \quad (\text{A.9})$$

La ec. (A.1) debe ser resuelta sujeta a condiciones de frontera apropiadas. Ψ debe ser una función bien comportada, en particular decayendo a cero en infinito para un átomo o molécula obedeciendo condiciones de frontera periódicas para un sólido regular infinito. $|\Psi^2|$ es una función de distribución de probabilidades en el sentido que $|\Psi^2(\vec{r}^N, S^N)|^2 d\vec{r}^N$ es la probabilidad de encontrar al sistema con coordenadas de posición \vec{r}^N y $\vec{r}^N + d\vec{r}^N$, y coordenadas de espín igual a \hat{s}^N . Las coordenadas espaciales son continuas, mientras que las coordenadas de espín son discretas. Como los electrones son fermiones, Ψ también debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas (espaciales y de espín) de cualesquiera dos electrones. Existen muchas soluciones aceptables e independientes para la ec. (A.1) para un sistema dado. El conjunto de las Ψ_k es completo y las Ψ_k siempre pueden considerarse ortogonal y normalizado,

$$\int \Psi_k^* \Psi_l d\vec{r}^N = \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (\text{A.10})$$

Cuando un sistema se encuentra en el estado Ψ , el promedio de muchas medidas de la energía es dado por la fórmula

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{A.11})$$

ya que cada medida particular de la energía proporciona uno de los eigenvalores de \hat{H} , tenemos

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (\text{A.12})$$

Un resultado muy importante para construir los funcionales de energía es la existencia de un principio variacional para el estado base. Se espera que de la completa minimización del funcional $E[\Psi]$ con respecto a todas las funciones de onda de N -electrones permitidas, conduzca al estado base Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$; esto es

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (\text{A.13})$$

Desde este punto de vista cada eigenestado Ψ es un extremo del funcional $E[\Psi]$. En otras palabras, uno puede remplazarla ecuación de Schrödinger (A.1) con el principio variacional

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (\text{A.14})$$

Cuando (A.14) se cumple, también (A.1), y reciprocamente.

En un sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado es la densidad de electrón para ese estado. Esta cantidad es de gran importancia en esta teoría; la designamos por $\rho(\vec{r})$. Su fórmula en términos de Ψ es

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \quad (\text{A.15})$$

Esta es una simple función no negativa de tres variables, x , y y Z . Integrando sobre todo el volumen nos da el número total de electrones,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (\text{A.16})$$

En cualquier núcleo atómico de un átomo, molécula o sólido, la densidad de electrones tiene un valor finito; para un átomo designamos esto con $\rho(0)$.

Los conceptos anteriores de mecánica cuántica elemental, pueden ser generalizados para llevar a cabo discusiones de estados físicos que no pueden ser descritos mediante funciones de onda. Para esto uno asocia con cada estado un vector ket $|\Psi\rangle$, en el espacio vectorial lineal \mathcal{H} , llamado el espacio de Hilbert. La linealidad del espacio de Hilbert permite implementar el principio de superposición. De manera similar al caso de un vector en el espacio de tridimensional de coordenadas que puede ser definido por sus tres componentes en un sistema de coordenadas particular, el ket $|\Psi\rangle$ puede ser completamente especificado por sus componentes en cualquier representación particular. La diferencia es que el espacio de Hilbert tiene un número infinito de dimensiones.

En una correspondencia uno a uno con el espacio de todos los Kets $|\Psi\rangle$, hay un espacio dual consistiendo de vectores bra $\langle\Psi|$. Para un bra arbitrario $\langle\phi|$ y un ket $|\Psi\rangle$, el producto interno $\langle\phi|\Psi\rangle$ es definido por

$$\langle\phi|\Psi\rangle = \sum_i \phi^* \Psi_i. \quad (\text{A.17})$$

Esto es en el caso en que ambos vectores están representados en una base discreta. Si la representación se lleva a cabo en una base continua, tenemos una integral en lugar de una suma, por ejemplo el producto anterior sería

$$\langle\phi|\Psi\rangle = \int \phi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.18})$$

El producto interno de un ket y un bra es un número complejo y satisface

$$\langle\phi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^*, \quad (\text{A.19})$$

esto si

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1, \quad (\text{A.20})$$

decimos que ambos el bra y el ket están normalizados. El bra se dice que será el conjugado del ket. Si consideramos ahora una base completa $\{|f_i\rangle\}$, satisfaciendo las condiciones de ortonormalidad

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (\text{A.21})$$

Entonces cualquier ket $|\Psi\rangle$ puede ser expresado en términos de la base de ket $|f_i\rangle$ mediante

$$|\Psi\rangle = \sum_i \Psi_i |f_i\rangle. \quad (\text{A.22})$$

El producto interno de $|\Psi\rangle$ con un bra $\langle f|$, encontramos la j -ésima componente de $|\Psi\rangle$ en la representación de las $|f_i\rangle$

$$\Psi_j = \langle f_j | \Psi \rangle. \quad (\text{A.23})$$

Si la base es continua la condición de ortonormalidad llega ser

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (\text{A.24})$$

donde $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ es la función delta de Dirac y para un ket arbitrario $|\Psi\rangle$,

$$|\Psi\rangle = \int \Psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle d\vec{r}, \quad (\text{A.25})$$

y de aquí

$$\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.26})$$

Aquí $\Psi(\vec{r})$ es precisamente la función de onda ordinaria en el espacio de coordenada. Un operador \hat{A} transforma un ket en otro ket en el espacio de Hilbert

$$\hat{A}|\Psi\rangle = |\hat{A}\Psi\rangle = |\Psi'\rangle. \quad (\text{A.27})$$

El adjunto de \hat{A} denotado por \hat{A}^+ , transforma el correspondiente bra,

$$\langle \Psi | \hat{A}^+ = \langle \hat{A}\Psi | = \langle \Psi' |. \quad (\text{A.28})$$

Un operador es autoadjunto o Hermitiano, si es igual a su adjunto; los operadores que representan observables siempre tienen esta propiedad. Para un ket y bra normalizados la ec. (A.27) puede ser escrita como

$$\hat{A}|\Psi\rangle = (|\Psi'\rangle \langle \Psi|) |\Psi\rangle, \quad (\text{A.29})$$

y la ec. (A.28) como

$$\langle \Psi | \hat{A}^+ = \langle \Psi | (|\Psi\rangle \langle \Psi'|). \quad (\text{A.30})$$

Otra cantidad muy importante también es el operador de proyección sobre un ket $|Y\rangle$ normalizado:

$$\hat{P}_Y = |Y\rangle \langle Y|. \quad (\text{A.31})$$

La propiedad de proyección se manifiesta cuando actúa sobre un $|\psi\rangle$ de la ec. (A.22):

$$\hat{P}_i|\Psi\rangle = |f_i\rangle\langle f_i|\Psi\rangle = \Psi_i|f_i\rangle. \quad (\text{A.32})$$

El operador de proyección es idempotente, esto se expresa como

$$\hat{P}_y \hat{P}_y = \hat{P}_y. \quad (\text{A.33})$$

Sustituyendo la ec. (A.23) en la ec. (A.22), observamos que

$$|\Psi\rangle = \sum_i |f_i\rangle\langle f_i|\Psi\rangle = \left\{ \sum_i |f_i\rangle\langle f_i| \right\} |\Psi\rangle. \quad (\text{A.34})$$

Del cual se sigue que

$$\sum_i |f_i\rangle\langle f_i| = \sum_i \hat{P}_i = \hat{I}, \quad (\text{A.35})$$

donde \hat{I} es el operador identidad. Esta es conocida como la relación de cerradura. Su correspondiente expresión para una base continua es

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| = \int d\vec{r} \hat{P}_r = \hat{I} \quad (\text{A.36})$$

La utilidad de la relación de cerradura consiste en facilitar enormemente la transformación entre diferentes representaciones. Ahora consideremos el efecto del operador \hat{A} en la ec. (A.27)

$$\langle f_i|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_j \langle f_i|\hat{A}|f_j\rangle\langle f_j|\Psi\rangle = \langle f_i|\Psi'\rangle, \quad (\text{A.37})$$

donde los números complejos $\langle f_i|\hat{A}|f_j\rangle$ forman la representación matricial de \hat{A} en la base de $|f_i\rangle$. Si usamos la base continua tendremos

$$\langle \vec{r}'|\hat{A}|\Psi\rangle = \int d\vec{r} A(\vec{r}', \vec{r})\Psi(\vec{r}) = \Psi'(\vec{r}'), \quad (\text{A.38})$$

donde $A(\vec{r}', \vec{r}) = \langle \vec{r}'|\hat{A}|\vec{r}\rangle$. La ec. (A.38) indica que un operador puede ser no local. Un operador \hat{A} es local si

$$A(\vec{r}', \vec{r}) = A(\vec{r}', \vec{r})\delta(\vec{r}' - \vec{r}). \quad (\text{A.39})$$

Si el espín de la partícula es incluido, entonces la relación de cerradura es

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| = \sum_s \int d\vec{r} |s|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}, s| = \hat{I} \quad (\text{A.40})$$

Con esto, todas las ecuaciones anteriores pueden ser consideradas como si incluyeran el espín, con el \vec{r} , cambiado por $\vec{r}_s = (\vec{r}, s)$.

La distribución probabilidad asociada con una solución a la ec. (A.1) con el operador Hamiltoniano \hat{H}_N viene dado por

$$\Psi_N(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N) \Psi_N^*(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N), \quad (\text{A.41})$$

donde se ha cambiado la notación de \vec{r}_s por \vec{x} .

Uno de los objetivos principales consiste en establecer la utilidad de cantidades de tipo

$$\gamma_N(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2 \cdots \vec{x}'_N, \vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N) \equiv \Psi_N(\vec{x}'_1 \vec{x}'_2 \cdots \vec{x}'_N) \Psi_N^*(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \cdots \vec{x}_N) \quad (\text{A.42})$$

La ec. (A.42) puede ser vista como un elemento de matriz el cual se llamará matriz de densidad. Si $\vec{x}_i = \vec{x}'_i$, para toda i obtenemos el elemento diagonal ec. (A.41). La ec. (A.42) puede ser vista como una representación del operador de densidad en el espacio de coordenada

$$|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| = \hat{\gamma}_N. \quad (\text{A.43})$$

Se puede observar que $\hat{\gamma}_N$ es un operador de proyección. Para Ψ_N normalizada

$$\text{tr}(\hat{\gamma}_N) = \int \Psi_N(\vec{x}^N) \Psi_N^*(\vec{x}^N) d\vec{x}^N = 1. \quad (\text{A.44})$$

Una descripción de un estado cuántico mediante operador, llega a ser necesario cuando el estado no puede ser representado por una superposición lineal de eigenestados de un Hamiltoniano particular \hat{H}_N . Esto sucede cuando el sistema de interes, es parte de un sistema cerrado más grande, por ejemplo un sistema macroscópico en equilibrio térmico con otros sistemas macroscópico. Para estos sistemas no es posible tener un Hamiltoniano completo, conteniendo únicamente sus propios grados de libertad. Por lo tanto impide la descripción por funciones de onda.

Un estado se dice que es puro si puede ser descrito por una función de onda y es mezclado si no puede ser descrito por una función de onda. Un sistema en estado mezclado puede ser caracterizado mediante una distribución de probabilidad sobre todos los estados puros accesibles. Para describir esto se generaliza el operador de densidad ec (A.43) al operador de densidad de ensemble

$$\hat{\Gamma} = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|, \quad (\text{A.45})$$

donde p_i es la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $|\Psi_i\rangle$, la suma es sobre el conjunto completo de estados puros accesibles. Los requisitos de probabilidad exigen que p_i sea real, además $p_i \geq 0$ y $\sum_i p_i = 1$. Para un sistema en un estado puro, una p_i es 1 y el resto cero; en este caso $\hat{\Gamma}$ es igual a $\hat{\gamma}_N$. $\hat{\Gamma}$ es normalizado: en una base completa arbitraria $|f_k\rangle$,

$$\text{Tr}(\hat{\Gamma}) = \sum_i \sum_k p_i = \langle f_k | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_k \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_i p_i = 1, \quad (\text{A.46})$$

$\hat{\Gamma}$ también es positivo y es Hermitiano:

$$\langle f_k | \hat{\Gamma} | f_l \rangle = \langle f_l | \hat{\Gamma} | f_k \rangle^* \quad (\text{A.47})$$

Para que un sistema se encuentre en un estado puro una condición necesaria y suficiente es que el operador de densidad sea idempotente:

$$\hat{\gamma}_N \hat{\gamma}_N = \hat{\gamma}_N, \quad (\text{A.48})$$

de la definición es obvio. El operador de densidad de ensemble, en general carece de esta propiedad:

$$\hat{\Gamma} \hat{\Gamma} \neq \hat{\Gamma} \quad (\text{A.49})$$

De aquí, cuando un sistema se encuentra en un estado mezclado en lugar de un estado puro, es necesario describir el sistema con operadores de densidad. Este es el caso precisamente para un sistema a temperatura finita, debido a que se ignora los detalles de la interacción entre el sistema y sus alrededores es imposible definir un Hamiltoniano. Lo que si se puede tener es una distribución de probabilidad sobre estados puros accesibles de la forma ec. (A.45), con probabilidad p_i para los estados accesibles $|\Psi_i\rangle$, en el operador de densidad de ensemble $\hat{\Gamma}$. Esta probabilidad puede ser determinada por métodos de la mecánica estadística. La cantidad clave aquí es la entropía de la distribución de probabilidad

$$S = -k_B \sum p_i \ln p_i = -k_B \text{Tr}(\hat{\Gamma} \ln \hat{\Gamma}). \quad (\text{A.50})$$

La primera fórmula es la definición, la segunda sigue del hecho que la traza de un operador es la suma de sus eigenvalores, en tanto que k_B es la constante de Boltzmann. El primer caso de temperatura finita muy frecuente en la física es el ensemble canónico, el cual es una mezcla de estados puros teniendo todos el mismo número de partículas N . En consecuencia

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_i p_{N_i} |\Psi_{N_i}\rangle \langle \Psi_{N_i}|. \quad (\text{A.51})$$

Para determinar las p_{N_i} por el principio de máxima entropía. Para S en equilibrio sujeto a dos constricciones. La suma de las probabilidades debe ser igual a la unidad, por el cual se puede introducir un multiplicador de Lagrange y que el valor de expectación de \hat{H}_N debe ser igual a la energía observada, es decir

$$E = \text{tr}(\hat{\Gamma}_N \hat{H}) \quad (\text{A.52})$$

Para el cual se puede asociar otro multiplicador de Lagrange. Con estos elementos se puede llevar a cabo la variación, variando ambos p_{n_i} y $|\psi_{N_i}\rangle$ o más elegantemente trabajando con

$\hat{\Gamma}_N$. Si se escoge hacer lo último se tendría que usar $\hat{\Gamma}_N = \hat{\Gamma}_N^0 + \delta\hat{\Gamma}_N$. Esto da como resultado

$$\hat{\Gamma}_N^0 = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{tr}(e^{-\beta\hat{H}})}, \quad (\text{A.53})$$

donde $\beta = \frac{1}{k_B\theta}$, en la cual θ es la temperatura.

Estos resultados pueden ser reformulados de la siguiente manera. Se define la energía libre de Helmholtz F para el operador de densidad $\hat{\Gamma}_N$ por

$$F[\hat{\Gamma}_N] \equiv \text{tr}\hat{\Gamma}_N\left(\frac{1}{\beta}\ln\hat{\Gamma}_N + \hat{H}\right) = E - \theta S \quad (\text{A.54})$$

Entonces para todo $\hat{\Gamma}_N$ positivo y de traza unidad

$$F[\hat{\Gamma}_N^0] \leq F[\hat{\Gamma}_N], \quad (\text{A.55})$$

donde

$$F[\hat{\Gamma}_N^0] = -\frac{1}{\beta}\ln Z_N, \quad (\text{A.56})$$

con Z_N la función de partición

$$Z_N = \text{tr}e^{-\beta\hat{H}}. \quad (\text{A.57})$$

A.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)

Si bien las ideas anteriores contribuyen para establecer la teoría de funcionales de la densidad. De mayor importancia en la construcción de esta teoría son los teoremas de (HK). Pues es la generalización de estos teoremas lo que conduce a la identificación del funcional de la energía libre $F[\rho(\vec{r})]$, ec. (2.14).

De acuerdo con lo que se dijo en el Capítulo II acerca del primer teorema, para su demostración. Consideremos una densidad $\rho(\vec{r})$ para el estado base no degenerado de algún sistema de N , electrones. Esta determina N por simple cuadratura ec. (A.16). Esta también determina $v(\vec{r})$ y de aquí todas las propiedades del sistema. Pero si fueran dos potenciales externos v y v' estando la diferencia a lo más en una constante, cada una dando la misma densidad ρ , para su estado base, podríamos tener dos Hamiltonianos H y H' , cuyas densidades del estado base fueran la misma aunque las funciones de onda normalizadas Ψ , y Ψ' , podrían ser diferentes. Tomando Ψ' como una función de prueba para el problema \hat{H} , podríamos tener usando (A.12)

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r})[v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (\text{A.58})$$

donde E_0 y E'_0 son las energías del estado base para \hat{H} y \hat{H}' respectivamente.

Similarmente, tomando Ψ como una función de prueba para el problema \hat{H}' ,

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v(\vec{r}')] d\vec{r}. \quad (\text{A.59})$$

Sumando (A.58) y (A.59), podríamos obtener $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, lo cual es una contradicción y así no pueden haber dos diferentes v que den la misma ρ para su estado base.

De esta manera ρ determina N y V_{ext} y de aquí todas las propiedades del estado base, por ejemplo la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ y la energía total E_T . Esta energía puede ser escrita de manera que se muestre de manera explícita su dependencia con el campo externo V_{ext}

$$E_T[\rho] = T[\rho] + V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}, \quad (\text{A.60})$$

donde

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (\text{A.61})$$

La ec. (A.60) esta inspirada en la expresión para la energía total obtenida por Tomas y Fermi [25], en el intento por construir la teoría de funcionales de la densidad. El modelo de Tomas-Fermi, no puede describir de manera correcta un fluido inhomogéneo, pero estas ideas originales han estimulado el desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad

Para demostrar el segundo teorema, observamos que el primer teorema garantiza que $\tilde{\rho}$ determina su propio \tilde{v} , Hamiltoniano \tilde{H} y función de onda $\tilde{\Psi}$, la cual puede ser tomada como una función de prueba para el problema de interes teniendo potencial externo v . Así

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho]. \quad (\text{A.62})$$

Conviene tener en cuenta que la ec. (2.13), que representa la esencia del segundo teorema, se puede escribir en los términos que se estan usando aquí como

$$E_0 \leq E_T[\rho]. \quad (\text{A.63})$$

Suponiendo diferenciabilidad de $E_T[\rho]$, el principio variacional ec. (A.63) exige que la densidad del estado base satisfaga el principio estacionario

$$\delta \{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \} = 0, \quad (\text{A.64})$$

el cual da la ecuación de Euler-Lagrange que es justamente la ec. (2.20)

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{A.65})$$

donde μ es el potencial químico.

