

00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

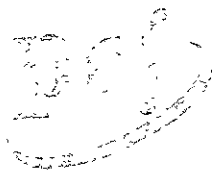
3

FLUCTUACIONES DE LA DENSIDAD EN INTERCARAS DE FLUIDOS SIMPLES EN PRESENCIA DE PAREDES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA) PRESENTA

FIS. CONSUELO GARCIA ALCANTARA

ASESORES: DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO DRA. CARMEN VAREA GILABERT



propiedad de la biblioteca de la UNAM

MEXICO, D. F. 2001

pcf



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.

## Resumen

Calculamos las fluctuaciones en la densidad en las intercaras de un fluido con una pared (sistema semi-infinito), en un capilar y con una pared esférica. Los cálculos fueron efectuados alrededor de las transiciones de mojado, premojado y condensación capilar. Usamos una funcional de la densidad con gradiente cuadrado donde introducimos dos modelos de la densidad de energía libre homogénea: modelo de doble y triple parábola. En el fluido con una pared obtuvimos las fluctuaciones de la fase de capa gruesa en premojado y en un capilar con paredes opuestas, para una fase que existe por arriba de la transición de mojado del sistema semi-infinito. Para un capilar de paredes idénticas calculamos las fluctuaciones de las fases que coexisten por arriba y debajo de la transición de mojado del sistema semi-infinito en la condensación capilar. Con el modelo de doble parábola encontramos fluctuaciones debido al desplazamiento del perfil y fluctuaciones asociadas a la presencia de las paredes, en las intercaras planas. En la intercara esférica obtuvimos un solo estado localizado. Con la energía de triple parábola identificamos además una fluctuación en el ancho del perfil en un fluido con una pared y confinado en un capilar de paredes opuestas. En las intercaras planas, calculamos las correlaciones entre las fluctuaciones a través del factor de estructura para el fluido con una pared y el fluido en el capilar, en las paredes y lejos de éstas. En la mayoría de los casos el factor de estructura obedece un comportamiento Ornstein-Zernike.

# Índice General

Introducción . . . . .	iv
<b>1 Transiciones de fase en fluidos en presencia de paredes</b>	<b>1</b>
Intercaras planas . . . . .	1
Mojado y premojado . . . . .	1
Análisis mecánico . . . . .	2
Termodinámica de las transiciones superficiales . . . . .	3
Fluido en presencia de una pared . . . . .	6
Fluidos confinados en equilibrio . . . . .	9
Paredes idénticas y opuestas . . . . .	9
Intercara esférica . . . . .	14
Mojado en intercaras curvadas . . . . .	14
Películas de mojado en un sustrato esférico . . . . .	14
Termodinámica de las transiciones delgada-gruesa . . . . .	15
<b>2 Fluctuaciones en la densidad y funciones de correlación</b>	<b>18</b>
Función de correlación para un fluido . . . . .	18
Fluctuaciones en la densidad, compresibilidad isotérmica y punto crítico . . . . .	19
Aproximación Ornstein-Zernike y el factor de estructura . . . . .	21
Fluctuaciones gaussianas . . . . .	22
Función de correlación en fluidos inhomogéneos . . . . .	25
Fluctuaciones y eigenvalores . . . . .	25
Correlaciones en intercaras planas . . . . .	28
Correlaciones en la cercanía de la transición de mojado . . . . .	30
<b>3 Cálculo de fluctuaciones y correlaciones</b>	<b>32</b>
Funcional de la densidad . . . . .	32
Estabilidad del perfil de equilibrio . . . . .	33
Energía libre de doble parábola (Modelo DP) . . . . .	35
Perfil de equilibrio . . . . .	36
Fluctuaciones y correlaciones . . . . .	36
Factor de estructura . . . . .	37
Energía libre de triple parábola (Modelo TP) . . . . .	39
Perfil de equilibrio . . . . .	39
Fluctuaciones y correlaciones . . . . .	40
Factor de estructura . . . . .	41
<b>4 Fluctuaciones de la densidad en un sistema semi-infinito</b>	<b>44</b>
Modelo DP . . . . .	44
Perfil de equilibrio . . . . .	44
Coexistencia de fases y premojado . . . . .	45
Estabilidad y fluctuaciones . . . . .	46
Factor de estructura y correlaciones . . . . .	49
Potencial efectivo $\Omega_r(l)$ . . . . .	49
Coeficiente de rigidez . . . . .	51
Modelo TP . . . . .	53
Perfil de equilibrio . . . . .	53
Fluctuaciones . . . . .	54
Factor de estructura y correlaciones . . . . .	55

<b>5</b>	<b>Fluctuaciones en fluidos confinados por paredes opuestas</b>	<b>58</b>
	Modelo DP . . . . .	58
	Perfil de equilibrio y fluctuaciones . . . . .	58
	Factor de estructura . . . . .	59
	Modelo TP . . . . .	62
	Perfil de equilibrio . . . . .	62
	Fluctuaciones . . . . .	62
	Correlaciones . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Fluctuaciones en fluidos confinados por paredes idénticas</b>	<b>66</b>
	Condensación capilar y premojado desplazado . . . . .	66
	Punto triple . . . . .	70
	Factor de estructura . . . . .	70
	Potencial efectivo $\Omega_\tau(l_1, l_2)$ . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Fluctuaciones de la densidad en una intercara esférica</b>	<b>77</b>
	Funcional de la densidad . . . . .	77
	Perfil de equilibrio . . . . .	77
	Transición delgada-gruesa . . . . .	78
	Potencial efectivo $\Omega_\tau(l)$ . . . . .	79
	Límite $R \rightarrow \infty$ (esfera $\rightarrow$ plano) . . . . .	81
	Fluctuaciones . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>88</b>
	<b>Apéndices</b>	
	A. Termodinámica y mecánica estadística de intercaras . . . . .	90
	Intercara plana . . . . .	90
	Transición de fase en la superficie . . . . .	91
	Fluido confinado . . . . .	92
	Intercara esférica . . . . .	93
	Límite planar . . . . .	98
	B. Equivalencia entre el modelo en malla y el modelo continuo . . . . .	99
	C. Hamiltonianos efectivos y ondas capilares . . . . .	102
	Fluctuaciones de ondas capilares . . . . .	102
	D. Fluctuaciones en el sistema infinito . . . . .	104
	<b>Bibliografía</b>	<b>107</b>

## Introducción

Para sistemas en bulto, en la cercanía de un punto crítico, las fluctuaciones de la densidad tienen una gran importancia, por lo que no pueden ser despreciadas. El comportamiento de estas fluctuaciones y sus correlaciones es entendido a través de teorías clásicas como la de Ornstein-Zernike (OZ) [1], entre otras. Además, las fluctuaciones pueden ser tratadas como variables aleatorias independientes y entonces hablamos de fluctuaciones gaussianas [2], donde de igual forma podemos encontrar sus correlaciones.

En sistemas inhomogéneos, como el caso de un fluido en coexistencia líquido-vapor, o un fluido en presencia de una o dos paredes las fluctuaciones en la densidad en sus intercaras (líquido-vapor, pared-fluido) pueden ser estudiadas a través de teorías en campo medio. Al respecto, existen varios estudios de las propiedades en la intercara líquido-vapor en un fluido no confinado [3] donde se encuentran fluctuaciones de ondas capilares, fluctuaciones de desplazamiento rígido y fluctuaciones en el ancho del perfil de equilibrio. Aquí el bulto y la intercara definen el comportamiento de las fluctuaciones. En cambio, cuando los fluidos son confinados los fenómenos de superficie como el mojado, premojado o condensación capilar tienen un efecto sobre dichas fluctuaciones. Lo que pasa es que además de los puntos críticos de bulto, encontramos puntos críticos de superficie (punto crítico de mojado, premojado y condensación capilar) y por lo tanto existe una variedad en las características de las fluctuaciones.