Si conocemos la F_{HK} exacta, la ec. (A.64) podría ser una ecuación exacta para la densidad de electrones del estado base. De acuerdo con la definición de F_{HK} ec. (A.61) es independiente del potencial externo $v(\vec{r})$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(\vec{r})$. Una vez conocida la forma explícita para $F_{HK}[\rho]$, podemos aplicar este método a cualquier sistema. La ec. (A.65) es la clave para trabajar con teoría de funcionales de la densidad.

A.3 Aplicación

Ahora veamos la aproximación al ensemble gran canónico. El sistema le es permitido tener una $\hat{\Gamma}_N$ más general, en la cual hay probabilidad distinta de cero asociada con diferentes números de partículas, pero un número promedio de partículas igual para algún número observado

$$\text{Tr}(\hat{\Gamma}\hat{N}) = N. \quad (\text{A.66})$$

La entropía debe ser maximizada sujeto a energía constante ec. (A.52) y número de partículas constante ec. (A.66). Esto da como resultado la expresión para $\hat{\Gamma}^0$.

$$\hat{\Gamma}^0 = \frac{e^{\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr}e^{\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}, \quad (\text{A.67})$$

donde μ es el mutiplicador de Lagrange para la constricción ec. (A.66) y es llamado el potencial químico. Nuevamente una reformulación es posible. Definiendo el gran potencial por

$$\Omega[\hat{\Gamma}] \equiv \text{Tr}\hat{\Gamma}\left(\frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma} + \hat{H} - \mu\hat{N}\right) = E - \theta S - \mu N. \quad (\text{A.68})$$

Entonces para $\hat{\Gamma}$ positivo y de traza unidad

$$\Omega[\hat{\Gamma}^0] \leq \Omega[\hat{\Gamma}]. \quad (\text{A.69})$$

Donde

$$\Omega[\hat{\Gamma}^0] = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (\text{A.70})$$

y Z es la gran función de partición

$$Z = \text{Tr}e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}. \quad (\text{A.71})$$

Podemos ver tres principios mínimos: para la energía del estado base ec. (A.12), para la energía libre de Helmholtz ec. (A.55), y para el gran potencial ec. (A.69). El segundo extiende el primero para temperaturas finitas dentro del mismo espacio de Hilbert de N partículas. El tercero también se aplica para sistemas de temperaturas finitas, pero para espacios de Fock más grandes. La teoría de funcionales de la densidad se estructura de manera similar, partiendo de la teoría del estado base para extender a sistemas de temperatura finita, basado en los últimos casos. Por ejemplo en caso del gran canónico, que se trata a continuación, se puede hallar el funcional de energía libre $F[\rho]$, siguiendo un extremal similar.

En el emsemble Gran canónico el estado de un sistema es descrito por un operador de densidad en el espacio de Fock, que es con probabilidad distinta de cero para diferentes números de partículas. El operador de densidad en general es

$$\hat{\Gamma} = \sum_N \sum_i p_{Ni} |\Psi_{Ni}\rangle \langle \Psi_{Ni}|. \quad (\text{A.72})$$

Y el gran potencial $\Omega[\Gamma]$ ec. (A.68) es

$$\begin{aligned} \Omega[\{p_{Ni}, \Psi_{Ni}\}] &= \Omega[\hat{\Gamma}] = \text{Tr} \hat{\Gamma} \left(\frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma} + \hat{H} - \mu \hat{N} \right) = \\ &= \sum_N \sum_i p_{Ni} \left(\frac{1}{\beta} \ln p_{Ni} + \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle \right) = \\ &= \sum_N \sum_i p_{Ni} \left(\frac{1}{\beta} \ln p_{Ni} + \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} | \Psi_{Ni} \rangle - \mu N \right), \end{aligned} \quad (\text{A.73})$$

donde μ es el potencial químico del sistema. La prueba del principio variacional para el gran potencial ec. (A.69) es sencilla. Primero fijamos el conjunto de variables $\{\Psi_{Ni}\}$ y se busca el mínimo de Ω con respecto a $\{p_{Ni}\}$. La ecuación a resolver es entonces

$$\frac{\partial}{\partial p_{Ni}} [\Omega[\{p_{Ni}, \Psi_{Ni}\}] + \lambda (\sum_N \sum_i p_{Ni} - 1)] = 0. \quad (\text{A.74})$$

o de manera equivalente

$$\frac{1}{\beta} (\ln p_{Ni} + 1) + \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu N | \Psi_{Ni} \rangle + \lambda_p = 0, \quad (\text{A.75})$$

donde λ_p es el multiplicador de Lagrange, para la restricción sobre la probabilidad, la cual debe ser normalizada

$$\sum_N \sum_i p_{Ni} = 1. \quad (\text{A.76})$$

El resultado que se obtiene es el siguiente

$$p_{Ni}^0 = \frac{\exp(-\beta \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle)}{\sum_N \sum_i \exp(-\beta \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle)} \quad (\text{A.77})$$

De aquí

$$\Omega[\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}\}] = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_N \sum_i \exp(-\beta \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle). \quad (\text{A.78})$$

Ahora se debe comprobar que $\Omega[\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}\}]$ es un mínimo para $\{\Psi_{Ni}\}$ fijo:

$$\begin{aligned} & \Omega[\{p_{Ni}, \Psi_{Ni}\}] - \Omega[\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}\}] \\ &= \sum_N \sum_i p_{Ni} \left(\frac{1}{\beta} \ln p_{Ni} + \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle \right) \\ &+ \frac{1}{\beta} \ln \sum_N \sum_i \exp(-\beta \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle) \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_N \sum_i p_{Ni} (\ln p_{Ni} - \ln p_{Ni}^0) \geq 0. \end{aligned} \quad (\text{A.79})$$

Donde se ha hecho uso de la ec. (A.77) y de la desigualdad de Gibbs [58], la cual viene dada por

$$-\sum_i P_i \ln \frac{P_i}{P'_i} \geq 0, \quad (\text{A.80})$$

donde P y P' son dos probabilidades diferentes pero que, cumplen la misma condición de normalización. Ahora utilizamos la desigualdad de Jensen [25], extendida a una función convexa de un operador Hermitiano. Está es

$$G(\langle \hat{O} \rangle) \leq \langle G(\hat{O}) \rangle \quad (\text{A.81})$$

donde \hat{O} es el operador Hermitiano. Con esto

$$\begin{aligned} \Omega[\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}\}] &= -\frac{1}{\beta} \ln \sum_N \sum_i \exp(-\beta \langle \Psi_{Ni} | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_{Ni} \rangle) \geq \\ &-\frac{1}{\beta} \ln \sum_N \sum_i \langle \Psi_{Ni} | e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} | \Psi_{Ni} \rangle = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ &= \Omega[\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}^0\}]. \end{aligned} \quad (\text{A.82})$$

La desigualdad en esta fórmula llega a ser una igualdad cuando cada Ψ_{Ni} es Ψ_{Ni}^0 un eigenestado de $(\hat{H} - \mu \hat{N})$. $\{p_{Ni}^0, \Psi_{Ni}^0\}$ corresponde a una situación de equilibrio. Sumando (A.79) y (A.82), obtenemos el principio variacional deseado ec. (A.69)

La construcción de una teoría de funcionales de la densidad por investigación restringida es directo, esta idea es la que se utiliza en el procedimiento que sigue. El método de investigación restringida se debe principalmente a Levy [63]. Esto surge debido a que se presenta un problema. Pues teniendo la función de onda del estado base Ψ_0 por cuadratura se tiene la densidad ρ_0 . Sin embargo, se presenta un problema pues hay muchas funciones de ondas antisimétricas que proporcionan la misma densidad del estado base sin ser funciones de onda del estado base, el problema es como distinguir estas funciones de ondas Ψ_{ρ_0} de las del estado base Ψ_0 . Levy encontro que la respuesta es muy simple [63]. Pues al aplicar el principio de mínima energía resulta

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0, \quad (\text{A.83})$$

donde \hat{H} es dado por la ec. (A.2). La ec. (A.83) es equivalente a

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = E_0, \quad (\text{A.84})$$

esto debido a que \hat{V}_{ne} es un funcional de la densidad. La conclusión a que llega es que entre todas las funciones de onda que dan la misma densidad del estado base ρ_0 , la función de onda del estado base Ψ_0 es la que minimiza el valor de expectación $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$.

$$\begin{aligned} \Omega^0 &= \Omega[\hat{\Gamma}^0] = \text{Min}_{\Gamma} \text{Tr}[\hat{\Gamma}(\hat{H} - \mu\hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma})] = \\ &\text{Min}_{\rho} \{ \text{Min}_{\Gamma \rightarrow \rho} \text{Tr}[\hat{\Gamma}(\hat{\Gamma} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma})] + \int (v(\vec{r}) - \mu)\rho(\vec{r})d\vec{r} \}, \end{aligned} \quad (\text{A.85})$$

esto define la ec. (2.14) del texto en el cap. II,

$$F[\rho(\vec{r})] = \text{Min}_{\Gamma \rightarrow \rho} \text{Tr}[\hat{\Gamma}(\hat{\Gamma} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma})], \quad (\text{A.86})$$

entonces

$$\Omega^0 = \text{Min}_{\rho(\vec{r})} \Omega[\rho(\vec{r})], \quad (\text{A.87})$$

donde el funcional del gran potencial es

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int (v(\vec{r}) - \mu)\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{A.88})$$

Se puede separar $F[\rho(\vec{r})]$ en sus componentes

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] - \theta S[\rho(\vec{r})] = \text{Tr}[\hat{\Gamma}^{\text{min}}(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma}_{\rho}^{\text{min}})], \quad (\text{A.89})$$

donde $\hat{\Gamma}^{\text{min}}$ es el operador de densidad que minimiza $\text{Tr} \hat{\Gamma}(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma})$ y simultaneamente se obtiene $\rho(\vec{r})$. Si la densidad $\rho_0(\vec{r})$ para un estado de equilibrio de algún $v(\vec{r})$ es dado, entonces la ec. (A.86) alcanza el mínimo en el operador $\hat{\Gamma}^0$ para el mismo $v(\vec{r})$. De la ec(A.87) y de la ec. (A.74). Sigue la ec.(2.15) del cap.II.

Apéndice B

El modelo $\lambda\phi^4$

En este Apéndice, se presenta de un resumen del cálculo que conduce a la función de dos puntos renormalizada ec. (3.44). Se intenta seguir el procedimiento estandar de cálculo, esto hace necesario tomar en cuenta algunos elementos previos, de tal manera que no resulte oscuro este procedimiento.

B.1 Fenomenología de los Exponentes Críticos

Cerca del punto crítico las cantidades físicas tienen un comportamiento asintótico, que les permite ser invariantes ante los cambios de escala y tener un escalamiento respecto de la temperatura. Esto puede ser apreciado por ejemplo en el comportamiento del calor específico. En el punto crítico el calor latente se anula y esto no garantiza que el calor específico tenga un comportamiento suave como función de la temperatura. De hecho, el calor específico c diverge en la vecindad de T_c como $c \sim |T - T_c|^{-\alpha}$ con $\alpha > 0$. El número α es llamado el exponente crítico. El comportamiento singular presentado por las funciones termodinámicas claves durante una transición de fase de segundo orden queda caracterizada por un conjunto de estos exponentes críticos. En el caso que estamos mencionando c es infinito en T_c y no es claro que c tenga el mismo exponente por arriba o por abajo de la temperatura crítica. Entonces se puede escribir en general

$$c \sim \left\{ \begin{array}{ll} (T - T_c)^{-\alpha} & \text{para } T > T_c \\ (T - T_c)^{-\alpha'} & \text{para } T < T_c \end{array} \right\} \quad (\text{B.1})$$

cón $\alpha' \neq \alpha$. Pero, el calor específico c no es la única cantidad que tiene este comportamiento cerca del punto crítico. Como ya habíamos mencionado la longitud de correlación ξ tiene una divergencia cerca del punto de transición. Su comportamiento asintótico queda descrito

por

$$\xi \sim \begin{cases} B_+(T - T_c)^{-\nu} & \text{para } T > T_c \\ B_-(T - T_c)^{-\nu'} & \text{para } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Cabe mencionar que existen diversos sistemas que experimentan este comportamiento y la cantidad clave en términos de la cual uno puede estudiar el sistema es el parámetro de orden, de manera que esto permite manejar un mismo lenguaje en todos los casos. Bajo esta unidad de lenguaje, se define el comportamiento singular de la susceptibilidad como

$$\chi \sim \begin{cases} A_+|T - T_c|^{-\gamma_e} & \text{para } T > T_c \\ A_-|T - T_c|^{-\gamma'_e} & \text{para } T < T_c \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

χ es la respuesta del sistema que mide el cambio en el parámetro de orden promedio cuando se aplica un campo externo débil, el cual se acopla al parámetro de orden. Por encima de la temperatura crítica, la función de correlación se comporta como

$$\langle \delta\phi(\vec{r})\delta\phi(0) \rangle_{|\chi| \rightarrow \infty} \sim |\chi|^{d-2+\eta}, \quad (\text{B.4})$$

donde d indica el número de dimensiones espaciales.

El parámetro de orden también tiene asociado un exponente crítico y es posible medirlo a través de la curva de coexistencia (una idea prestada de la termodinámica del sistema líquido-vapor). Para un sistema magnético este es el comportamiento de la magnetización en campo externo cero

$$M \sim (T - T_c)^\beta, \quad (\text{B.5})$$

donde M es la magnetización. El otro exponente definido cerca de la transición en $T = T_c$, pero con campo externo $h \neq 0$, describe el comportamiento de la magnetización

$$M \sim h^{\frac{1}{\delta}} \quad (\text{B.6})$$

Los exponentes definidos describen el comportamiento de estas cantidades y el hecho de que estas cantidades tengan este comportamiento asintótico indica que estamos cerca del punto crítico de una transición de fase de segundo orden. Conocer el valor de estos exponentes es muy importante porque este indica la rapidez con la que diverge y porque además permite comparar su valor con los datos experimentales. Para este fin la teoría de campo ha desarrollado un mecanismo que permite evaluar de manera correcta los exponentes, este es el formalismo teórico del grupo de renormalización. Este formalismo surge ante la incapacidad de la teoría de campo medio para resolver este problema. La teoría de campo medio reporta los exponentes clásicos que no corresponden a los datos experimentales de un sistema que se encuentra cerca del punto crítico. Esto es debido a que es una teoría clásica en el sentido que no incorpora las fluctuaciones del sistema sino que

para su análisis sólo requiere del valor más probable del parámetro de orden. Omitiremos comentar más acerca de esta teoría, debido a que es irrelevante en el análisis de las fluctuaciones. Por lo tanto, en lo sucesivo sólo comentaremos brevemente la manera como se llega al cálculo de los exponentes críticos, sin entrar en detalle. En el Apéndice B se muestra con más detalle la manera como se lleva a cabo el procedimiento de cálculo haciendo énfasis en la función de correlación de dos puntos que es la que nos interesa para nuestro propósito.

B.2 Modelo Gaussiano

En esta sección se calculan la función de partición del modelo Gaussiano ec. (3.13), pero en vez de realizar el caso discreto ec. (3.13), realizamos el caso continuo. Esto no altera en nada los cálculos, ya que la diferencia es una cantidad independiente del campo externo J , por lo tanto al calcular la ec. (3.21), este término se anula.

Para el estudio de un fenómeno crítico desde el punto de vista de la física estadística es indispensable calcular los promedios del parámetro de orden. Para esto, una de las cantidades indispensable es la función de partición dependiente del campo externo. Puesto que una transición de fase continua se caracteriza por las fuertes fluctuaciones en el parámetro de orden y para resolver el problema de calcular los promedios, las fluctuaciones, correlación, etc. es necesario recurrir a los métodos de la física estadística donde este es un recurso conocido.

En el Hamiltoniano ec. (3.11), podemos ver que existe un término $J\phi$. Este término contiene el efecto del campo externo J , cuya función es acoplar linealmente todos los campos relevantes, además la función de partición está evaluada sobre todos los posibles valores del campo. Este campo proporciona además una ventaja técnica pues las derivadas de la funcional $Z[J]$, respecto del campo externo permite conocer todas las funciones de correlaciones conectadas y los promedios de ϕ . Así, por ejemplo,

$$\langle \phi_n(x) \rangle = Z^{-1} \frac{\delta Z[J]}{\delta J_n(x)}. \quad (\text{B.7})$$

Esta es la idea que se utilizará de aquí en adelante para el cálculo de las funciones de correlación, pero también es necesario pedir que, esto sea a campo externo igual a cero. Este formalismo que es propio de la física estadística, es una técnica muy poderosa pues conociendo la función de partición Z , como una función de los campos externos J_i , facilita el cálculo de las correlaciones. Por ejemplo, en el caso de las funciones desconectadas, se calculan de la siguiente manera

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial J_i \partial J_j}, \quad (\text{B.8})$$

y también

$$\langle \phi_i \phi_j \phi_k \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial J_i \partial J_j \partial J_k} \quad (\text{B.9})$$

Sin embargo, las funciones de correlación anteriores, no son las mejores para describir el comportamiento de un sistema. Lo que interesa es la parte de la correlación que mide la interacción entre las partículas y ésta es dada por las funciones de correlación conectadas. Por ejemplo, si queremos medir la correlación que es debida a la interacción entre las cantidades ϕ_i y ϕ_j , entonces esta se llamará la función de correlación conectada de dos puntos y se define como

$$G_c^{(2)}(i, j) = \langle \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \rangle \langle \phi_j \rangle, \quad (\text{B.10})$$

la contribución de $\langle \phi_i \phi_j \rangle$ que es debida a cada valor del campo separadamente ha sido extraída. Entonces, si las funciones conectadas solo atrapan la física de la interacción, debe quedar claro que se anulan para sistemas no interactuantes. También existe una técnica de cálculo para estas funciones, muy similar al caso de las funciones desconectadas, que además es muy sencilla. En general para una función de n puntos tenemos

$$G_c^{(n)}(i_1, \dots, i_n) = \frac{\partial}{\partial J_{i_1}} \dots \frac{\partial}{\partial J_{i_n}} \ln Z, \quad (\text{B.11})$$

que puede ser verificado fácilmente, al menos para los órdenes más bajos.