En particular podemos estudiar fluctuaciones pequeñas del perfil de densidad con funcionales de la densidad introduciendo la aproximación gradiente cuadrado [3]. El problema mecánico-estadístico del cálculo de fluctuaciones se reduce entonces a un problema de eigenvalores. Es decir, obtenemos el espectro de energía, donde los eigenvalores corresponden a las eigenfunciones que satisfacen la ec. de Schrödinger, con un potencial definido con una forma explícita de la parte homogénea de la energía libre.

En este trabajo calcularemos la propiedades de los fluidos simples en presencia de paredes planas y esféricas. Encontraremos sus diagramas de fase y la estabilidad de sus estructuras de equilibrio. En el caso de las intercaras planas en el fluido con una y dos paredes calcularemos las correlaciones entre las fluctuaciones (con el factor de estructura) y compararemos con la aproximación OZ.

Nuestra investigación ha sido motivada por el hecho de tener éxito al usar funcionales de la densidad en campo medio para reproducir las propiedades de fluidos simples confinados, como los perfiles de equilibrio, los diagramas de fase y en particular las fluctuaciones de la densidad, cuyo cálculo es importante para entender el mecanismo de las transiciones de fase (véase [4] donde se calculan las fluctuaciones en una intercara libre con una funcional de la densidad con aproximación de gradiente cuadrado para intercaras planas, cilíndricas y esféricas y [5] donde se calculan las fluctuaciones de la densidad en intercaras de fluidos confinados por paredes idénticas y opuestas usando una malla de Ising).

Las propiedades de estos sistemas han sido reproducidas satisfactoriamente; sin embargo han surgido problemas por resolver a raíz de simulaciones numéricas con el modelo de Ising en la transición de mojado completo [6] que no concuerdan con los cálculos producidos por teorías de hamiltonianos efectivos que incluyen fluctuaciones interfaciales de longitud de onda grande (ver [6] y referencias ahí). Otro problema tiene que ver con estudios de campo medio de la función de correlación en mojado por Parry y Boulter [7] que muestran características intrigantes para las posiciones de las partículas en la cercanía de la pared, que no puede ser entendidas a través de tales hamiltonianos efectivos. Varea y Robledo [5] han avanzado en la solución de este problema, específicamente en la discusión del comportamiento OZ del factor de estructura.

Nuestro trabajo esta basado en cálculos similares a los que se hacen en [5] y el problema por resolver es el mismo: encontrar la naturaleza del comportamiento de las correlaciones de las fluctuaciones de la densidad en las intercaras planas de fluidos confinados. La diferencia es que trabajaremos en el espacio continuo y estudiaremos también la intercara esférica como en [4].

De esta manera, la tesis se divide en siete capítulos, de los cuales el primero de ellos comprende una revisión de los conceptos de transiciones superficiales de mojado, premojado y condensación capilar en el caso de intercaras planas y la formación de películas de mojado en las intercaras esféricas. En las intercaras planas, se usa el lenguaje magnético y su equivalente en un gas en malla para describir el sistema semi-infinito y el sistema confinado por dos paredes.

En el segundo capítulo introducimos la naturaleza de las fluctuaciones en la densidad y sus correlaciones. Damos énfasis a las fluctuaciones gaussianas e incorporamos la teoría Ornstein-Zernike (OZ) como vía para comparar nuestros cálculos. También se trata el cálculo de pequeñas fluctuaciones a través de la matriz de estabilidad y con una funcional de la densidad en campo medio con aproximación de gradiente cuadrado.

En el capítulo 3 desarrollamos la metodología del cálculo de las fluctuaciones del perfil de equilibrio con una funcional de la densidad con aproximación gradiente cuadrado usando dos modelos de la densidad de energía libre homogénea, de doble parábola (modelo DP) y triple parábola (modelo TP). Las fluctuaciones son obtenidas reduciendo el problema de mecánica estadística a un problema de eigenvalores. El factor de estructura es calculado siguiendo un método matemático del cual obtenemos la función de Green.

En los capítulos 4, 5 y 6 presentamos los resultados para intercaras planas en los casos de un fluido en presencia de una pared y en dos paredes cuando los campos de superficie son opuestos e idénticos.

En suma, en el capítulo 7 mostramos un cálculo sencillo de las fluctuaciones de la densidad en una intercara esférica a sabiendas de que la transición de mojado es suprimida en este caso por una transición similar a la de premojado.

En los apéndices tratamos la termodinámica de las intercaras planas y esféricas, además desarrollamos la analogía del sistema continuo y el discreto para identificar el significado de los parámetros involucrados en el modelo usado para este trabajo. También hablamos del modelo de ondas capilares y presentamos un cálculo anexo de las fluctuaciones de la densidad de un fluido no confinado (intercara libre).

# Capítulo 1

## Transiciones de fase en fluidos en presencia de paredes

### Intercaras planas

En esta sección hablaremos de las propiedades de los sistemas inhomogéneos con intercaras planas. Estudiaremos las transiciones de superficie como el mojado y premojado, en un fluido en presencia de una pared, y la condensación capilar, el premojado y el mojado desplazado en un fluido en presencia de dos paredes.

### Mojado y premojado

En la mayoría de los sistemas físicos despreciamos los efectos en las fronteras o superficies. Sin embargo, cuando tomamos en cuenta las interacciones del sistema con las paredes que lo limitan nos enfrentamos a fenómenos diversos. Por ejemplo, cuando estudiamos las transiciones superficiales, definidas como aquéllas que no ocurren en el bulto sino en las intercaras, observamos una transición superficial denominada transición de mojado [8]. Éste fenómeno ha tenido importancia tecnológica en la recuperación del petróleo, en el desarrollo de mecanismos superconductores y también en las soluciones de tensoactivos que bajo condiciones adecuadas actúan como agentes dispersores, humectantes, detergentes, lubricantes, etc. [8].

La transición de mojado se manifiesta en varios sistemas, por ejemplo, en la mezcla de dos líquidos en coexistencia con su vapor o en la coexistencia líquido-vapor en presencia de una pared sólida (ver fig. 1.1). En el segundo caso, sucede que, cuando la superficie sólida es expuesta al medio ambiente de la coexistencia líquido-vapor y las moléculas del líquido interactúan fuertemente con la superficie, el líquido formará una película en la pared sólida y decimos que la superficie es mojada cuando la capa adsorbida tiene un grosor macroscópico.

Es decir, en el mojado se involucran las interacciones entre la fase de bulto y las superficies y éste se origina por la afinidad preferente de una fase por una superficie. Como la intensidad de las interacciones es importante, si las interacciones de las moléculas del líquido, entre sí, son más fuertes que la interacción con la pared, el líquido no mojará la superficie. La transición de mojado es sensible a los detalles de las interacciones atómicas como una consecuencia directa del valor grande de la longitud de correlación (en la cercanía de la transición). Además debemos de tomar en cuenta la dimensionalidad, las propiedades del sustrato, el alcance de las fuerzas, el número y naturaleza de las fases que coexisten, entre otras características.

Entonces si nos aproximamos a la coexistencia líquido-vapor en presencia de una pared la cual microscópicamente prefiere ser mojada por el líquido existe una capa de éste en la pared. Esta capa se extiende una distancia  $l(T, \mu)$  en la fase de vapor, terminando en una intercara líquido-vapor cuyo ancho es comparable con la longitud de correlación  $\xi(T, \mu)$  (ver fig. 1.2). Se ha observado que al aumentar la temperatura, el sistema pasa de un estado en el que la capa adsorbida es microscópica a otro en el que la capa es macroscópica. La temperatura de mojado  $T_M$ , es la temperatura de transición entre un estado y otro.

La temperatura de mojado ocurre cerca y por abajo de la temperatura crítica  $T_c$  de la coexistencia. Esta transición de mojado parcial a mojado completo originalmente estudiada por



Cahn [9], ha sido verificada por Ebner y Saam [10] y en muchos experimentos posteriores [11].