Para el cálculo de las funciones de correlación de manera explícita es necesario conocer antes la función de partición. La función de partición para el modelo Landau-Ginzburg-Wilson no se puede calcular de manera exacta. El único caso en el que es posible calcular de manera exacta la función de partición es para el modelo Gaussiano. El Hamiltoniano del modelo Gaussiano con campo externo J tiene la forma

$$H_G[J] = \int d^d x \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi(x))^2 + \frac{1}{2} m^2 \phi^2(x) - J(x) \phi(x) \right], \quad (\text{B.12})$$

la función de partición tiene la forma

$$Z_G[J] \equiv \int D\phi e^{-H_G} \quad (\text{B.13})$$

más explícitamente

$$Z_G[J] = \int D\phi e^{-\int d^d x \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi(x))^2 + \frac{1}{2} m^2 \phi^2(x) - J(x) \phi(x) \right]} \quad (\text{B.14})$$

podemos integrar por partes el primer término del Hamiltoniano para reescribirlo de la siguiente manera

$$H_G[J] = - \int d^d x d^d y \phi(y) \left[\frac{\delta(x-y)}{2} (\nabla_x^2 + m^2) \right] \phi(x) - \int d^d x J(x) \phi(x). \quad (\text{B.15})$$

Para resolver esta integral es necesario hallar las eigenfunciones del operador entre corchete cuadrado. Ya que esto permite escribir la integral funcional $Z[J]$ mediante un producto de integrales multiples ordinarias, en el cual podemos integrar sobre todas las funciones $\phi(x)$. Estas funciones pueden ser escritas como una combinación lineal de las primeras N eigenfunciones del operador

$$A(x, y) = \delta(x - y)(\nabla_x^2 - m^2) \quad (\text{B.16})$$

Las correspondientes eigenfunciones ψ_Q ,

$$\psi_Q(x) = e^{i\vec{Q}\cdot\vec{x}}, \quad (\text{B.17})$$

y correspondientes eigenvalores λ_Q son

$$\lambda_Q = -(Q^2 + m^2). \quad (\text{B.18})$$

Si el sistema se localiza en un cubo de volumen $V = L^d$, las eigenfunciones forman un conjunto discreto. Las componentes de Q , son restringidas a multiples enteros de $\frac{2\pi}{L}$. Ahora calculamos $Z[J; \Lambda]$, que es la integral sobre las $\phi(x)$, que pueden ser escritas como una combinación lineal de eigenfunciones ψ_Q , para el cual $|Q|$ es menor que algún valor particular Λ .

El parámetro de orden ϕ , que estamos considerando aquí es de un sólo componente y además $\phi(x)$, es una función real únicamente de la posición x . En la notación que estamos utilizando hemos escrito $D\phi$, esto indica que estamos tratando el caso de una integral funcional sobre el parámetro de orden y que esta tomando en cuenta todo el espectro de configuraciones que pueda tomar ϕ , o dicho de otra manera, es una suma sobre todas las incontables formas que $\phi(\vec{r})$ pueda tomar. Ahora, antes de hacer la integral debemos tener en cuenta qué valores del parámetro ϕ vamos a sumar, o dicho de otra manera, qué valores del campo son permitidos. Es que no debemos perder de vista que el sistema bajo consideración está compuesto de átomos y el parámetro de orden no está definido para distancias menores que las distancias atómicas. Además, existen muchos valores de ϕ que cambian rápidamente de punto a punto y no tiene sentido tomar en cuenta valores de ϕ más pequeños que las distancias atómicas. Estos valores deben ser eliminados de la suma y una manera sencilla de realizarlo es definiendo la siguiente cantidad

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{L^d} \sum_{\vec{Q}, Q < \Lambda} \tilde{\phi}(\vec{Q}) e^{-i\vec{x}\cdot\vec{Q}}, \quad (\text{B.19})$$

sustituyendo en la ec. (B.15) resulta la expresión

$$H_G[J] = \frac{1}{L^d} \sum_{\vec{Q}, Q < \Lambda} \frac{1}{2} (\vec{Q}^2 + m^2) \tilde{\phi}(\vec{Q}) \tilde{\phi}(-\vec{Q}) - \tilde{\phi} \tilde{J}(-\vec{Q}), \quad (\text{B.20})$$

debe quedar claro que Λ , es el parámetro de corte. También se debe tener en cuenta que si $\phi(\vec{x})$, y $J(x)$, son reales entonces $\tilde{\phi}(\vec{Q})$, debe ser real. Entonces debe cumplirse que $\tilde{\phi}(\vec{Q}) = \tilde{\phi}^*(-\vec{Q})$, y $\tilde{J}(\vec{Q}) = \tilde{J}^*(-\vec{Q})$, teniendo en cuenta que el vector de onda \vec{Q} , tiene dimensiones del inverso de la distancia. Cualquier función que se escribe de la forma (B 19) debe ser una función suave sobre distancias menores o igual al inverso del parámetro de corte. Esta es la manera de limitar la suma y eliminar al mismo tiempo los valores indeseables de ϕ , que varían rápidamente.

Las ventajas que se obtienen de la transformación a $\tilde{\phi}(\vec{Q})$ es que solo debemos tomar en cuenta la mitad del espectro de los posibles valores de Q , es decir valores para los que $Q_x \geq 0$. Esto es indicado con una prima en la suma

$$H_G = \frac{1}{L^d} \sum'_{\vec{Q}, Q < \Lambda} (Q^2 + m^2)(\tilde{\phi}_R^2(Q) + \tilde{\phi}_I^2(Q) + 2(\tilde{\phi}_R(Q)\tilde{J}_R(Q) + \tilde{\phi}_I(Q)\tilde{\phi}_J(Q)), \quad (\text{B.21})$$

donde se ha usado el subíndice R e I , para indicar las partes reales e imaginarias de $\phi(X)$ y $J(x)$.

La forma final de H_G hace más fácil el cálculo de la función de partición, ya que las $\phi(\vec{Q})$ para diferentes Q son desacoplados. La función de partición se escribe como

$$Z_G[J, \Lambda] = \Pi'_{\vec{Q}, Q \geq \Lambda} \int dx \tilde{\phi}_R(Q)\tilde{\phi}(Q)e^{-H_G}, \quad (\text{B.22})$$

nuevamente la prima en Π indica que solo se están tomando en cuenta la mitad de los posibles valores de $|\vec{Q}|$. La integral es analíticamente tratable que además se puede escribir como un producto de integrales independientes. Esta integral es ahora el producto de muchas integrales Gaussianas unidimensionales. El resultado que se obtiene después de realizar estas integrales es

$$Z_G[J, \Lambda] = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\vec{Q}, Q \geq \Lambda} \ln(Q^2 + m^2)\right] \exp\left[\frac{1}{2L^d} \sum_{\vec{Q}, Q < \Lambda} \frac{\tilde{J}(\vec{Q})\tilde{J}(-\vec{Q})}{Q^2 + m^2}\right]. \quad (\text{B.23})$$

Si el tamaño del sistema es infinito $L \rightarrow \infty$, tenemos una integral sobre Q

$$Z_G[J, \Lambda] = \exp\left[\frac{1}{2} L^d \int_{q=0}^{\Lambda} d^d \vec{q} \ln(q^2 + m^2)\right] \exp\left[\frac{1}{2} \int_{q=0}^{\Lambda} d^d \vec{q} \frac{\tilde{J}(\vec{q})\tilde{J}(-\vec{q})}{q^2 + m^2}\right], \quad (\text{B.24})$$

donde hemos cambiado la variable \vec{Q} por \vec{q} , para indicar que es un momento interno, mientras que la notación \vec{Q} lo utilizaremos para indicar los momentos externos. Aquí, se está llamando momento interno a las variables de momento sobre las que se está integrando

en los diagramas de Feynman y momento externo a aquellas que no lo están. para $J = 0$ se obtiene

$$Z_G[0] = \exp\left[\frac{1}{2}L^d \int_{Q=0}^{\Lambda} d^d \vec{Q} \log(Q^2 + m^2)\right]. \quad (\text{B.25})$$

La función de partición del modelo Gaussiano para $J \neq 0$, se escribe como

$$Z_0[J] = Z_0[0] \exp\left\{\frac{1}{2} \int d^d q \frac{J(q)\tilde{J}(-q)}{m^2 + q^2}\right\} \quad (\text{B.26})$$

en el espacio de configuración esta dada por la ec. (3.13).

Mientras que, el propagador libre en el espacio de momentos esta dado por

$$G_0(\vec{Q}) = \langle \phi(\vec{Q})\phi(-\vec{Q}) \rangle = \frac{1}{Z^0[J]} \frac{\partial^2 Z^0}{\partial J(\vec{Q})\partial J(-\vec{Q})} \Big|_{J=0} = \frac{1}{Q^2 + m^2}, \quad (\text{B.27})$$

A este nivel no hay ningún problema, aún cuando pareciera que la introducción del parámetro de corte pudiera indicar esto; es decir, que la energía libre, las correlaciones, la capacidad calorífica, etc. son analíticas y bien comportadas.

La ec. (B.24) es la función de partición del modelo Gaussiano para el caso continuo. Para el caso discreto esencialmente es la misma solo cambia por un factor numérico.

B.3 Cálculo de la función desvestida de dos puntos

Como se dijo al principio, en este Apéndice nos interesa ver como surge la función de correlación de dos puntos renormalizada ec. (3.44). Para llegar a esta expresión es necesario conocer primero la función de Green de dos puntos ec. (3.21), de aquí en adelante nos vamos a centrar en esta cantidad, para esto comenzamos con el Hamiltoniano Landau- Ginzburg-Wilson ec. (3.15).

El modelo $\lambda\phi^4$, es muy conocido y ha sido ampliamente estudiado [10, 8, 9], de manera que los resultados de esta teoría que se mencionan aquí, pueden ser encontrados con relativa facilidad.

Teniendo en cuenta que la técnica del grupo de renormalización, permite realizar el cálculo de los exponentes críticos. Para disponer de una aproximación a la función de partición es necesario desarrollar el término de interacción en potencias del acoplamiento desvestido

$$Z[J] = \int D\phi \exp\left\{- \int d^d x \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi_B)^2 + \frac{1}{2}(m_B)^2(\phi_B)^2 + \frac{1}{2}t'_B(x)(\phi_B)^2 - J_B(x)\phi_B \right) \exp\left[\frac{\lambda_B}{4!}\phi_B^4\right]\right\}, \quad (\text{B.28})$$

$$Z[J] = \sum_{n=0}^{\infty} \int D\phi \frac{1}{n!} \left[-\frac{\lambda_B}{4!} \int d^d x \phi_B^4 \right]^n e^{-H_{Gau}}. \quad (\text{B.29})$$

Esta expresión puede parecer más familiar si multiplicamos y dividimos por Z_G (función de partición del modelo Gaussiano), para darle la forma

$$Z[J] = \sum_{n=0}^{\infty} \int D\phi \frac{1}{n!} \left[-\frac{\lambda_B}{4!} \int d^d x \phi_B^4 \right]^n Z_G[J] \quad (\text{B.30})$$

De aquí, podemos notar que tenemos un producto de la parte de la interacción con la parte desvestida, este potencial de interacción actuando sobre la parte Gaussiana. Esto sugiere que el potencial se puede escribir en forma de operador de la siguiente manera

$$Z[J] = \exp \left[-\frac{\lambda_B}{4!} \int d^d z \frac{\delta^4}{\delta J^4(z)} \right] Z_0[J], \quad (\text{B.31})$$

$$Z[J] = \exp \left[-V \left(\frac{\delta}{\delta J} \right) \right] Z_0[J]. \quad (\text{B.32})$$

Esta expresión puede ser escrita explícitamente, si recordamos la expresión de la integral Gaussiana en el espacio configuración ec. (3.16), la cual es apropiada para los propósitos que aquí se persiguen.

$$Z[J] = N \exp - \int d^{d-1} x V \left(\frac{\delta}{\delta J(x)} \right) \exp \frac{1}{2} \int d^d x d^d x' J(x) G_o(x, x') J(x') \quad (\text{B.33})$$

Para el cálculo de las funciones de correlación, sólo necesitamos las derivadas respecto del campo externo J de la ec. (3.19), para este fin el último término de la ec. (3.19), se puede reescribir de una manera más práctica

$$\ln[e^V e^E] = E + \ln[1 + \sigma], \quad (\text{B.34})$$

donde

$$\sigma = e^{-E} e^V e^E - e^E e^{-E} = e^{-E} [e^V - 1] e^E \quad (\text{B.35})$$

La finalidad de todo esto es realizar un desarrollo en potencias del acoplamiento libre λ_B . Para esto consideramos que si σ , es pequeño

$$\ln(1 + \sigma) = \sigma - \frac{\sigma^2}{2} + \frac{\sigma^3}{3} - \frac{\sigma^4}{4} + \dots \quad (\text{B.36})$$

Esta expresión se puede manipular, si recordamos que la expansión del logaritmo es conocida, de aquí una expresión más simple de $W[J]$, es posible

$$W_1[J] = \ln N + E + \sigma - \frac{\sigma^2}{2} + \frac{\sigma^3}{3} - \frac{\sigma^4}{4} + \dots \quad (\text{B.37})$$

pero además $\sigma = \sigma(\lambda)$, puesto que $\hat{V} = -\frac{\lambda}{4!} \int d^d x \left(\frac{\delta}{\delta J(x)}\right)^4$. Entoces σ se puede desarrollar en serie de Taylor, el resultado que se obtiene a $O(\lambda^3)$.

$$\sigma(\lambda) = \sigma_1 \lambda + \sigma_2 \lambda^2 + \sigma_3 \lambda^3 + \dots, \quad (\text{B.38})$$

entonces W se puede escribir como

$$W_1[J] = \ln N + E + \sigma_1 \lambda + \left(\sigma_2 - \frac{\sigma_1^2}{2}\right) \lambda^2 + \left(\sigma_3 - \sigma_1 \sigma_2 + \frac{1}{3} \sigma_1^3\right) \lambda^3 + O(\lambda^4). \quad (\text{B.39})$$

A orden λ^3 , en $W_1[J]$, podemos obtener las funciones básicas para el proceso de renormalización, a orden de dos lazos de la teoría $\lambda\phi^4$. Sin embargo, nuestro interes en este apéndice es mostrar el procedimiento de renormalización que sigue para la función de correlación de dos puntos. Para el cálculo de esta función a orden de dos lazos, es suficiente con quedarse a orden λ^2 . A este orden de aproximación utilizaremos $W_1[J]$, dando prioridad al cálculo de esta función, teniendo en cuenta que a este orden, la función de cuatro puntos solo se puede calcular a orden de un lazo.

En términos de las variables que estamos usando, la función de dos puntos se define como

$$G_c(y_1, y_2) = \frac{\delta^2 W_1[J]}{\delta J(y_1) \delta J(y_2)} = \frac{\delta^2}{\delta J(y_1) \delta J(y_2)} \left\{ \ln N + E + \sigma_1 \lambda + \left(\sigma_2 - \frac{\sigma_1^2}{2}\right) \lambda^2 \right\}. \quad (\text{B.40})$$

Ahora la tarea es conocer σ_i , en términos del potencial, como ya tenemos una expresión para σ , estas cantidades se pueden deducir facilmente, esta expresión es

$$\sigma = \exp(-E) \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-\lambda}{4!}\right)^n \left(\int d^d x \frac{\delta^4}{\delta J(x)^4} \right)^n \right) \exp(E) \quad (\text{B.41})$$

sólo necesitamos conocer σ_1 , y σ_2 .

Vamos a intentar reproducir algunos cálculos que conducen a la función de dos puntos, sin entrar en demasiado detalle. La derivada respecto al campo externo J , juega un papel importante en este caso. Tenemos que

$$\frac{\delta^2}{\delta J(x)^2} \exp E = G_o(x, x), \quad (\text{B.42})$$

de manera similar

$$\frac{\delta^4}{\delta J(x)^4} \exp E = \exp E \left\{ 3G_o(x, x)^2 + 6 \left(\frac{\delta E}{\delta J(x)}\right)^2 G_o(x, x) + \left(\frac{\delta E}{\delta J(x)}\right)^4 \right\}. \quad (\text{B.43})$$

Así, una expresión de σ_1 es posible

$$\begin{aligned}
-\sigma_1 &= \frac{\exp -E}{4!} \int d^d \frac{\delta^4}{\delta J(x)^4} \exp E = \frac{1}{4!} \exp E \exp -E \int d^d \{3G_o(x, x)^2 + \\
&6 \left(\frac{\delta E}{\delta J(x)} \right)^2 G_o(x, x) + \left(\frac{\delta E}{\delta J(x)} \right)^4 \}. \tag{B.44}
\end{aligned}$$

Si siguiendo la misma línea de cálculo, aún que un poco más tedioso se obtiene una expresión similar para σ_2 . De acuerdo con la ec. (B.41), la expresión compacta es

$$\sigma_2 = \frac{1}{2(4!)^2} \exp G \int d^{d-1} x d^{d-1} x' \left(\frac{\delta^4}{\delta J(x)^4} \frac{\delta^4}{\delta J(x')^4} \right) \exp B, \tag{B.45}$$

desarrollando esta expresión tenemos

$$\begin{aligned}
&\frac{\delta^4}{\delta J(x)^4} \frac{\delta^4}{\delta J(x')^4} \exp E = \delta_x^4 \delta_{x'}^4 \exp E \\
&= 24G_o(x, x')^4 + 96(\delta_{x'} E)(\delta_x E)G_o(x, x')^3 \\
&+ 72\{G_o(x, x')^2 G_o(x', x')G_o(x, x) + (\delta_x E)^2 G_o(x', x') \times \\
&G_o(x, x')^2\} + 72\{(\delta_{x'} E)^2 G_o(x, x')^2 G_o(x, x) + (\delta_{x'} E)^2 \\
&(\delta_x E)^2 G_o(x, x')^2\} + \{144(\delta_{x'} E)(\delta_x E)G_o(x', x') \times \\
&G_o(x, x')G_o(x, x) + 16(\delta_x E)^3 (\delta_{x'}^3 G_o(x, x'))\} + 48 \\
&\{(\delta_{x'} E)(\delta_x E)^3 G_o(x', x')G_o(x', x) + 48(\delta_x E)(\delta_{x'} E)^3 \\
&G_o(x, x')G_o(x, x)\} + a_1. \tag{B.46}
\end{aligned}$$

Donde, el último término se ha denotado con a_1 por simplicidad, ya que nos interesa la función de dos puntos, sólo van a contribuir aquellos términos con derivadas funcionales de E que estén a orden cuadrático, pues con derivadas menores se anulan al derivar y con derivadas mayores también se anulan puesto que se deben evaluar en $J = 0$, de la segunda derivada, en este sentido el último término se va a anular por la segunda consideración. En otras palabras a_1 , reagrupa todos aquellos términos, que al derivarlo dos veces respecto del campo externo y evaluarlo en momento externo $J = 0$, se anulan.