Otra transición superficial de importancia es aquella que ocurre fuera de la coexistencia de fases (la curva de esta transición es tangente a la curva de coexistencia). En este caso el grosor de la película cambia discontinuamente a una cierta temperatura (veremos más adelante que se trata de una transición de primer orden). La transición se manifiesta entre una película delgada y una gruesa y se le conoce como premojado [12, 13]. El premojado ha sido observado en un intervalo de temperaturas en varios experimentos [14].

### Análisis mecánico

De acuerdo con Young [15] el mojado de superficies sólidas por un líquido es descrito a través del ángulo de contacto de una gota de líquido en un sustrato. El ángulo de contacto es relacionado a las tensiones de cada intercara (figura 1.1). Es decir, el equilibrio mecánico de las componentes horizontales de las fuerzas produce

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta, \quad (1.1)$$

donde  $\gamma_{sv}$  es la tensión superficial sólido-vapor,  $\gamma_{sl}$  es la correspondiente a la intercara sólido-líquido y  $\gamma_{lv}$  es la tensión superficial líquido-vapor.

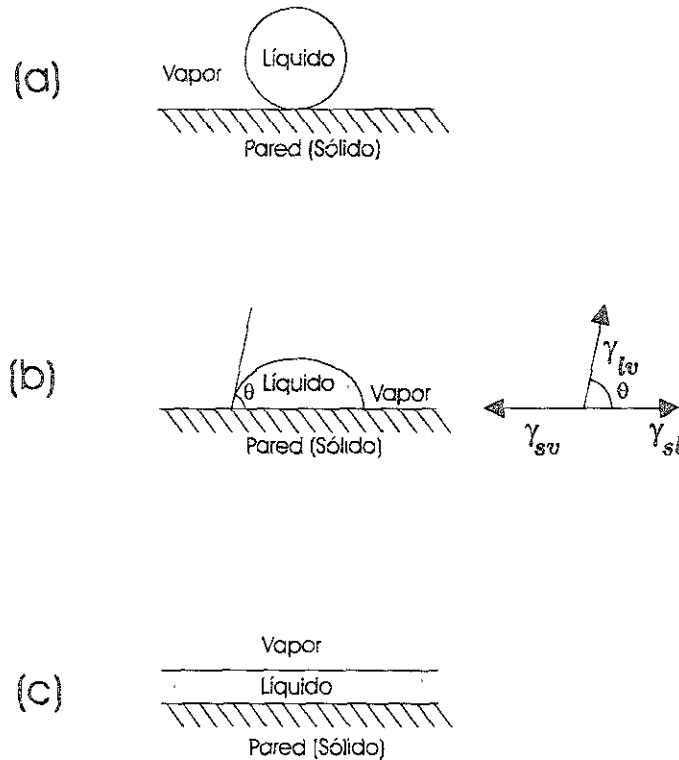


Figura 1.1: Mojado de una pared por la fase de líquido en la intercara vapor-pared. (a) Secado (b) Mojado parcial (c) Mojado completo.

El ángulo de contacto puede variar entre  $\theta = \pi$  y  $\theta = 0$ . En el segundo caso, el líquido completamente moja el sustrato. El mojado completo corresponde a una película con un grosor mucho más grande que las longitudes microscópicas. Un ángulo de mojado finito  $\theta > 0$  es

asociado a una situación de mojado parcial o mojado incompleto. Para  $\theta = \pi$  ocurre el secado (ver figura 1.1).

Entonces las energías libres interfaciales asociadas a cada intercara,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  y  $\gamma_{lv}$  satisfacen la desigualdad del triángulo

$$\gamma_{sv} < \gamma_{sl} + \gamma_{lv}, \quad (1.2)$$

con sus respectivas permutaciones cíclicas. En este caso ocurre el mojado parcial.

De otra forma cuando

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}, \quad (1.3)$$

nos encontramos fuera del equilibrio ya que el sistema puede tener una energía libre interfacial más baja mediante la interposición de una capa de mojado de la fase líquida entre la pared y el vapor. Es decir, la intercara pared-vapor es mojada por la fase líquida y entonces hablamos del mojado completo, cuando la energía libre interfacial satisface la ecuación:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}, \quad (1.4)$$

que es la relación de Antonov.

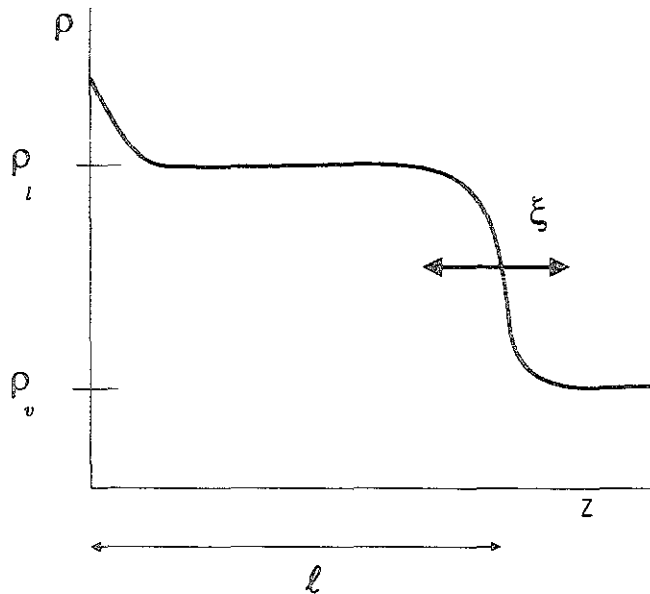


Figura 1.2: Perfil de densidad en presencia de una pared en la cercanía de la coexistencia líquido-vapor. La densidad comienza con un valor grande  $\rho_i$  y cae a un valor más pequeño  $\rho_v$  a una distancia  $l$  de la pared.

### Termodinámica de las transiciones superficiales

En la coexistencia líquido-vapor, describimos la transición de mojado y premojado con la diferencia de potenciales químicos  $\Delta\mu = \mu_{coex} - \mu$ ;  $\mu_{coex}$  es el potencial químico donde

coexisten las fases fluidas. Suponemos que las interacciones sustrato-fluido son tal que el sustrato atrae al fluido y una capa  $l$  de fluido es formada en el sustrato. En uno de los casos, sucede que al aproximarnos a la coexistencia ( $\Delta\mu \rightarrow 0$ ) por debajo de la temperatura  $T_M$ ,  $l$  cambia discontinuamente de un valor finito microscópico a un valor infinito (macroscópico) y entonces ocurre una transición de mojado de primer orden.

De acuerdo con la fig. 1.3 observamos que a una cierta temperatura  $T_M$ , por debajo de la temperatura crítica de bulto, existe una transición de una capa finita de mojado correspondiente al mojado parcial a una capa infinita asociada al mojado completo y observamos la curva de transición de primer orden que describe el premojado.