Teniendo en cuenta que nuestro interés es el cálculo de la función de dos puntos, las siguientes derivadas son necesarias

$$\begin{aligned}
\sigma_2 &= \frac{1}{2(4!)^2} \exp\{E\} \exp\{-E\} \times \\
&\int d^d x d^d x' \{24G_o^4(x, x') + 96(\delta_x E)(\delta_{x'} E)G_o^3(x, x') +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 72[(\delta_x E)^2 (\delta_{x'} E)^2 G_0^2(x, x') + (\delta_x E)^2 G_0^2(x, x') G_0(x', x')] + 72[(\delta_{x'} E)^2 \times \\
& G_0(x, x) G_0^2(x, x') + G_0(x, x) G_0(x', x') G_0^2(x, x')] + 16(\delta_x E)^3 (\delta_{x'} E)^3 \times \\
& G_0(x, x') + 144(\delta_x E)(\delta_{x'} E) G_0(x, x) G_0(x, x') G_0(x', x') + 48e^E [(\delta_x E) \times \\
& (\delta_{x'} E)^3 G_0(x, x) G_0(x, x') + 48(\delta_x E)^3 (\delta_{x'} E) G_0(x, x') G_0(x', x')] [(\delta_x E)^4 \\
& + 3G_0(x, x)^2 + 6(\delta_x E)^2 G_0(x, x)] [(\delta_x E)^3 + 3(\delta_x E) G_0(x, x)] \delta_x \{(\delta_{x'} E)^4 \\
& + 3G_0(x', x')^2 + 6(\delta_{x'} E)^2 G_0(x', x')\}. \tag{B.47}
\end{aligned}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ec. (B.40) y evaluando, tenemos que la expresión para la función de dos puntos en el espacio de configuración es la siguiente

$$\begin{aligned}
G_c^{(2)}(y_1, y_2) &= \frac{1}{2} G_o(y_1, y_2) - \frac{\lambda}{2} \int d^{d-1} x G_o(x, y_1) G_o(x, y_2) G_o(x, x) - \\
& \frac{\lambda^2}{2(4!)^2} (192) \int d^{d-1} x d^{d-1} x' G_o(x, x')^3 G_o(x, y_1) G_o(x', y_2) + \tag{B.48} \\
& 144 \left(\frac{\lambda^2}{2(4!)^2} \right) \int d^{d-1} x d^{d-1} x' G_o(x, x) G_o(x, x')^2 G_o(x', y_1) G_o(x', y_2) + \\
& 144 \left(\frac{\lambda^2}{2(4!)^2} \right) \int d^{d-1} x d^{d-1} x' G_o(x, x')^2 G_o(x', x') G_o(x', y_2) G_o(x, y_1) \\
& 288 \left(\frac{\lambda^2}{2(4!)^2} \right) \int d^{d-1} x d^{d-1} x' G_o(x, x) G_o(x', x') G_o(x, x') G_o(x', y_2) G_o(x, y_1).
\end{aligned}$$

Que después de simplificar los factores numéricos y pasar a la notación de diagramas de Feynman, se obtiene la función de Green de dos puntos, a nivel de dos lazo para un sistema de un sólo componente ec. (3.21),

$$G_c^{(2)}(y_1, y_2) = \text{---} - \frac{\lambda}{2} \text{---} \bigcirc + \frac{\lambda^2}{6} \text{---} \ominus + \frac{\lambda^2}{4} \text{---} \bigcirc \bigcirc + \frac{\lambda^2}{4} \text{---} \bigcirc \bigcirc. \tag{B.49}$$

Las otras funciones de Green se obtienen de manera similar, por ejemplo, si uno desea obtener la función de Green de cuatro puntos $G(y_1, y_2, y_3, y_4)$, derivamos respecto de $J(y_1), J(y_2), J(y_3), J(y_4)$. Tomando solo los términos lineales en σ_i , la contribución lineal de σ_1 y σ_2 , a la función de cuatro puntos en su forma de diagramas de Feynman es

$$G_c^{(4)}(y_1, y_2, y_3, y_4) = -\lambda \text{---} \times + \frac{\lambda^2}{2} (\text{---} \bigcirc \text{---} + 2 \text{permuta.}) + \frac{\lambda^2}{2} (\text{---} \times \text{---} + 3 \text{permuta.}) \tag{B.50}$$

Estas funciones, están calculadas para un sistema de un solo componente, su extensión a un sistema de N , componentes no es muy complicada, un cálculo de estas funciones a orden de dos lazos se encuentra en los trabajos de C. R. Stephens et. al. [10].

Hasta el momento conocemos la funciones de Green de dos puntos en el espacio de coordenadas ec. (B.49, pero conviene tener estas expresiones en el espacio de momentos, ya que esto facilita el proceso de renormalización. Escribiendo las integrales explícitamente tenemos

$$\begin{aligned}
G_c^2(Q, -Q) &= \frac{1}{Q^2 + m^2} - \frac{\lambda}{2} \frac{1}{(Q^2 + m^2)^2} \int \frac{d^d p}{p^2 + m^2} + \\
&\frac{\lambda^2}{4} \frac{1}{(Q^2 + m^2)^3} \int \frac{d^d p_1}{p_1^2 + m^2} \int \frac{d^d p_2}{p_2^2 + m^2} + \\
&\frac{\lambda^2}{4} \frac{1}{(Q^2 + m^2)^2} \int \frac{d^d p_1}{(p_1^2 + m^2)^2} \int \frac{d^d p_2}{p_2^2 + m^2} + \\
&\frac{\lambda^2}{6(Q^2 + m^2)^2} \int \frac{d^d p_1 d^d p_2}{(p_1^2 + m^2)(p_2^2 + m^2)[(Q - p_1 - p_2)^2 + m^2]}.
\end{aligned} \tag{B.51}$$

Entonces se tiene que la función de Green de dos puntos a nivel de dos lazo para un sistema de un sólo componente en la notación de diagramas de Feynman resulta ser.

$$G_c^{(2)}(y_1, y_2) = \text{---} - \frac{\lambda}{2} \text{---} \bigcirc + \frac{\lambda^2}{6} \text{---} \bigoplus + \frac{\lambda^2}{4} \text{---} \bigcirc \bigcirc + \frac{\lambda^2}{4} \text{---} \bigcirc \bigcirc.$$

Por el momento evitamos escribir los diagramas desvestidos, para no escribir cantidades que no intervienen en las funciones renormalizadas, al final de este Apéndice se colocaran los diagramas básicos.

B.4 Renormalización de la función de dos puntos

En esta sección se presenta a grandes rasgos, el proceso de renormalización que sigue la función de dos puntos ec. (3.44), cuando ya se cuenta con la función de Green de dos puntos ec. (B.40). Todas las funciones de correlación que se obtienen con la función de partición del modelo $\lambda\phi^4$, dependen de cantidades microscópicas como m_B , λ_B , y Λ , las dos primeras tienen su origen en el modelo y la última es adquirida durante el cálculo de la función de partición Gaussiana ec. (B.24). Esta dependencia en el parámetro Λ genera dificultades en las funciones de correlación, en el límite en que $\Lambda \rightarrow \infty$. La eliminación de estas dificultades es conocido como renormalización. Durante este proceso de renormalización las cantidades desvestidas como m_B , y λ_B , son reemplazadas por cantidades renormalizadas,

de manera que las funciones renormalizadas son finitas para $d \leq 4$, en el límite $\Lambda \rightarrow \infty$ y no dependen de cantidades microscópicas. Las funciones básicas que intervienen en el proceso de renormalización son las siguientes

$$\Gamma_B^{(2)}(Q) = Q^2 + m_B^2 + \frac{\lambda_B}{2} \textcircled{\circ}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{4} \textcircled{\circ}_{m_B} \textcircled{\circ}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{6} \ominus_{m_B}, \quad (\text{B.52})$$

$$\Gamma_B^{(2,1)} = 1 - \frac{\lambda_B}{2} [\textcircled{\circ} - \lambda_B \textcircled{\circ} \textcircled{\circ}] + \frac{\lambda_B^2}{4} [3\textcircled{\circ}^2 + 6\Phi], \quad (\text{B.53})$$

$$\frac{\partial \Gamma_B^{(2)}}{\partial Q^2} = 1 - \frac{\lambda_B^2}{2} \Phi, \quad (\text{B.54})$$

$$\Gamma_B^{(4)} = \lambda_B - \frac{3}{2} \lambda_B^2 [\textcircled{\circ} - \lambda_B \textcircled{\circ} \textcircled{\circ}] + 3\lambda_B^3 [\frac{1}{4} \textcircled{\circ}^2 + \Phi], \quad (\text{B.55})$$

donde $\Phi = \frac{\partial}{\partial Q^2} \ominus$.

El problema que presentan las funciones de correlación por la presencia del parámetro Λ , es un problema de divergencia ultravioleta, es decir cuando $\Lambda \rightarrow \infty$. La función de dos puntos $\Gamma^{(2)}$ presenta una divergencia cuadrática ultravioleta, esta divergencia puede ser absorbida en un nuevo parámetro definido, como la masa renormalizada m , de manera que el grado de divergencia disminuye. Esta divergencia solo se ha recorrido a una dimensión superior, pues para $d < 4$ $\Gamma^{(2)}$ es finita, pero cuando $d \rightarrow 4$ una divergencia logarítmica aparece en $\Gamma^{(2)}$, de manera que diverge como $\ln \Lambda$. Pero la función de dos puntos no es la única que diverge, ya que la función de cuatro puntos también presenta una divergencia cuadrática cuando $d \rightarrow 4$, esta divergencia es eliminada por la renormalización de la masa, de manera que para $d < 4$, $\Gamma^{(4)}$ permanece finita. Pero en $d = 4$ una divergencia logarítmica ultravioleta se desarrolla. Para tratar esta divergencia logarítmica en $\Gamma^{(4)}$, se redefine la constante de acoplamiento como un nuevo parámetro λ_R , de tal manera que esta divergencia es absorbida, esta cantidad es el valor de $\Gamma^{(4)}$ en momento externo cero y es conocida como la constante de acoplamiento renormalizada. La renormalización es llevada a cabo sustituyendo los valores renormalizados m , y λ_R , en las funciones de vértice. A este nivel $\Gamma^{(2)}$, y $\Gamma^{(4)}$, son finitas como función de m y λ_R abajo de cuatro dimensiones, cuando $\Lambda \rightarrow \infty$. Para $d = 4$, $\Gamma^{(4)}$, permanece finita, pero $\Gamma^{(2)}$ diverge como $\ln \Lambda$.

Para eliminar esta divergencia logarítmica restante en $\Gamma^{(2)}$, la multiplicamos por un número que sea independiente de los momentos, de tal manera que la divergencia sea removida. La nueva función de dos puntos se define como

$$\Gamma_R^{(2)} = Z_\phi(m, \lambda_R, \Lambda) \Gamma_B^{(2)} \quad (\text{B.56})$$

en la que $Z_\phi^{\frac{1}{2}}$, es llamada la constante de renormalización del campo.

Sin embargo, estas cantidades renormalizadas no son suficientes para eliminar las dificultades de la función $\Gamma^{(2,1)}$, pues esta después de sustituir m y λ_R , diverge en $d = 4$, cuando se toma el límite $\Lambda \rightarrow \infty$. Esta divergencia puede ser removida por multiplicar $\Gamma^{(2,1)}$ por un número que sea independiente de los momentos. Este número que depende de m , λ_R , Λ puede ser elegido como el inverso de $\Gamma^{(2,1)}(Q_i = 0)$. De manera que definiendo

$$\Gamma_R^{(2,1)}(Q_i) = Z_\phi^2 \Gamma_B^{(2,1)}(Q_i), \quad (\text{B.57})$$

la divergencia es absorbida.

Este proceso de eliminar las divergencias multiplicativamente es generalizado, estableciéndose una relación entre las funciones desvestidas y renormalizadas.

$$\Gamma_R^{(N,L)} = Z_\phi^L Z_\phi^{\frac{N}{2}} \Gamma_B^{(N,L)} \quad (\text{B.58})$$

Este procedimiento de renormalización es sintetizado, en las condiciones de renormalización ec. (3.38), ec. (3.39), ec. (3.40) y ec. (3.41). Nuevamente escribimos estas condiciones, para referirlas con más facilidad

$$\Gamma_R^{(2)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = m^2 \quad (\text{B.59})$$

$$\frac{\partial \Gamma_R^{(2)}}{\partial Q^2}(Q, t = k^2, \lambda_R, k)|_{Q=0} = 1 \quad (\text{B.60})$$

$$\Gamma_R^{(4)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = \lambda_R \quad (\text{B.61})$$

$$\Gamma_R^{(2,1)}(Q = 0, t = k^2, \lambda_R, k) = 1 \quad (\text{B.62})$$

Usando la ec. (B.52) y ec. (B.56)

$$\Gamma^{(2)}(Q, \lambda, m) = Z_\phi [Q^2 + m_B^2 + \frac{\lambda_B}{2} \bigcirc_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{4} \bigcirc_{m_B} \bigcirc_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{6} \ominus_{m_B}] \quad (\text{B.63})$$

como Z_ϕ , no depende de los momentos externos de la condición ec. (B.60), tenemos

$$\frac{\partial \Gamma^{(2)}}{\partial Q^2} |_{Q=0} = Z_\phi [1 - \frac{\lambda_B^2}{6} \frac{\partial}{\partial Q^2} \ominus_{m_B} |_{Q=0}]. \quad (\text{B.64})$$

De aquí resulta la expresión Z_ϕ , en términos de diagramas de Feynman

$$Z_\phi = 1 + \frac{\lambda_B^2}{6} \Phi, \quad (\text{B.65})$$

donde

$$\Phi = \frac{\partial}{\partial Q^2} \ominus_{m_B} |_{Q=0}. \quad (\text{B.66})$$

La ec. (B.65), es la forma explícita de la constante de renormalización del campo ec. (3.34). Ahora de la condición ec. (B.59)

$$\Gamma^{(2)}(Q=0) = m^2 = Z_\phi \Gamma_B^{(2)}(Q, \lambda_B, m_B) |_{Q=0}, \quad (\text{B.67})$$

de aquí obtenemos una expresión para la masa renormalizada m , que tiene la forma de la ec. (3.37).

$$\begin{aligned} m^2 = & [1 + \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊕}] [Q^2 + m_B^2 + \frac{\lambda_B}{2} \text{⊙}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{4} \text{⊙}_{m_B} \text{⊙}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊖}_{m_B}] |_{Q=0} = \\ & m_B^2 + \frac{\lambda_B}{2} \text{⊙}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{4} \text{⊙}_{m_B} \text{⊙}_{m_B} - \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊖}_{m_B} \\ & + m_B^2 \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊕} |_{Q=0} + O(\lambda^3), \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

vemos que efectivamente se renormaliza aditivamente.

Ahora veamos el efecto de esta masa renormalizada en los diagramas de Feynman, por ejemplo el más simple ⊙ . Para el nivel de aproximación que se está manejando, es suficiente con quedarnos a orden λ_B , esto es a un lazo

$$m_B^2 = m^2 - \frac{\lambda_B}{2} \text{⊙}_{m_B}. \quad (\text{B.69})$$

El resultado que se obtiene es el siguiente

$$\text{⊙}_{m_B} = \text{⊙}_m + \frac{\lambda_B}{2} \text{⊙}_m \text{⊙}_m \quad (\text{B.70})$$

Para renormalizar a dos lazos, es suficiente la aproximación dada en la ec. (B.69), ya que las correcciones debidas a ordenes superiores a λ^2 se desprecian. Sustituyendo en la ecuación para m_B^2 , resulta

$$m_B^2 = m^2 - \frac{\lambda_B}{2} \text{⊙}_m + \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊖}_{m_B} |_{Q=0} + m_B^2 \frac{\lambda_B^2}{6} \text{⊕} |_{Q=0} + O(\lambda^3) \quad (\text{B.71})$$

Ahora sustituyendo los valores de m_B^2 , y ⊙_{m_B} , en $\Gamma^{(2)}(Q, \lambda, m)$, se obtiene una función de dos puntos que todavía depende del acoplamiento desvestido. La renormalización en el acoplamiento es simple a este nivel, pues es suficiente con cambiar λ_B , por λ_R . De aquí resulta la función de dos puntos renormalizada ec. (3.44).

$$\Gamma_R^{(2)}(Q, \lambda_R, m) = Q^2 + m^2 - \frac{\lambda_R^2}{6} (\text{⊖}^m - \text{⊖} |_{Q=0}) + Q^2 \frac{\lambda_R^2}{6} \text{⊕} |_{Q=0}. \quad (\text{B.72})$$

Mediante un procedimiento similar al anterior se renormalizan las funciones desvestidas, cuya renormalización es multiplicativa. Para comprender la renormalización, de todas las funciones que se renormalizan aditivamente es necesaria una condición extra. Evitamos comentar sobre esta, para no hacer demasiado extenso este espacio.

B.5 Constantes de Renormalización y funciones de Wilson

Hemos visto como podemos obtener Z_ϕ ec. (B.65), de las funciones de vértice desvestidas ec. (B.64). Para conocer Z_{ϕ^2} , seguimos un procedimiento similar, en esta ocasión utilizando la ec. (B.57). De la última condición de renormalización ec. (B.62), tenemos

$$Z_\phi^{-1} Z_{\phi^2}^{-1} = 1 - \frac{1}{2} \lambda_B \bigcirc + \frac{1}{4} \lambda_B^2 \bigcirc^2 + \frac{1}{2} \lambda_B^2 \bigcirc \bigcirc \quad (\text{B.73})$$

Pero como Z_ϕ^{-1} , ya es conocido ec. (B.65), de aquí podemos conocer $z_{\phi^2}^{-1}$, la expresión que resulta es

$$Z_{\phi^2}^{-1} = 1 - \frac{1}{2} \lambda_B \bigcirc + \frac{1}{4} \lambda_B^2 \bigcirc^2 + \frac{1}{2} \lambda_B^2 (\bigcirc \bigcirc + \frac{1}{3} \bigcirc \bigcirc \bigcirc). \quad (\text{B.74})$$

De esta forma tenemos la expresión en diagramas de Feynman, de la segunda constante de renormalización. Esta es la constante de renormalización del conjugado del operador compuesto t_B ec. (3.35).

Con estas dos constantes de renormalización ec. (B.65) y ec. (B.74), podemos calcular las funciones de Wilson ec. (3.49) y ec. (3.50). De acuerdo con la ec. (3.49) y ec. (B.65), tenemos

$$\gamma_\phi = \frac{1}{6} \lambda^2 k \frac{d}{dk} \bigcirc \bigcirc \quad (\text{B.75})$$

Para el cálculo de la segunda función de Wilson ec. (3.50), utilizamos la ec. (B.74), el resultado que se obtiene es el siguiente

$$\gamma_{\phi^2} = -\frac{1}{2} \lambda_R k \frac{d}{dk} \bigcirc + \frac{1}{2} \lambda^2 \left[k \frac{d}{dk} (\bigcirc \bigcirc - \frac{1}{2} \bigcirc^2) + \frac{1}{3} k \frac{d}{dk} \bigcirc \bigcirc \bigcirc \right] \quad (\text{B.76})$$

De acuerdo con los propósitos de este Apéndice, sólo resta mostrar el procedimiento de cálculo, para el valor del acoplamiento en el punto fijo. Para esto, es necesario conocer primero la función $\beta(\lambda)$, esto implica conocer otras funciones o constantes de renormalización. Comenzamos de la función de cuatro puntos, tomando en cuenta que contamos con la expresión libre de esta ec. (B.55), y que también conocemos Z_ϕ . Utilizando la ec. (B.58) con $L = 0$, y ec. (B.61), considerando además que $\lambda = z_\lambda \lambda_B$, podemos tener un mecanismo para conocer z_λ ,

$$z_\lambda = \frac{z_\phi^2 \Gamma_B^{(4)}}{\lambda_B} \quad (\text{B.77})$$

realizando las operaciones, tenemos

$$z_\lambda = 1 - \frac{3}{2} \lambda_B \bigcirc + \lambda_B^2 \left[3 \bigcirc \bigcirc + \frac{3}{4} \bigcirc^2 + \frac{1}{3} \bigcirc \bigcirc \bigcirc \right] \quad (\text{B.78})$$

También podemos conocer la expresión para λ_B , de la ec. (B.77), conocemos su relación con esta cantidad. De aquí

$$\lambda_B = \lambda + \frac{3}{2}\lambda^2\bigcirc - \lambda^3\left[3\bigcirc + \frac{3}{4}\bigcirc^2 + \frac{1}{3}\bigoplus\right] \quad (\text{B.79})$$

Esta es la expresión para el acoplamiento desvestido en términos del acoplamiento renormalizado. Para llevar a cabo la renormalización de las cantidades anteriores es suficiente con tomar los dos primeros términos de esta expresión, para obtener las cantidades en términos de el acoplamiento renormalizado. Si lo que se quiere es el acoplamiento renormalizado, entonces multiplicamos z_λ por λ_B . Pero como el propósito es cálculo de la función β , ec. (3.48), necesitamos tomar en cuenta la siguiente relación

$$\frac{\beta(\lambda)}{\lambda} = \gamma_\lambda = \frac{k dZ_\lambda}{z_\lambda dk}, \quad (\text{B.80})$$

de la última igualdad tenemos

$$\gamma_\lambda = -\frac{3}{2}\lambda k \frac{d}{dk}\bigcirc + \lambda^2\left[3k \frac{d}{dk}(\bigcirc - \frac{1}{2}\bigcirc^2) + \frac{1}{3}k \frac{d}{dk}\bigoplus\right] \quad (\text{B.81})$$

De su relación con la función β resulta

$$\beta = k \frac{d\lambda}{dk} = -\frac{3}{2}\lambda^2 k \frac{d}{dk}\bigcirc + \lambda^3\left[3k \frac{d}{dk}(\bigcirc - \frac{1}{2}\bigcirc^2) + \frac{1}{3}k \frac{d}{dk}\bigoplus\right], \quad (\text{B.82})$$

de esta manera obtenemos la expresión de la ec. (3.48), en términos de diagramas de Feynman.

Para fines prácticos es necesario conocer el valor del acoplamiento en el punto fijo. Desde luego la dificultad en este caso esta en el orden al que queremos resolver la función beta, en este caso nos vamos a quedar a orden de un lazo, a este nivel su expresión es

$$k \frac{d\lambda}{dk} = -\frac{3}{2}\lambda^2 k \frac{d\bigcirc}{dk}, \quad (\text{B.83})$$

la solución de esta ecuación proporciona

$$\lambda(k) = \frac{1}{\lambda^{-1}(k_0) + \frac{3}{2}(\bigcirc(k) - \bigcirc(k_0))}. \quad (\text{B.84})$$

En el límite universal, que consiste en hacer tender la escala inicial a infinito, con esto se consigue eliminar aquellos términos que dependen de las condiciones inicial, el resultado que se obtiene es el siguiente

$$\lambda = \frac{2}{3\bigcirc(k)}. \quad (\text{B.85})$$

Otra relación interesante aquí es la que relaciona la temperatura t y la dilatación ρ , ec. (3.56). Se puede mostrar [8, 10], que esto conduce a la siguiente relación

$$\rho \sim \left(\frac{t}{k^2}\right)^\nu \quad (\text{B.86})$$

donde $\nu = \frac{1}{2-\gamma_{\phi^2}^*}$.

Para conocer el valor de este exponente, falta conocer el valor de $\gamma_{\phi^2}^*$, en el punto fijo (el * indica que es en el punto fijo). El valor del acoplamiento en el punto fijo es la raíz de la función β , ec. (3.65). En este caso nos interesa el límite $L \rightarrow \infty$, este puede ser obtenido de la ec. (B.85). Para ver esto, escribimos el diagrama en términos del tamaño del sistema L [10],

$$\bigcirc = \frac{1}{\prod_{i=1}^{d-1} L_i} \sum_{n_i} \int_0^\infty ds e^{-st} e^{-\sum_{n_i=0} \frac{4\pi^2 n_i^2 s}{L_i^2}} \quad (\text{B.87})$$

En esta parte consideramos apropiado usar la representación de suma para la función θ

$$\theta_3(x|t) = \sum_{-\infty}^{\infty} q^{n^2} e^{2n\pi i} \quad (\text{B.88})$$

donde

$$q = e^{i\pi t} \quad (\text{B.89})$$

$$q < 1$$

Usando la fórmula fundamental de inversión para la función θ ,

$$\theta(0|t) = \left(\frac{t}{i}\right)^{\frac{1}{2}} \theta\left(0\left|-\frac{1}{t}\right.\right) \quad (\text{B.90})$$

el resultado que se obtiene es

$$\bigcirc = \sum_{n_i} \int_0^\infty ds e^{-st} \left[\frac{e^{\sum \frac{n_i^2 L_i^2}{4s}}}{(4\pi s)^{\frac{d-1}{2}}} \right]. \quad (\text{B.91})$$

Por lo tanto los otros diagramas se obtienen fácilmente de aquí derivando respecto de s sin olvidar su signo

$$\bigcirc = \sum_{n_i} \int_0^\infty ds s e^{-st} \left[\frac{e^{\sum \frac{n_i^2 L_i^2}{4s}}}{(4\pi s)^{\frac{d-1}{2}}} \right] \quad (\text{B.92})$$

$$\bigcirc = \frac{1}{2} \sum_{n_i} \int_0^\infty ds s^2 e^{-st} \left[\frac{e^{\sum \frac{n_i^2 L_i^2}{4s}}}{(4\pi s)^{\frac{d-1}{2}}} \right] \quad (\text{B.93})$$

El diagrama \bigcirc , es el que esta involucrado en la ec. (B.85), en el límite que nos interesa $L \rightarrow \infty$. Por lo tanto

$$\bigcirc = \int_0^\infty ds \frac{se^{-sk^2}}{(4\pi s)^{\frac{d}{2}}} = \frac{k^{d-4}}{(4\pi)^{\frac{d}{2}}} \Gamma\left(\frac{4-d}{2}\right), \quad (\text{B.94})$$

que es evaluado para $(d-1)$ -dimensión en la ec. (3.67). Con esto el valor del acoplamiento en el punto fijo es

$$\lambda^* = \frac{2}{3} \frac{k^{d-4}}{(4\pi)^{\frac{d}{2}}} \Gamma\left(\frac{4-d}{2}\right). \quad (\text{B.95})$$

que también es evaluado para $d-1$ -dimensión ec. (3.68).

Teniendo este valor del acoplamiento podemos calcular los exponentes críticos. Vamos a calcular por ejemplo el exponente ν ,

$$\bigcirc = \frac{1}{2} \frac{k^{d-6}}{(4\pi)^{\frac{d}{2}}} \Gamma\left(\frac{6-d}{2}\right). \quad (\text{B.96})$$

La expresión de γ_{ϕ^2} , a un lazo es dado por ec. (B.76) es [8, 10]

$$\gamma_{\phi^2} = -\frac{1}{2} \lambda k \frac{d\bigcirc}{dk} \quad (\text{B.97})$$

La expresión de $\gamma_{\phi^2}^*$, después de sustituir el valor de λ^* , ec. (B.95), resulta ser

$$\gamma_{\phi^2} = 4k^2 \frac{1}{3} \frac{\bigcirc}{\bigcirc}, \quad (\text{B.98})$$

después de sustituir el valor de los diagramas se obtiene

$$\gamma_{\phi^2} = \frac{1}{3} (4-d) \quad (\text{B.99})$$

De donde el exponente ν sera

$$\nu = \frac{1}{2 - \frac{1}{3}(4-d)} \quad (\text{B.100})$$

B.6 Escalamiento de la Función de dos Puntos

En la función de dos puntos renormalizada ec. (3.44), tenemos que el término $-\frac{\lambda^2}{6}(\Theta^m - \Theta|_{Q=0})$, depende del momento externo Q . Desarrollamos este término hasta cuarto orden en el momento Q^4 . Observamos que la contribución en momento cuadrado Q , que tiene divergencia logarítmica, se anula con el último término de esta misma función. Pero el término con momento cuártico permanece y queremos ver su comportamiento. Esto puede no ser interesante en los problemas estandar de fenómenos críticos, pero en el problema de la intercara plana en el límite cuando la gravedad tiende a cero, no es claro que ocurra lo mismo. Considerando algunos términos de este desarrollo tenemos

$$\Gamma^{(2)}(Q, \lambda, t = k^2) = k^2 + Q^2 - Q^4 \left(\frac{\lambda^2}{6} \right) \quad (\text{B.101})$$

$$\int \int \frac{d^{d-1}p d^{d-1}q}{(Q_t^2 + k^2)^3 (q^2 + k^2)(p^2 + k^2)} + O(K^5),$$

donde

$$Q_t = p + q. \quad (\text{B.102})$$

Ahora vamos a introducir variables adimensionales con el fin de tener una integral adimensional, dejando todo en función de una escala k y denotando por I_0 la integral resultante tenemos que

$$\Gamma^{(2)}(Q, \lambda, t = k^2) = k^2 + Q^2 - Q^4 \left(\frac{\lambda^2}{6} \right) I_0 k^{2d-12}. \quad (\text{B.103})$$

Ahora el coeficiente del momento a la cuarta, lo denotamos como

$$\kappa_b = \frac{\lambda^2}{6} I_0 k^{2d-12}, \quad (\text{B.104})$$

$$\kappa_b(k) = \left(\frac{2}{27(\Gamma(\frac{5-d}{2}))} \right)^2 (4\pi)^{d-1}, I_0 \left(\frac{1}{k^2} \right) \quad (\text{B.105})$$

que esta dado por la ec. (3.70). Esto conduce a la ec. (3.5)

Hemos calculado la rigidez de flexión, pero sin tomar en cuenta el escalamiento de las funciones de vértice, conviene recordar, que de las condiciones de renormalización ec. (B.59) y ec. (B.60), se obtien la relación con la masa física (cantidad vestida). Esta es un invariante del grupo de renormalización.

$$\xi^{-2} = m^2 = \frac{\Gamma_B^{(2)}(Q, t_B(m), \lambda_B, L)}{\partial_{Q^2} \Gamma_B^{(2)}(Q, t_B(m), \lambda_B, L)}, \quad (\text{B.106})$$

en términos del parámetro ρ ,

$$\rho^2 k^2 = \xi^{-2} \quad (\text{B.107})$$

El escalamiento de las funciones de vértice es conocido

$$\Gamma_R^{(N)}(Q, \lambda, k) = (k\rho)^{(N+d-\frac{1}{2}Nd)} \exp\left[-\frac{N}{2} \int \gamma_\phi(\lambda(x)) \frac{dx}{x}\right] \Gamma_R^{(N)}\left(\frac{Q}{k\rho}, \lambda(\rho), 1\right). \quad (\text{B.108})$$

Esta misma ecuación se puede obtener, si cambiamos la escala de los momentos de k por ρk

$$\Gamma_R^{(N)}(Q, \lambda, k) = (\rho)^{(N+d-\frac{1}{2}Nd)} \exp\left[-\frac{N}{2} \int \gamma_\phi(\lambda(x)) \frac{dx}{x}\right] \Gamma_R^{(N)}\left(\frac{Q}{k\rho}, \lambda(\rho), k\right). \quad (\text{B.109})$$

Es obvio que estas expresiones se pueden escribir en términos de la función de correlación. Si estamos en el punto fijo esta expresión toma la forma

$$\Gamma_R^{(N)}(Q, \lambda, k) = (\rho)^{(N+d-\frac{1}{2}Nd-\frac{N}{2}\gamma_\phi(\lambda^*))} \Gamma_R^{(N)}\left(\frac{Q}{k\rho}, \lambda(\rho), k\right). \quad (\text{B.110})$$

Ahora en el caso particular de $N = 2$

$$\Gamma_R^{(2)}(k) = (\rho)^{2-\gamma_\phi(\lambda^*)} \Gamma_R^{(2)}(\rho^{-1}k) \quad (\text{B.111})$$

Por otro lado hemos hallado que la función de dos puntos hasta el cuarto momento esta dada por la ec.(3.5) Ahora evaluamos un factor de la cantidad del lado derecho de la ec. (B.111)

$$\Gamma_R^{(2)}(\rho^{-1}Q) = k^2 + \rho^{-2}Q^2 + \rho^{-4}Q^4 \kappa_b \quad (\text{B.112})$$

En términos de la función de correlación queda como

$$\Gamma_R^{(2)}(\rho^{-1}Q) = k^2 + (\xi k)^2 Q^2 + (\xi k)^4 Q^4 \kappa_b \quad (\text{B.113})$$

Utilizando la ec. (B.111), se obtiene la ec. (3.72).

B.7 Diagramas

Aparte de los diagramas que se evaluaron antes, tenemos otros que con frecuencia intervienen, en el cálculo de los exponentes críticos

$$\bigcirc = \int d^d q \frac{1}{q^2 + t}, \quad (\text{B.114})$$

$$\bigcirc = \int d^d q \frac{1}{(q^2 + t)^2}, \quad (\text{B.115})$$

$$\ominus = \int d^d q_1 \int d^d q_2 \frac{1}{(q_1^2 + t)(q_2^2 + t)[(Q - q_1 - q_2)^2 + t]}, \quad (\text{B.116})$$

$$\diamond = \int d^d q_1 \int d^d q_2 \frac{1}{(q_1^2 + t)(q_2^2 + t)[(Q_3 + q_1 - q_2)^2 + t][(Q_1 + Q_2 - q_1)^2 + t]}. \quad (\text{B.117})$$

Estos diagramas pueden ser evaluados en la aproximación en ϵ , de tal manera que permite calcular las funciones de Wilson, que están relacionadas con los exponentes críticos. Se encuentra que a orden en ϵ^3 , y ϵ^2 , en el punto fijo, están dadas por [8, 9]

$$\gamma_\phi^* = \frac{\epsilon^2}{54} \left[1 + \frac{109}{108} \epsilon \right], \quad (\text{B.118})$$

$$\gamma_{\phi^2}^* = \frac{\epsilon}{3} \left[1 + \frac{8}{27} \epsilon \right]. \quad (\text{B.119})$$

Vemos que la ec. (B.119), a orden ϵ , está de acuerdo con la ec. (B.99).

Apéndice C

Cálculo de Ω_{inh} para diversas geometrías interfaciales

En este Apéndice, se pretende ser más explícito algunos pasos de las ecuaciones que se muestran en el capítulo 4, pero que cuestiones técnicas se omiten en el texto, para que la lectura no resulte demasiado técnica. De manera que si se está interesado en los detalles técnicos, este Apéndice puede ser de mucha utilidad. Para comenzar, veamos el caso del plano.

C.1 Detalles de la Geometría plana

Partiendo de la ec. (4.14) es fácil obtener la ec. (4.16), lo que tal vez no sea obvio es el paso de esta última a la ec. (4.19). Para realizar este paso se necesita utilizar nuevamente la ec. (4.17), ya que $z' \frac{d}{dz} \rho(z + \lambda z') = \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z + \lambda z')$. Teniendo en cuenta esto, se sustituye en la ec. (4.19) y se integra por partes en λ . Si denotamos por I_λ , esta integral se tendría

$$I_\lambda = \rho(z + z')\rho(z) - \rho(z)\rho(z - z') - \int_0^1 d\lambda \rho(z + \lambda z') \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z - (1 - \lambda)z'), \quad (C.1)$$

al volver a sustituir esta integral en la ec. (4.19), los dos primeros términos de I_λ , se anulan. Esto puede ser checado, tomando para el primer término los cambios de variable

$$z_1 = z + z', \quad (C.2)$$

$$z_2 = z, \quad (C.3)$$

con este cambio de variable el primer término T_1 resulta

$$T_1 = \int d\vec{R}^2 \int dz_1 \int dz_2 \tilde{w}(R^2 + (z_2 - z_1)^2) \rho(z_1) \rho(z_2). \quad (C.4)$$

Los cambios para el segundo término son

$$z_1 = z - z', \quad (C.5)$$

$$z_2 = z, \quad (C.6)$$

la expresión resultante para este término es T_2 .

$$T_1 = \int d\vec{R}'^2 \int dz_1 \int dz_2 \tilde{w}(R'^2 + (z_2 - z_1)^2) \rho(z_1) \rho(z_2), \quad (C.7)$$

de donde $T_1 - T_2 = 0$, el resultado que se tiene para el gran potencial es

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & \frac{1}{4} \int dz \int d\vec{R}'^2 \int dz' \tilde{w}(R'^2 + z'^2) \int_0^1 d\lambda \\ & [\rho(z - (1 - \lambda)z') \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z + \lambda z') - \rho(z + \lambda z') \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho(z - (1 - \lambda)z')], \end{aligned} \quad (C.8)$$

tomando los cambios de variable

$$z_1 = z + \lambda z', \quad (C.9)$$

$$z_2 = z - (1 - \lambda)z', \quad (C.10)$$

con estos cambios, la integral sobre el parámetro λ es directo y el resultado que se obtiene después de integrar es

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & \frac{1}{4} \int d\vec{R}'^2 \int d\vec{R}'^2 \int dz_1 \int dz_2 \tilde{w}(R'^2 + (z_1 - z_2)^2) \\ & [\rho(z_2) \frac{d}{dz_1} \rho(z_1) - \rho(z_1) \frac{d}{dz_2} \rho(z_2)] (z_1 - z_2), \end{aligned} \quad (C.11)$$

y mediante simples cambios de variable se llega a la ec. (4.19).

El siguiente paso que suponemos necesita ser más claro es el de la ec. (4.19) a la ec. (4.20). Para esto nos auxiliamos en una W que sea tal que

$$\begin{aligned} (z_1 - z_2) \tilde{w}(R_1^2 + (z_1 - z_2)^2) &= \frac{d}{d(z_1 - z_2)} W(R_1^2 + (z_1 - z_2)^2) \\ &= \frac{d}{dz_1} W = -\frac{d}{dz_2} W, \end{aligned} \quad (C.12)$$

sustituimos la última igualdad en la ec. (4.19) e integramos por partes respecto de z_2 , obtenemos

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & \frac{1}{2} \int d\vec{R}'^2 \int d\vec{R}'^2 \int dz_1 \int dz_2 W(R'^2 + (z_1 - z_2)^2) \times \\ & \frac{d}{dz_1} \rho(z_1) \frac{d}{dz_2} \rho(z_2). \end{aligned} \quad (C.13)$$

Ahora por definición de W , tenemos

$$\frac{d}{du}W(u^2 + R'^2) = u\tilde{w}(R'^2 + u), \quad (\text{C.14})$$

entonces se cumple que

$$W(u^2 + R'^2) = \int_{-\infty}^u du u \tilde{w}(R'^2 + u). \quad (\text{C.15})$$

Ahora tomando el cambio de variable

$$y = u^2 - u'^2, \quad (\text{C.16})$$

se obtiene

$$W(u'^2 + R'^2) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} dy \tilde{w}(y + u'^2 + R'^2), \quad (\text{C.17})$$

entonces se tiene

$$\int d\tilde{R}'^2 W(R'^2 + (z_1 - z_2)^2) = -\frac{1}{2} \int d^2 R' \int_0^{\infty} dy \tilde{w}(y + (z_1 - z_2)^2 + R'^2). \quad (\text{C.18})$$

Mediante simples cambios de variable, se simplifica la ecuación anterior para resultar

$$\int d\tilde{R}'^2 W(R'^2 + (z_1 - z_2)^2) = -\frac{1}{2} \int d^2 R' \tilde{R}'^2 \tilde{w}((z_1 - z_2)^2 + R'^2), \quad (\text{C.19})$$

sustituyendo esta integral en la ec. (C.13) se obtiene la ec. (4.20).

C.2 Detalles de la Esférica

El segundo caso que corresponde a las esféricas, en este caso hay dos alternativas para obtener el tensor de esfuerzos, en lugar de utilizar la ec. (4.14), uno puede utilizar directamente la ec. (4.10) en vez de la ec. (4.13).

C.2.1 Una alternativa

Usando la ec. (4.10) es posible conocer todas las componentes del tensor de esfuerzos. La idea es utilizar el hecho, de que el tensor de esfuerzos en la ec. (4.10), depende directamente de dos vectores de posición, uno fijo y otro que se esta moviendo sobre toda la superficie en consideración. Estos son \vec{r} y \vec{r}' respectivamente. Por conveniencia vamos a expresar la base del vector \vec{r}' en términos de los vectores base de \vec{r} . Es necesario conocer la matriz de transformación de la base \vec{r}' a \vec{r} . Para esto primero escribimos la expresión de los vectores

unitarios en la base de las coordenadas esféricas, así para un vector \vec{r} de coordenadas (r, θ, ϕ)

$$\vec{r} = \hat{e}_r \quad (\text{C.20})$$

$$\hat{e}_r = \sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}, \quad (\text{C.21})$$

$$\hat{e}_\theta = \cos \theta \cos \phi \hat{i} + \cos \theta \sin \phi \hat{j} - \sin \theta \hat{k} \quad (\text{C.22})$$

$$\hat{e}_\phi = -\sin \phi \hat{i} + \cos \phi \hat{j}, \quad (\text{C.23})$$

y recíprocamente

$$\hat{i} = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{e}_\theta - \sin \phi \hat{e}_\phi, \quad (\text{C.24})$$

$$\hat{j} = \sin \theta \sin \phi \hat{e}_r + \cos \theta \sin \phi \hat{e}_\theta + \cos \phi \hat{e}_\phi, \quad (\text{C.25})$$

$$\hat{k} = \cos \phi \hat{e}_r - \sin \theta \hat{e}_\theta. \quad (\text{C.26})$$

De manera similar para el vector de coordenadas (r', θ', ϕ') , los vectores unitarios toman la forma

$$\hat{e}'_r = \sin \theta' \cos \phi' \hat{i} + \sin \theta' \sin \phi' \hat{j} + \cos \theta' \hat{k}, \quad (\text{C.27})$$

$$\hat{e}'_\theta = \cos \theta' \cos \phi' \hat{i} + \cos \theta' \sin \phi' \hat{j} - \sin \theta' \hat{k}, \quad (\text{C.28})$$

$$\hat{e}'_\phi = -\sin \phi' \hat{i} + \cos \phi' \hat{j}, \quad (\text{C.29})$$

y recíprocamente para los vectores cartesianos unitarios, pero además esta base es única. Por lo tanto

$$\hat{i} = \sin \theta' \cos \phi' \hat{e}'_r + \cos \theta' \cos \phi' \hat{e}'_\theta - \sin \phi' \hat{e}'_\phi, \quad (\text{C.30})$$

$$\hat{j} = \sin \theta' \sin \phi' \hat{e}'_r + \cos \theta' \sin \phi' \hat{e}'_\theta + \cos \phi' \hat{e}'_\phi, \quad (\text{C.31})$$

$$\hat{k} = \cos \phi' \hat{e}'_r - \sin \theta' \hat{e}'_\theta. \quad (\text{C.32})$$

Tomando en cuenta lo anterior, los vectores base de las coordenadas esféricas de \vec{r}' se escribe en términos de los vectores base de \vec{r} . Esto es

$$\begin{aligned} \hat{e}'_r = & (\cos \theta \cos \theta' + \sin \theta' \sin \theta \cos(\phi - \phi')) \hat{e}_r + (-\sin \theta \cos \theta' + \\ & \sin \theta' \cos \theta \cos(\phi - \phi')) \hat{e}_\theta - \sin \theta' \sin(\phi - \phi') \hat{e}_\phi, \end{aligned} \quad (\text{C.33})$$

$$\hat{e}'_{\theta} = (-\cos\theta\sin\theta' + \cos\theta'\sin\theta\cos(\phi - \phi'))\hat{e}_r + (\sin\theta\sin\theta' + \cos\theta'\cos\theta\cos(\phi - \phi'))\hat{e}_{\theta} - \cos\theta'\sin(\phi - \phi')\hat{e}_{\phi} \dots, \quad (\text{C.34})$$

$$\hat{e}'_{\phi} = \sin\theta\sin(\phi - \phi')\hat{e}_r + \cos\theta\sin(\phi - \phi')\hat{e}_{\theta} + \cos(\phi - \phi')\hat{e}_{\phi}. \quad (\text{C.35})$$

En las ecuaciones (C.33), (C.34) y (C.35), introducimos una notación más simple

$$\hat{e}'_r = \cos\gamma_{11}\hat{e}_r + \cos\gamma_{12}\hat{e}_{\theta} + \cos\gamma_{13}\hat{e}_{\phi}, \quad (\text{C.36})$$

$$\hat{e}'_{\theta} = \gamma_{21}\hat{e}_r + \cos\gamma_{22}\hat{e}_{\theta} + \cos\gamma_{23}\hat{e}_{\phi}, \quad (\text{C.37})$$

$$\hat{e}'_{\phi} = \cos\gamma_{31}\hat{e}_r + \cos\gamma_{32}\hat{e}_{\theta} + \cos\gamma_{33}\hat{e}_{\phi}. \quad (\text{C.38})$$

donde $\cos\gamma_{ij}$ se identifican en las ecuaciones (C.33), (C.34), (C.35).

En una relación matricial más compacta, los elementos de matriz se identifican como $\cos\gamma_{ij}$, esto es

$$\begin{pmatrix} \hat{e}'_r \\ \hat{e}'_{\theta} \\ \hat{e}'_{\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\gamma_{11} & \cos\gamma_{12} & \cos\gamma_{13} \\ \cos\gamma_{21} & \cos\gamma_{22} & \cos\gamma_{23} \\ \cos\gamma_{31} & \cos\gamma_{32} & \cos\gamma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{e}_r \\ \hat{e}_{\theta} \\ \hat{e}_{\phi} \end{pmatrix} \quad (\text{C.39})$$

El cálculo del tensor de esfuerzos por esta ruta tiene la ventaja que es posible conocer todas sus componentes (normales y tangenciales, normal-tangencial). Pues la ec. (4.13), se puede escribir en términos de los vectores de una sola base. El paso de la ec. (4.13) a la ec. (4.25) por esta ruta es totalmente algebraico pero tedioso. De acuerdo con el formalismo que se utiliza en este capítulo, para conocer las propiedades interfaciales solo necesitamos la componente normal del tensor de esfuerzos. En un sentido práctico podemos evitar cálculos innecesarios por el momento si nos enfocamos directamente en el cálculo de la componente normal del tensor de esfuerzos o del gran potencial. El resultado que se obtiene de considerar esto es la ec. (4.14), que proporciona el mismo resultado que el caso anterior y con menos trabajo.

C.2.2 Algunos detalles

Igual que en el caso de la geometría plana, el paso de la ec. (4.14) a la ec. (4.25) no es tan obvio. La expresión que resulta directamente de las operaciones algebraicas de los vectores unitarios en la ec. (4.14) es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \vec{r}'_{\alpha} \tilde{w}(|\vec{r}'|) \rho(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \partial_{\alpha} \rho(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|). \quad (\text{C.40})$$

Usando la relación dada por la ec. (4.17), en la ecuación anterior e integrando por partes respecto del parámetro λ . El resultado que se obtiene es

$$\Omega_{inh} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \int_0^1 d\lambda \tilde{w}(|\vec{r}'|) \rho(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \partial_\alpha \rho(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|). \quad (\text{C.41})$$

De la ec. (C.40) y ec. (C.41) resulta la ec. (4.25). El procedimiento mediante el cual se elimina el parámetro λ de la ec. (4.25) es muy similar al caso de la geometría plana. La ec. (4.25) puede modificarse completamente mediante los siguientes cambios de variables,

$$\vec{r}_\alpha^{(1)} = \vec{r}_\alpha + \lambda r'_\alpha, \quad (\text{C.42})$$

$$\vec{r}_\alpha^{(2)} = \vec{r}_\alpha - (1-\lambda)r'_\alpha. \quad (\text{C.43})$$

El resultado que se obtienen es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{4} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\vec{r}_\alpha^{(1)} - \vec{r}_\alpha^{(2)}) \tilde{w}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \times [\rho(|r_2|) \partial_\alpha^{(1)} \rho(|r_1|) - \rho(|r_1|) \partial_\alpha^{(2)} \rho(|r_2|)], \quad (\text{C.44})$$

esta ecuación puede ser simplificada resultando

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\vec{r}_\alpha^{(1)} - \vec{r}_\alpha^{(2)}) \tilde{w}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \rho(r_2) \partial_\alpha^{(1)} \rho(r_1). \quad (\text{C.45})$$

El siguiente paso consiste en pasar de la ec. (C.45) a la ec. (4.26). Nuevamente el procedimiento es completamente similar al caso de la geometría plana. Se define W , de tal manera que

$$(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tilde{w}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \nabla_1 W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\nabla_2 W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad (\text{C.46})$$

de esta ecuación la última igualdad es sustituida en (C.45) e integrando por partes respecto de \vec{r}_2 tenemos

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \nabla \rho(\vec{r}_1) \cdot \nabla \rho(\vec{r}_2) W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (\text{C.47})$$

en esta ecuación podemos aplicar la ec. (C.18), componente a componente y resulta la ec. (4.26). El paso de la ec. (4.31) a la ec. (4.32) aún cuando no es complicado, pensamos que requiere un paso más, con este propósito se hará aquí una de las integrales, tomando por ejemplo el primer término de la ec. (4.31). Después de haber considerado que $\tilde{w}(R) \sim 0$, entonces para $y = 4R^2$, se puede considerar $y \rightarrow \infty$. Entonces

$$I_1 = \int_0^\infty dy \int_0^\infty ds \tilde{w}(s+y), \quad (\text{C.48})$$

tomando los cambios de variable $y = x^2$, $s = s'^2$. Tendremos

$$I_1 = \int_0^\infty 2x dx \int_0^\infty 2s' ds' \tilde{w}(x^2 + s'^2), \quad (\text{C.49})$$

a continuación tomamos nuevos cambios de variable $x = r \sin \theta$, $s' = r \cos \theta$, es importante mencionar que el ángulo θ , en este caso está variando en el intervalo $[0, \frac{\pi}{2}]$

$$I_1 = 4 \int_0^\infty dr r^3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos \theta \tilde{w}(r^2). \quad (\text{C.50})$$

la integral sobre θ conduce a la ec. (4.32).

El caso de la geometría cilíndrica es similar al caso de la geometría esférica. De manera que la explicación del texto, más los detalles del cálculo que se han añadido para las geometrías planas y esféricas, pueden ser utilizados de manera analoga en esta geometría para conducir a la ec. (4.43).

C.3 Detalles de la aproximación de Fisher y Wortis

Algunos de los detalles que consideramos práctico comentar es sobre el procedimiento que conduce a los resultados mostrados en la ec. (4.85). Para esto debemos comenzar mostrando la manera como se llega a la ec. (4.79). Está ecuación puede ser obtenida de la ec. (4.26). Sin embargo, es más directo obtenerlo de la ec. (C.45), mediante un sencillo cambio de variable, para esto la ec. (C.45) se reescribe de la siguiente manera

$$\Omega_{mh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \tilde{w}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \times \quad (\text{C.51})$$

$$\left(r_\alpha^{(1)} \rho(r_2) \partial_\alpha^{(1)} \rho(r_1) - r_\alpha^{(2)} \rho(r_2) \partial_\alpha^{(1)} \rho(r_1) \right). \quad (\text{C.52})$$

Podemos ver que esta integral consta de dos términos independientes, la idea es utilizar distintos cambios de variable en cada término. Para el primer término proponemos

$$\vec{r}' = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad (\text{C.53})$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1. \quad (\text{C.54})$$

Para el segundo término

$$\vec{r}' = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad (\text{C.55})$$

$$\vec{r} = \vec{r}_2. \quad (\text{C.56})$$

Estos cambios conducen a la ec. (4.79)

Finalmente los últimos detalles que queremos comentar es el paso de la ec. (4.83) a la ec. (4.85). En este apéndice vamos a mostrar como se lleva a cabo la aproximación, utilizando los cuatro primeros términos de la ec. (4.83). Esto es

$$\Omega_{inh} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \tilde{w}(|\vec{r}'|) \{ r[\rho'(r)\rho(r - sr') - \rho'(r + sr')\rho(r)] + \frac{(r')^2}{2}(1 - s^2)\rho'(r)\rho'(r - sr') - \frac{(r')^2}{2}(1 - s^2)\rho(r)\rho''(r + sr') \}. \quad (C.57)$$

Para esto en la ec. (C.57) sustituimos la aproximación realizada al perfil y al elemento de volumen, dada por las ecs. (4.77), (4.84) y (4.78). Esto genera la expresión del gran potencial que contiene la tensión superficial y los términos de corrección debido a las curvaturas media y Gaussiana, para estos términos. La expresión resultante es

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{1}{2} \int dz \int dz' \int d^2R' w(R'\tilde{z} + z') \times \\ & \{ R[\rho'_0(z)\rho_0(z - z') - \rho'_0(z + z')\rho_0(z)] \\ & + \rho'_0(z)\rho_1(z - z') + \rho'_1(z)\rho_0(z - z') - \rho'_0(z - z')\rho_1(z) - \rho'_1(z + z')\rho_0(z) + \\ & 3z[\rho'_0(z)\rho_0(z - z') - \rho'_0(z + z')\rho_0(z)] + \\ & \frac{1}{R}[\rho'_0(z)\rho_2(z - z') + \rho'_2(z)\rho_0(z - z') + \rho'_1(z)\rho_1(z - z') \\ & - \rho'_0(z + z')\rho_2(z) - \rho'_1(z + z')\rho_1(z) - \rho'_2(z + z')\rho_0(z)] + \\ & \frac{3z}{R}[\rho'_0(z)\rho_1(z - z') + \rho'_1(z)\rho_0(z - z') - \rho'_0(z + z')\rho_1(z) \\ & - \rho'_1(z + z')\rho_0(z)] + \frac{2z^2}{R}[\rho'_0(z)\rho_0(z - z') - \rho'_0(z + z')\rho_0(z)] + \\ & \frac{1}{R^2}[\rho'_1(z)\rho_2(z - z') + \rho'_2(z)\rho_1(z - z') - \rho'_1(z + z')\rho_2(z) \\ & - \rho'_2(z + z')\rho_1(z)] + \frac{3z}{R^2}[\rho'_0(z)\rho_2(z - z') + \rho'_2(z)\rho_0(z - z') + \\ & \rho'_1(z)\rho_1(z - z') - \rho'_0(z + z')\rho_2(z) - \rho'_1(z + z')\rho_1(z) \\ & - \rho'_2(z + z')\rho_0(z)] + \frac{2z^2}{R^2}[\rho'_0(z)\rho_1(z - z') + \rho'_1(z)\rho_0(z - z') \\ & - \rho'_0(z + z')\rho_1(z) - \rho'_1(z + z')\rho_0(z)] + \frac{z^3}{R^2}[\rho'_0(z)\rho_0(z - z') \\ & - \rho'_0(z + z')\rho_0(z)] \} \\ & + \frac{1}{4} S \int dz \int dz' \int d^2R'(R')^2 \{ w(R'\tilde{z} + z') \{ \rho'_0(z)\rho'_0(z - z') - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rho_0''(z+z')\rho_0(z) + \frac{1}{R}[\rho_1'(z)\rho_0'(z-z') + \rho_0'(z)\rho_1'(z-z') - \\
& \rho_0''(z+z')\rho_1(z) - \rho_1''(z+z')\rho_0(z)] + \frac{2z}{R}[\rho_0'(z)\rho_0'(z-z') - \\
& \rho_0''(z+z')\rho_0(z)] \\
& + \frac{1}{R^2}[\rho_2'(z)\rho_0'(z-z') + \rho_1'(z)\rho_1'(z-z') + \rho_2'(z-z')\rho_2'(z) \\
& - \rho_0''(z+z')\rho_2(z) - \rho_1''(z+z')\rho_1(z) - \rho_2''(z+z')\rho_0(z)] + \\
& \frac{2z}{R^2}[\rho_1'(z)\rho_2'(z-z') + \rho_0'(z)\rho_1'(z-z') - \rho_0''(z+z')\rho_1(z) - \\
& \rho_1''(z+z')\rho_0(z)] + \frac{z^2}{R^2}[\rho_0'(z)\rho_0'(z-z') - \rho_0''(z+z')\rho_0(z)]. \tag{C.58}
\end{aligned}$$

Donde se ha tomado en cuenta el hecho que en coordenadas esféricas $z' = sr'$ y $(R')^2 = (r')^2(1 - s^2)$. Esta gigantesca expresión para el gran potencial, puede reducirse mucho si tomamos en cuenta los siguientes cambios de variable, según convenga en cada término

1) $z = x$ y $z' = x - y$, de aquí $z - z' = y$.

2) $z = y$ y $z' = x - y$, de aquí $z + z' = x$.

La utilización de los cambios en la ec. (C.58) conduce a la ec. (4.85).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

WFO BUREAU
MAY 19 1944

Apéndice D

Publicaciones

En este apéndice se incluyen las publicaciones que se originaron como consecuencia de esta tesis. Estos son:

1. José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochín.
Renormalization group calculation of the dependence on gravity of the surface tension and bending rigidity of a fluid interface.
Physical Review Letters **86**, 2369 (2001).
2. H.W. Diehl and R.K. Zia.
Comment on “Renormalization group calculation of the dependence on gravity of the surface tension and bending rigidity of a fluid interface.
Physical Review Letters **87**, 209601 (2001).
3. José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochín.
Segovia-López and Romero-Rochín Reply
Physical Review Letters **87**, 209602 (2001).

Renormalization-Group Calculation of the Dependence on Gravity of the Surface Tension and Bending Rigidity of a Fluid Interface

José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochín*

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364 01000 México, D.F. México
(Received 16 August 2000)

The surface tension and the bending rigidity of a planar liquid-vapor interface in the presence of vanishing gravity are analyzed using the renormalization group. Based on the density functional theory of inhomogeneous fluids, we show that a term, quartic in the density fluctuations, can be added to the classical capillary-wave model so that a renormalization-group calculation can be performed. By comparing the outcome of such a calculation with rigorous results relating the direct correlation function with surface tension and bending rigidity, we find the scaling dependence of the latter on gravity. The results agree with the expected fact that the interface should become unstable as gravity vanishes.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2369

PACS numbers: 68.03.Cd, 05.10.Cc, 05.70.Jk, 05.70.Np

The capillary-wave model of the liquid-vapor interface is one of the most striking and interesting theoretical results [1,2] in the study of the statistical mechanics of inhomogeneous fluids [3–5]. It was originally formulated in a phenomenological fashion by Buff, Lovett, and Stillinger [1] in order to describe the competition of gravity and surface tension, in the form of capillary-wave fluctuations of an otherwise planar intrinsic interface between two fluid phases. A significant prediction of the model is that the interfacial thermal fluctuations broaden the actual width of the interface and, in the limit of vanishing gravity, the width diverges (for a system infinite in size) [1,2]. Moreover, it can be shown that this broadening is the result of the fact that the transverse correlation length of the density fluctuations diverges as gravity vanishes [2,6]. Thus, an analogy with a critical phenomenon can be used with gravity playing the role of the distance to the critical point [7]. This roughening of the interfacial width has been clearly demonstrated in many similar models and in numerical calculations of Ising-like systems [8].

On the other hand, concentrating on a fluid interface and using density functional theory for inhomogeneous fluids, Romero-Rochín, Varea, and Robledo [9] showed that this model may be derived from a general expression for the cost in grand potential due to an arbitrary density fluctuation of the Gibbs dividing surface. Specializing to terms quadratic in the fluctuations of the surface, one obtains an expression for the energy cost that closely resembles the capillary-wave model but that actually includes higher order terms absent in the phenomenological model. In such a derivation use is made of exact rigorous results, namely, the relationship between the direct correlation function and the gradients of the external field, derived by Lovett, Mou, and Buff [10] and Wertheim [11] (LMBW), and of the expression for the surface tension in terms of the second transverse moment of the direct correlation function found by Yvon [12] and Triezenberg and Zwanzig [13] (YTZ). The higher order terms of the extended model are expressed in terms of higher derivatives of the deviation of

the intrinsic surface, and they certainly have physical meaning [14]. The most notorious is the energy cost of bending the surface [15]. This term is proportional to the bending rigidity times the curvature of the surface, and the bending coefficient can be shown to be proportional to the fourth transverse moment of the direct correlation function (RRVR) [9,16]. The bending rigidity of fluid interfaces in the present context has been studied extensively [17–21].

Since the physics accompanying the long range development of the surface fluctuations indicate that a critical-like behavior is present, Weeks [7] proposed a scaling hypothesis of the corresponding correlation function in terms of the classical capillary length $L_c^2 = \gamma / \Delta \rho mg$; here γ is the (constant) surface tension, $\Delta \rho = \rho_l - \rho_g$ is the difference in liquid and vapor densities, m is the mass of the fluid particles, and g is the gravitational acceleration. This hypothesis is certainly obeyed by the original capillary-wave model and indicates that the correlation length of the system is the capillary length.

In this Letter, we introduce another point of view in the relationship between exact results pertaining to the interface, obtained from density functional theory, and the "critical" behavior of the interface as gravity vanishes. The idea is that instead of using density functional theory to build a capillary-wave model, we rather require those exact results to be satisfied by any phenomenological or otherwise theory of the surface fluctuations. This approach has already been used by several authors, in mean-field theories, to obtain expressions for surface properties [17–19,22]. Now, for gravity almost vanishing and assuming that we are facing a bona fide critical phenomenon, we propose that there exists a "bare" capillary-wave-like Hamiltonian, which includes fourth order surface fluctuations, as in any $\lambda \phi^4$ theory, that must be renormalized. The corresponding renormalized second order correlation function can thus be calculated, and the moments of this function are to be compared with the exact results: the LMBW expression yields the dependence of the actual correlation length on gravity (which differs from the classical

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

capillary length), and with the use of the Y TZ and RRVR expressions for the surface tension and the bending rigidity we find the dependence of those quantities in terms of gravity. Certainly, scaling is obeyed, not in terms of the mean-field fashion classical capillary length but in terms of an Ising-like correlation length with Ising critical exponents. We shall see that the existence of the analog of the η exponent yields, as gravity vanishes, a *diverging* surface tension and a *diverging* but *negative* bending rigidity. Although these results may appear not intuitive they are not unphysical [21,23,24]: while the surface tension opposes increase in area, the bending rigidity being negative favors curvature. As gravity vanishes, the rigidity diverges more strongly than the surface tension so that the surface ends up with large distortions that broaden the interfacial region. Our findings are also in agreement with indepen-

dent results pertaining to the surface tension and the bending rigidity: Robert [24] argued that the second transverse moment of the direct correlation function diverges at zero gravity. And very recently, both by molecular dynamic simulations [21] and by experimental results [23], it has been found that the bending rigidity of a liquid-vapor interface is unequivocally negative.

Let us begin presenting the exact results of density functional theory [3-5,9-13]. Consider a fluid in a coexisting liquid-vapor state in the presence of gravity with an equilibrium density profile $\rho_0(z)$. The profile has the properties that $\rho(z \rightarrow \infty) = \rho_g, \rho(z \rightarrow -\infty) = \rho_l$ with an interfacial region of width w in the vicinity of $z = 0$. The change in grand potential due to an arbitrary density fluctuation, at given $\mu - V_{ext}(\vec{r})$ and T , with $V_{ext} = m_g z$, is given by

$$\Delta\Omega = \Omega[\rho] - \Omega[\rho_0] = \frac{kT}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' C(\vec{r}, \vec{r}') \delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}') + \frac{kT}{4!} \int d\vec{r} d\vec{r}' d\vec{r}'' d\vec{r}''' C^{(4)}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''') \delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}') \delta\rho(\vec{r}'') \delta\rho(\vec{r}''') + \dots \quad (1)$$

where $\delta\rho(\vec{r}) = \rho(r) - \rho_0(z)$ and \vec{R} is the projection of the d -dimensional vector $\vec{r} = (z, \vec{R})$ on the $z = 0$ plane. $C(\vec{r}, \vec{r}')$ is the direct correlation function of the fluid, and $C^{(4)}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''')$ is the next, fourth order correlation function. Following Triezenberg and Zwanzig [13], we consider the density fluctuation,

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho_0(z - \zeta(\vec{R})) - \rho_0(z) \approx -\zeta(\vec{R}) \frac{d\rho_0}{dz} \quad (2)$$

where $\zeta(\vec{R})$ is an arbitrary single-valued function that represents the "capillary-wave" fluctuation of the Gibbs dividing surface. Equation (1) becomes

$$\Delta\Omega = \frac{kT}{2} \int d\vec{R} d\vec{R}' C(|\vec{R} - \vec{R}'|) \zeta(\vec{R}) \zeta(\vec{R}') + \frac{kT}{4!} \int d\vec{R} d\vec{R}' d\vec{R}'' d\vec{R}''' C^{(4)}(\vec{R}, \vec{R}', \vec{R}'', \vec{R}''') \zeta(\vec{R}) \zeta(\vec{R}') \zeta(\vec{R}'') \zeta(\vec{R}''') + \dots \quad (3)$$

defining the *transverse* direct correlation function

$$C(|\vec{R} - \vec{R}'|) = \iint dz dz' \frac{d\rho_0}{dz} \frac{d\rho_0}{dz'} C(z, z'; |\vec{R} - \vec{R}'|), \quad (4)$$

and an analogous expression for $C^{(4)}(\vec{R}, \vec{R}', \vec{R}'', \vec{R}''')$.

Lovett, Mou, and Buff [10] and Wertheim [11] derived the following exact result:

$$\nabla V_{ext}(\vec{r}) = -kT \int d\vec{r}' C(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \rho_0(\vec{r}') \quad (5)$$

In the present case, this expression can be written as

$$\int d^{d-1} \vec{R} C(\vec{R}) = \frac{\Delta\rho mg}{kT} \quad (6)$$

Denoting by $\tilde{C}(\vec{Q})$ the $(d-1)$ -dimensional Fourier transform of $C(\vec{R})$, one may also write (LMBW)

$$\tilde{C}(0) = \frac{\Delta\rho mg}{kT} \quad (7)$$

In a well-known paper, Triezenberg and Zwanzig [13] iden-

tified the surface tension of the interface as the cost in Ω due to an increase of area arising from the fluctuation $\zeta(\vec{R})$. They found (YTZ)

$$\gamma = \frac{kT}{2} \frac{\partial^2 \tilde{C}(0)}{\partial \tilde{Q}^2} \quad (8)$$

Following the previous reasoning, Romero-Rochín, Varea, and Robledo [9,16] calculated the bending rigidity of the interface as the cost in Ω due to a change in curvature generated by the fluctuation $\zeta(\vec{R})$. The result is (RRVR)

$$\kappa = \frac{kT}{4!} \frac{\partial^4 \tilde{C}(0)}{\partial \tilde{Q}^4} \quad (9)$$

Evidently, one may go to higher order terms in the expansion of $\tilde{C}(\vec{Q})$, and extend the capillary-wave model [9]. However, the relevant point now is that the results (7), (8), and (9) are exact and independent of any capillary-wave model. At the same time, those equations are simple statements of the relationship between measurable quantities



and the direct correlation function $C(\vec{R})$. Without knowing anything about the latter, those relationships are empty as far as predicting actual dependences on thermodynamic quantities such as μ and T and external variables such as g . Our purpose below is to show that with the use of the standard theory of critical phenomena and the renormalization group [25-27], adapted to the present case, one can fill the gap and obtain the dependence on gravity

For vanishing gravity, the transverse direct correlation at zero momentum, $\bar{C}(0)$, vanishes; cf. Eq. (7). This is the equivalent in usual critical phenomena of saying that the inverse susceptibility vanishes at the critical point [25,26]. The critical point is thus identified as the value $g = 0$. However, this does not imply that gravity is the equivalent of the temperature difference from the critical temperature $|T - T_c|$. The analogy is rather that gravity g , besides some constants, is equivalent to the inverse susceptibility χ^{-1} . This means that near the critical point $g = 0$, there exists a bare capillary-wave-like Hamiltonian of the form

$$H_{\text{cw}} = \int d^{d-1}R \left[\frac{\gamma_0}{2} |\nabla \zeta(\vec{R})|^2 + \frac{a_0}{2} \zeta^2(\vec{R}) + \frac{\lambda}{4!} \zeta^4(\vec{R}) \right], \quad (10)$$

with the partition function given by

$$Z = \int \mathcal{D}[\zeta(\vec{R})] e^{-\beta H_{\text{cw}}} \quad (11)$$

Our main interest is to calculate, from Eq. (11), the correlation function

$$\mathcal{H}(|\vec{R} - \vec{R}'|) = \langle \zeta(\vec{R}) \zeta(\vec{R}') \rangle, \quad (12)$$

whose inverse is the direct correlation function $C(\vec{R})$ (or the two-point vertex function in the renormalization-group language). In proposing the above form of the bare capillary-wave Hamiltonian, Eq. (10), we point out that there is no need to include quadratic terms beyond those already included [i.e., quadratic terms proportional to higher derivatives of $\zeta(\vec{R})$]: those terms in the Hamiltonian can be shown to be irrelevant, in the sense that do not modify the critical behavior [25]. What is very important, and the novelty of our proposal in the present problem, is the inclusion of the term $\lambda \zeta^4(\vec{R})$. This term in the Hamiltonian will give rise to terms of all orders in the correlation function $C(\vec{R})$. Clearly, if λ is zero, one recovers the Gaussian model, then $\gamma_0 = \gamma$ the actual surface tension, $a_0/2 = \Delta \rho mg$, and all the higher order terms such as κ vanish. Thus, it is the $\lambda \zeta^4(\vec{R})$ term which makes the calculation different. The physical motivation to include this contribution is the appearance of the fourth order term in the cost in grand potential due to a surface fluctuation, Eq. (1). In other words, the expression for the partition function, Eqs. (10) and (11), is the simplest one that follows from considering the lowest nontrivial contributions to $\Delta \Omega$. With this calculation we will find approximate expressions for the measurable quantities that necessarily depend on the parameters of the

bare model, but as we shall see, the dependence on gravity will also be found, which is our goal here.

Using standard renormalization-group calculations [25,27] one can find, for arbitrary dimension, the renormalized N -vertex functions. Our interest now is the two-point function, which can be shown to be

$$\bar{C}_R(Q) \approx \gamma_0 (k\xi)^{-2+\gamma_0(\lambda^*)} [k^2 + (k\xi)^2 Q^2 - (k\xi)^4 \kappa_b Q^4 + \dots], \quad (13)$$

where ξ is the correlation length, and whose dependence on g is found below. k is the arbitrary renormalization scale. Up to two loops one can express $\gamma_0(\lambda^*)$, the anomalous dimension exponent evaluated at the fixed Ising point, as [27]

$$\gamma_0(\lambda^*) \approx \frac{(5-d)^2}{54} \quad (14)$$

For simplicity, and to follow the usual nomenclature, we shall now call the exponent $\eta = \gamma_0(\lambda^*)$. The fourth order coefficient κ_b can be calculated and yields

$$\kappa_b = \left(\frac{2}{27k^2 \Gamma^2(\frac{5-d}{2})} \right) (4\pi)^{d-1} I_0, \quad (15)$$

where I_0 is the convergent, d -dimensional, integral

$$I_0 = \int d^{d-1}q \int d^{d-1}p \frac{1}{(\rho^2 + 1)(q^2 + 1)[(\rho + q)^2 + 1]^3} \quad (16)$$

Again, if in the Hamiltonian λ is set equal to zero, one obtains $\kappa_b = 0$.

We wrote Eq. (13) in such a way to highlight the scaling form of the height-height correlation function. Namely, we find that, as expected [2,9], such a function scales as $C = C(\vec{R}/\xi)$. However, ξ does not equal the classical capillary length unless $\eta = 0$. The existence of the latter anomalous dimension is in agreement with the scaling hypothesis proposed by Romero-Rochin, Varea, and Robledo [9,20].

With the above results, we are now in a position to make contact with the exact results previously found. First, we make the main identification, by equating the renormalized vertex function $\bar{C}_R(Q=0)$, Eq. (13), with the actual transverse direct correlation function $\bar{C}(Q=0)$, Eq. (7). One obtains

$$\Delta \rho mg = \gamma_0 (k\xi)^{-2+\eta} k^2. \quad (17)$$

The principal result here is that we find the dependence of the correlation length ξ on gravity. That is,

$$\xi \sim g^{-1/(2-\eta)} \quad (18)$$

Needless to say, from Eq. (17) one sees that if $\eta = 0$, ξ equals the classical capillary length.

With the identification of the correlation length, Eq. (18), we can now predict the scaling dependence on gravity of the measured surface tension, Eq. (8), and the bending rigidity Eq. (9). The surface tension is

$$\gamma = \gamma_0 (k\xi)^\eta \sim g^{-\eta/(2-\eta)} \quad (19)$$

This result may appear quite surprising since it shows that as gravity vanishes the surface tension diverges [24], thus indicating that the free energy does not favor large undulations of the surface. However, the bending rigidity also diverges and it is negative [21],

$$\kappa = -\gamma_0(k\xi)^{2+\eta}\kappa_b \sim -g^{-(2+\eta)/(2-\eta)} \quad (20)$$

A negative bending rigidity favors large curvature of the interface. Moreover, as g vanishes, κ grows faster than γ such that large undulations of the surface may result. This is certainly a physical argument supporting the expected fact that as g vanishes the interface becomes wider and unstable, as the classical capillary-wave model suggests. However, as gravity becomes even smaller, the higher order terms in the transverse correlation function $\tilde{C}(Q)$ are more and more relevant, so that at $g = 0$, the renormalization-group calculation indicates the well-known singular behavior [25], $\tilde{C}(Q, g = 0) \sim Q^{2-\eta}$, that prevents the expansion in powers of Q and, therefore, the definition of γ and κ .

For small gravity the present results could be experimentally tested. It appears, however, that in the current microgravity experiments [28] the conditions are such that the liquid-vapor states obtained are in the form of drops of one phase on the other. To test these predictions the planar interface should remain pinned, while the size of the system should be made longer than the expected correlation length ξ at the given value of gravity, in order to simulate the infinite size of the system that this analysis requires. For $d = 3$ the surface is two dimensional and the exact Ising result predicts $\eta = 1/4$. Of course, this dependence may be tested only within the Ginzburg region; outside it, mean field is valid, then γ is constant, and κ , although finite, becomes an irrelevant quantity in determining the behavior of the interface at small values of gravity.

Finally, if as the classical capillary-wave model suggests [1], one identifies the square of the width of the interface as the value of the height-height correlation function at $\vec{R} = 0$, namely $w^2 = \mathcal{H}(0)$ [cf. Eq. (12)], the present scaling law predicts that the width diverges as $w^2 \sim \xi^{3-d-\eta}$ for $d < 3$. Since the correlation function $\mathcal{H}(0)$ appears finite for $d \geq 3$, one cannot conclude how the width of the interface diverges as gravity vanishes [9]. On the other hand, if the classical capillary-wave model is correct down to arbitrarily small values of g , then one finds for $d = 3$ the well-known logarithmic divergence in terms of the capillary length, $w \sim \ln(L_c)$ [1]. This would mean, however, that the critical behavior of the interface is always of the mean-field type, a result that should have to be experimentally verified.

*Corresponding author

Email address: romero@fenix.ifisicacu.unam.mx

- [1] F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
- [2] J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977); D. Bedeaux and J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **82**, 972 (1985); J. D. Weeks and W. van Saarloos, *J. Phys. Chem.* **93**, 6969 (1989).
- [3] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
- [4] J. K. Percus, in *The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [5] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon, Oxford, 1982).
- [6] J. V. Sengers, J. M. J. van Leeuwen, and J. W. Schmidt, *Physica (Amsterdam)* **172A**, 20 (1991).
- [7] J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2160 (1984).
- [8] K. Binder, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983), Vol. 8, p. 1.
- [9] V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, *Physica (Amsterdam)* **184A**, 367 (1992); A. Robledo, C. Varea, and V. Romero-Rochín, *Physica (Amsterdam)* **177A**, 474 (1991).
- [10] R. A. Lovett, C. Y. Mou, and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **65**, 570 (1976).
- [11] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **65**, 2377 (1976).
- [12] J. Yvon, unpublished result, 1948.
- [13] D. G. Triezenberg and R. Zwanzig, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1183 (1972).
- [14] J. Meunier, *J. Phys. (Paris)* **48**, 1819 (1987).
- [15] W. Helfrich, *Z. Naturforsch. Teil A* **28**, 693 (1973).
- [16] V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, *Phys. Rev. A* **44**, 8417 (1991); *Phys. Rev. E* **48**, 1600 (1993).
- [17] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **59**, 6766 (1999); K. Rejmer and M. Napiorkowski, *Phys. Rev. E* **53**, 881 (1996); M. Napiorkowski and S. Dietrich, *Z. Phys. B* **97**, 511 (1995); A. Korocinski and M. Napiorkowski, *Mol. Phys.* **84**, 171 (1995).
- [18] E. M. Blokhuis and D. Bedeaux, *Mol. Phys.* **80**, 705 (1993); S. M. Oversteegen and E. M. Blokhuis, *J. Chem. Phys.* **112**, 2980 (2000).
- [19] A. O. Parry and C. J. Boulter, *J. Phys.* **6**, 7199 (1994).
- [20] A. Robledo and C. Varea, *J. Stat. Phys.* **89**, 273 (1997); *Mol. Phys.* **86**, 879 (1995).
- [21] J. Stecki, *J. Chem. Phys.* **109**, 5002 (1998).
- [22] V. Romero-Rochín and J. K. Percus, *Phys. Rev. E* **53**, 5130 (1996); V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, *Mol. Phys.* **80**, 821 (1993).
- [23] C. Fradin *et al.*, *Nature (London)* **403**, 871 (2000).
- [24] M. Robert, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 444 (1985).
- [25] D. J. Amit, *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena* (World Scientific Press, Singapore, 1993).
- [26] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (University Press, Oxford, 1992).
- [27] D. O'Connor and C. Stephens, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 506 (1994); *Proc. R. Soc. London A* **444**, 287 (1994); *Int. J. Mod. Phys. A* **9**, 2805 (1994).
- [28] R. Wunenburger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4100 (2000); R. A. Wilkinson *et al.*, *Phys. Rev. E* **57**, 436 (1998).



Comment on "Renormalization-Group Calculation of the Dependence on Gravity of the Surface Tension and Bending Rigidity of a Fluid Interface"

In a recent Letter [1] a renormalization-group (RG) calculation of the gravity dependence of properties of a liquid-vapor interface is presented whose central point is the use of the (bare) capillary-wave-like Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{cw}}[\xi] = \int d^{d-1}R \left[\frac{\gamma_0}{2} |\nabla \xi|^2 + \frac{a_0(g)}{2} \xi^2 + \frac{\lambda}{4!} \xi^4 \right] \quad (1)$$

to study the interface in the limit of vanishing gravitational acceleration g . Here $\xi(\vec{R})$ is the local height of the interface configuration $[\xi]$ at position \vec{R} relative to the plane $z = 0$. Recognizing that (1) is just the usual ϕ^4 Hamiltonian and that $a_0(g)$ vanishes as $g \rightarrow 0$, the authors followed the standard RG analysis for the critical Ising system, arrived at the fixed point Hamiltonian

$$\int d^{d-1}R \left[\frac{1}{2} |\nabla \xi|^2 + \frac{\lambda^*}{4!} \xi^4 \right], \quad (2)$$

and reached a remarkable conclusion: interfacial properties (in d dimensions) for $g = 0$ should be identical to those in a critical, $d - 1$ dimensional bulk Ising system.

In order for this analysis and its conclusions to be valid, the (renormalized) coupling constant λ must remain positive in this limit, i.e., $\lim_{g \rightarrow 0} \lambda(g) = \lambda^{(0)} > 0$. However, in the present interface case (in contrast to that of critical bulk systems), there are fundamental symmetry requirements that enforce $\lambda^{(0)} = 0$. We believe that the authors' introduction of a nontrivial $\lambda(g)$ is justifiable. But as we show in the sequel, their assumption of $\lambda^{(0)} > 0$ is untenable, so that their subsequent analysis is irrelevant and the conclusion unreliable.

Consider a simple liquid-vapor system in d dimensions, under the influence of a potential gz . Let $(x_i) = (R_\alpha, x_d \equiv z) \in \mathbb{R}^d$ be the coordinates of a point relative to a fixed frame with Euclidean unit vectors \vec{e}_i . In the absence of gravity, the system respects the Euclidean symmetries and hence is invariant under translations and rotations $x_i \rightarrow x'_i = \mathcal{R}_{ij} x_j - A_i$, where (\mathcal{R}_{ij}) is a rotation matrix. In the two-phase region (of the $g = 0$ system), these symmetries are broken spontaneously by the presence of an interface, so that nonlinear realizations of the Euclidean group are necessary. For $g \neq 0$, these symmetries are broken explicitly. Under a rotation, the system transforms into one with a rotated field: $g \vec{e}_d \rightarrow \mathcal{R}_{id} g \vec{e}_i$.

Let us write possible (bare) interface Hamiltonians as

$$\mathcal{H}^{(s)}[\xi] = \int d^{d-1}R \mathcal{L}^{(s)}(\xi, \partial \xi, \partial^2 \xi, \dots), \quad (3)$$

where $\partial \xi, \partial^2 \xi, \dots$ stand for first, second, and higher partial derivatives $\partial \xi / \partial R_\alpha$ etc. $\mathcal{H}^{(s)}[\xi]$ must be invariant under the transformations discussed above. We consider separately the consequences of this trivial observation.

(i) Translations along the z axis — This symmetry is realized by $\xi \rightarrow \xi' = \xi - A_d$. The invariance of $\mathcal{H}^{(0)}$ means that the energy cost of such a translation vanishes as $g \rightarrow 0$. Hence $\mathcal{L}^{(0)}$ cannot depend explicitly on ξ : we must have $\mathcal{L}^{(s)} \rightarrow \mathcal{L}^{(s)}(\partial \xi, \partial^2 \xi, \dots)$. This rules out terms such as $\lambda \xi^4$, as well as (2), in the limit $g \rightarrow 0$. Yet, $\lambda^{(0)} > 0$ is crucial for the approach in [1], the presence of an upper critical dimension of 5, and the fixed point (2).

(ii) Rotations about \vec{e}_d — As discussed in Ref [2], $\mathcal{H}^{(0)}$ must realize this symmetry in a nonlinear fashion. Specifically, if only first derivatives $\partial \xi$ are taken into account, then $\mathcal{H}^{(0)}$ is simply proportional to the surface area, i.e.,

$$\mathcal{L}^{(0)}(\partial \xi, 0, \dots) = \sigma \sqrt{\eta}, \quad (4)$$

where $\eta = 1 + (\partial_\alpha \xi)^2$ is the determinant of the induced metric. In fact, this "drumhead" model can be derived directly from appropriate bulk models of the ϕ^4 type in the low-temperature limit [3]. Corrections to it depending on derivatives of higher than first order can be derived in a systematic fashion [4,5]; the leading ones involve the trace of the curvature tensor and the curvature scalar.

Starting from a ϕ^4 model for the bulk, the parameters a_0 and λ could be computed by an appropriate generalization of the analysis of Refs. [3] and [4] to the case $g \neq 0$. That these parameters vanish for $g = 0$ has already been shown in these references.

In summary, the interface model of Ref [1], while valid for $g \neq 0$, violates fundamental symmetry requirements for $g = 0$. Thus its results cannot be applied to critical properties of interfaces in vanishing gravitational fields.

One of us (H.W.D.) is indebted to S. Dietrich for calling his attention to Ref. [1].

H. W. Diehl
Fachbereich Physik, Universität Essen
D-45117 Essen, Germany

R. K. P. Zia
Department of Physics
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, Virginia 24601

Received 24 April 2001; published 29 October 2001
DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.209601
PACS numbers: 68.03.Cd, 05.10.Cc, 05.70.Jk, 05.70.Np

- [1] J. G. Segovia-López and V. Romero-Rochín, Phys. Rev. Lett. 86, 2369 (2001)
- [2] D. J. Wallace and R. K. P. Zia, Phys. Rev. Lett. 43, 808 (1979).
- [3] H. W. Diehl, D. M. Kroll, and H. Wagner, Z. Phys. B 36, 329 (1980)
- [4] R. K. P. Zia, Nucl. Phys. B251 [FS13], 676 (1985)
- [5] S. C. Lin and M. J. Low, J. Phys. A 16, 347 (1983)





Segovia-López and Romero-Rochín Reply: The claim of the Comment by Diehl and Zia [1] is that the results presented in our Letter [2] are unreliable because our assumption that the “critical” behavior of the interface is Ising-like as gravity becomes small is untenable due to “fundamental symmetry requirements.” The essence of the Comment is the statement that in the *absence of gravity*, an interfacial Hamiltonian can have no terms proportional to $\zeta(\vec{R})$ (at any power) because of the symmetry requirements explained in (i) and (ii) of the Comment. Indeed, we agree that this should be the case provided the interface *exists* in the absence of gravity (or in the absence of any external field). However, this is not true for an actual liquid-vapor interface of a one component simple fluid: such an interface exists only if an external field is present, be it gravity, confining walls, or in the form of prescribed boundary conditions. That is, in the thermodynamic limit, the equilibrium state of a fluid in the absence of any external field is one with uniform density everywhere; any inhomogeneity increases the free energy of the system. This is a point that the authors of the Comment have missed. Thus, the symmetry arguments presented in the Comment may apply to interfaces that exist in the absence of external fields, such as biological membranes or amphiphilic interfaces, but they are irrelevant to a fluid system at $g = 0$. Incidentally, a uniform system does satisfy the symmetry requirements expressed in the Comment, but this is certainly not the point of Diehl and Zia [1]. We have made clear in the Letter [2] that our results are valid only asymptotically and we stress here that it should also be clear that the thermodynamic state of a fluid at $g = 0$ is not an analytic continuation of the state obtained in the limit $g \rightarrow 0^+$. One should also be careful in noticing that our interfacial Hamiltonian is *not* a prescribed phenomenological model but, rather, that it follows from a class of density fluctuations of the whole fluid [see Eq. (2) of our Letter [2]], including both the interface and the bulk of the fluid. That is, there is no *a fortiori* reason that such a Hamiltonian still represents a true interface in a limit where the fluid does not take on such a state.

With this we do not want to imply that we have fully justified the proposal that the critical properties of the interface are Ising-like in the *asymptotic* regime $g \rightarrow 0^+$. As a matter of fact, in our Letter we have clearly indicated that this assumption is only plausible but that, in fact, it may not be the case. That is, it may be true that the “uni-

versality class” of the critical phenomenon of the interface is different from the one corresponding to the Ising fixed point. What does remain true is that we have clearly shown that in the limit considered a nontrivial bona fide critical phenomenon is at hand, and we have also shown how to connect the results of whatever model for the critical state is used, with measurable properties of the fluid and the external field; see Eqs. (7)–(9) and (13) of our Letter [2]. In this regard we point out that the models of Refs. [3–5] of the Comment (i.e., the drumhead model) are irrelevant to the point the authors of the Comment make. That is, those models are mean-field-like and the width of their predicted interfaces is well known to be independent of any external field. That is, those models, as well as the mean-field models of Refs. [16–18] of our Letter, cannot show that the width of the interface grows as gravity is made to vanish, neither that a critical-like behavior is obtained in such a limit. The predictions of all those mean-field models are at odds with what is known and expected as shown, for instance, by the classical capillary wave model of Buff, Lovett, and Stillinger (Ref. [1] of our Letter). Our results are along the lines of that work and some of our predictions are in agreement both with simulations and experiments (Refs. [21] and [23] of our Letter).

To summarize, although we certainly agree that we have not justified the proposal that the critical behavior of the interface as gravity vanishes is Ising-like, we do not agree that the objection of the Comment rules out such a possibility. The elucidation of this point deserves further investigation within density functional theory explicitly taking into account the role of the external field and the limit when this field vanishes.

José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochín
 Instituto de Física
 Universidad Nacional Autónoma de México
 Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F. Mexico

Received 24 August 2001; published 29 October 2001
 DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.209602
 PACS numbers: 68.03.Cd, 05.10.Cc, 05.70.Jk, 05.70.Np

- [1] H. W. Diehl and R. K. P. Zia, preceding Comment, Phys. Rev. Lett. **87**, 209601 (2001).
 [2] J. Segovia-López and V. Romero-Rochín, Phys. Rev. Lett. **86**, 2369 (2001).



1950 FEB 15
MEMPHIS TN 38101

Bibliografía

- [1] V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, *Mol. Phys.* 80, 821 (1993).
- [2] V. Romero-Rochín and J. K. Percus, *Phys. Rev. E* 53, 5130 (1996).
- [3] F. P. Buff, R. A. Lovett and F. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* 15, 621 (1965).
- [4] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* 65, 2377 (1976).
- [5] J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* 52, 2160, (1984).
- [6] J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* 67, 3106 (1977); D. Bedeaux and J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* 82, 972 (1985); J. D. Weeks and W. van Saarloos, *J. Phys. Chem.* 93, 6969 (1989).
- [7] V. Romero-Rochín, C. Varea and A. Robledo, *Physica (Amsterdam)* 184A, 367 (1992); A. Robledo, C. Varea and V. Romero-Rochín, *Physica (Amsterdam)* 177A, 474 (1991).
- [8] D. J. Amit, *Field, Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena* (World Scientific Press, Singapore, 1993).
- [9] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (University Press, Oxford, 1992).
- [10] D. O'Connor and C. Stephens, *Phys. Rev. Lett.* 72, 506 (1994); *Proc. R. Soc. London A* 444, 287 (1994); *Int. J. Mod. Phys. A* 9, 2805 (1994).
- [11] R. A. Lovett, C. Y. Mou, and F.P. Buff, *J. Chem. Phys.* 65, 570, (1976)
- [12] M. Robert, *Phys. Rev. Lett.* 54, 444 (1985).
- [13] J. Stecki, *J. Chem. Phys.* 109, 5002 (1998).
- [14] C. Fradin et al., *Nature (London)* 403, 871 (2000).
- [15] J. D. van der Waals, *Verh. K. Ned. Akad. Wet. Afd. Natuurk. Reeks 1*, 8 (1893); *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 13, 657 (1894); an English translation can be found in J. S. Rowlinson, *J. Stat. Phys.* 20, 197 (1979).

- [16] W. Helfrich, *Z. Naturforsch. Teil A* 28, 693 (1973)
- [17] V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, *Phys. Rev. A* 44, 8417 (1991); *Phys. Rev. E* 48, 1600 (1993).
- [18] J. K. Percus *J. Math. Phys.* 37, 1259 (1996).
- [19] A. Korocinski and M. Napiorkowski, *Mol. Phys.* 84, 171 (1995); M. Napiorkowski and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* 47, 1836 (1993); S. Dietrich and M. Napiorkowski, *Physica A* 177, 437 (1991).
- [20] E. M. Blokhuis and D. Bedeaux, *Physica A* 184, 42 (1992); E. M. Blokhuis and D. Bedeaux, *Mol. Phys.* 80, 705 (1993); A. E. van Giessen, E. M. Blokhuis and D. J. Bukman, *J. Chem. Phys.* 108, 1148 (1998).
- [21] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* 59, 6766 (1999); K. Rejmer and M. Napiorkowski, *Phys. Rev. E* 53, 881 (1996); M. Napiorkowski and S. Dietrich, *Z. Phys. B* 97, 511 (1995).
- [22] M. P. A. Fisher and M. Wortis, *Phys. Rev. B* 29, 6252 (1984).
- [23] Mermin N. D., 1965, *Phys. Rev.*, 137, A1441.
- [24] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). *Phys. Rev.* 136: B864-B871.
- [25] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Clarendon, Oxford, 1989).
- [26] Hansen, J. P., and McDonald. R., 1976, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press).
- [27] R. Evans, *adv. Phys.* 28, 143 (1979).
- [28] A. Robledo and, C. Varea, *Physica A* 231, 178 (1996).
- [29] D. G. Triezenberg and R. Zwanzig. *Phys. Rev. Lett.* 28, 1183 (1972).
- [30] Riccardo Capovilla and, Jemal Guven, resultado sin publicar, 1997.
- [31] Rowlinson, J. S., and Widom, B., 1982, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford; Clarenddon).
- [32] J. K. Percus, *Chem. Physics Lett.* 123, 311 (1986).
- [33] C. Varea and A. Robledo, *Physica A* 233, 132 (1996).

- [34] J.K. Percus, in *The Liquid State of Matter; Fluids, Simple and Complex*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [35] J. V. Sengers, J. M. J. van Leeuwen, and J. W. Schmidt, *Physica (Amsterdam)* 172A, 20 (1991).
- [36] K. Binder, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983), Vol. 8, p. 1.
- [37] J. Yvon, resultado sin publicar, 1948.
- [38] J. Meunier, *J. Phys. (Paris)* 48, 1819 (1987).
- [39] A. O. Parry and C. J. Boulter, *J. Phys.* 6, 7199 (1994)
- [40] Kerson Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, 1987),
- [41] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, 97, 660 (1955); R. P. Feynman, *Statistical Mechanics*, Benjamin, Reading (1972); R. P. Feynman, *Surely you're joking, Mr. Feynman!*, Norton, New York.
- [42] L. P. Kadanoff *Physics (Long Island City, NY)* 2, 263 (1966); "Scaling, Universality and Operator Algebras", in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, London), Vol. 5a, 1 (1976); L. P. Kadanoff et al., *Rev. Mod. Phys.* 39, 395 (1967); L. P. Kadanoff, and F. J. Wegner, *Phys. Rev. B* 4, 3989 (1971).
- [43] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 43, 3892 (1965); *J. Chem. Phys.* 43, 3898 (1965); B. Widom, and O. K. Rice *J. Chem. Phys.* 23, 1250 (1955).
- [44] M. E. Fisher, *Physica (Amsterdam)* (1959); *Physica (Amsterdam)* 28, 172 (1962); *J. Math Phys.* 5, 944 (1964); "The Nature of Critical Points", in *Lectures in Theoretical Physics*, Vol. VIIC (University of Colorado Press, Boulder) 1, (1965); *Rev. Mod. Phys.* 46, 597 (1974); M. Fisher, and A. Aharony, *Phys. Rev. Lett* 30, 559 (1973); M. E. Fisher and, R. J. Burford, *Phys. Rev.* 156, 583 (1967); M. E. Fisher, and D. S. Gaunt, *Phys Rev.* 133, A224 (1964).
- [45] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* 4, 3174 (1971); *Phys. Rev. B* 4, 3184 (1971); *Phys. Rev. Lett.* 28, 548 (1972); *Rev. Mod. Phys.* 47, 773 (1975); *Rev. Mod. Phys.* 55, 583 (1983).
- [46] L. Onsager, *Phys. Rev.* 62, 117 (1944).
- [47] A. Robledo and C. Varea. *Mol. Phys.* 86, 879 (1995).

- [48] C. Varea and A. Robledo, *Mol. Phys.* 85, 477 (1995); C. Varea and A. Robledo, *Physica A* 220, 33 (1995).
- [49] H. W. Diehl and R. K. P. Zia *Phys. Rev. Lett.* 87, 209601-1 (2001).
- [50] José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochín, *Phys. Rev. Lett.* 87, 209602-1 (2001).
- [51] D. J. Wallace and R. K. P. Zia, *Phys. Rev. Lett.* 43, 808 (1979); R. K. P. Zia, *Nucl. Phys. B* 251 [FS13], 676 (1985).
- [52] H. W. Diehl, D. M. Kroll, and H. Wagner, *Z. Phys. B* 36, 329 (1980)
- [53] *Statistical Mechanics of Membranes and surfaces*, Proceeding of 1989 Jerusalem Winter School, edited by D. R. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg (Wold Scientific, Singapore, 1990).
- [54] *Fluctuating Geometries in Statistical Mechanics and Field Theory*, Les Houches, Session LXII, 1994, edited by F. David and Zinn-Justin (Elsevier Science B. V. 1996).
- [55] Wunenburger et al., *Phys. Rev. Lett.* 84, 4100 (2000); R. A. Wilkinson et al., *Phys. Rev. E* 57, 436, (1998).
- [56] R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.* 17, 333 (1949); J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* 17, 338 (1949); F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* 19, 1591 (1951); T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* 56, 529, (1952).
- [57] F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* 23, 419 (1955).
- [58] J. W. Gibbs, *Collected Woks*, 2 vols. (Dover, New York, 1961).
- [59] J. G. Segovia-López and V. Romero-Rochín, *Phys. Rev. Lett.* 86, 2369 (2001).
- [60] B. Widom, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, ed. by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, *Les Houches Lectures, Session LI* (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [61] D. Jasnow, *Rep. Progr. Phys.* 47, 1059 (1984).
- [62] D. A. Huse, W. van Saarloos, and J. D. Weeks, *Phys. Rev. B* 32, 233, (1985)
- [63] M. Levy and J. P. Perdew(1985b). The constrained search formulation of density functional theory. In *Density Functional Methods in Physics*. (eds. R. M. Dreizler and J. da Providencia). New York : Plenum, pp. 11-30.