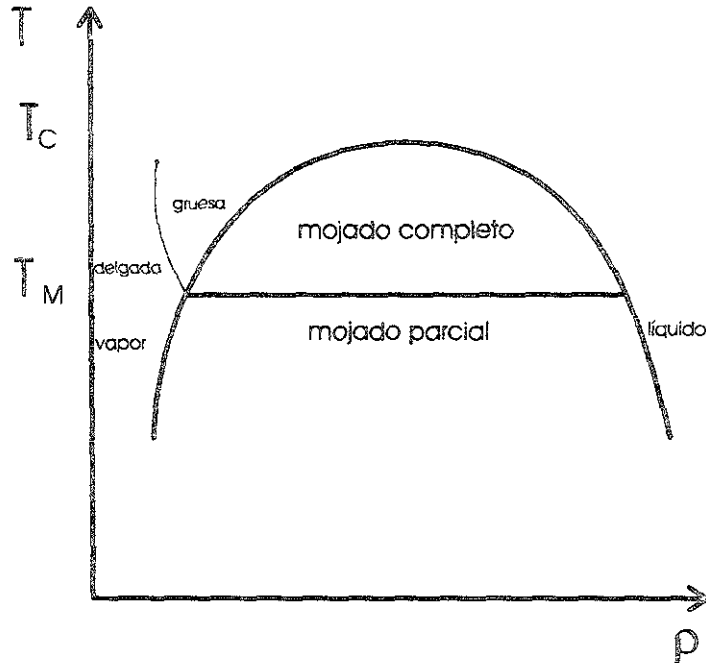


Figura 1.3: Diagrama de fases superficial entre la pared y la coexistencia líquido-vapor en el plano  $T, \rho$ . El mojado completo ocurre solamente cuando ambas fases fluidas son estables y se encuentran en la cercanía del punto crítico. La transición de primer orden se extiende en la región de una sola fase (premojado) y termina en un punto crítico superficial.

En otro caso, cuando el grosor de la película diverge de una manera continua hablamos de una transición continua, es decir de mojado crítico. Entonces por arriba de la temperatura de mojado  $l$  diverge conforme  $\Delta\mu \rightarrow 0$  y fuera de la coexistencia ( $\Delta\mu \neq 0$ ), la transición de premojado es suprimida. Tanto la transición continua como la de primer orden son entendidas en los diagramas de fase en el espacio de campos  $(\Delta\mu, T)$  representados en las figuras 1.4 y 1.5, respectivamente que describiremos a continuación.

Para esto, queremos aclarar que el grosor de la película de mojado es definida como

$$l \propto (T_M - T)^{-\beta_s}, \quad (1.5)$$

donde  $\beta_s$  es el exponente del parámetro de orden superficial.  $l$  está relacionada con la adsorción  $\Gamma$  (apéndice A) la cual está dada por

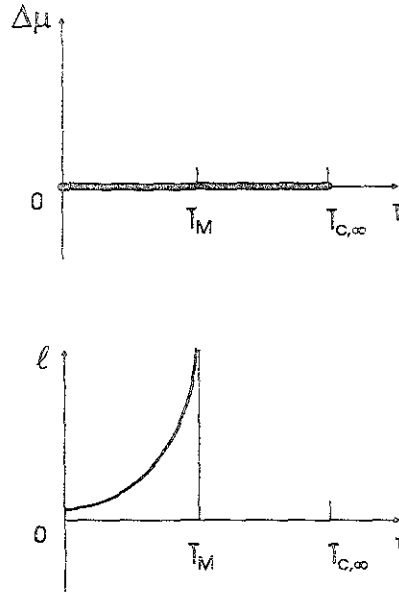


Figura 1.4:  $l$  crece continuamente hasta  $\infty$  conforme  $T \rightarrow T_M^-$ , en  $\Delta\mu = 0$ . La transición de mojado es continua.

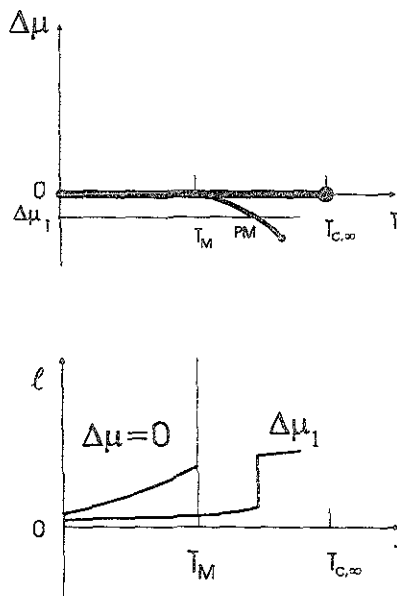


Figura 1.5:  $l$  brinca en  $T_M$  y  $\Delta\mu = 0$  de un valor finito a uno infinito. La transición de mojado es de primer orden. Por continuidad, existe una línea de transiciones en la superficie de primer orden de una película delgada a una gruesa extendiéndose desde  $T_M$  en la fase de vapor terminando en un punto crítico superficial.

$$\Gamma = -\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu} = \int dz (\rho(z) - \rho_b). \quad (1.6)$$

$\Omega_s$  es el gran potencial de exceso por unidad de área  $A$  (igual a la tensión  $\gamma$ ) y  $\rho_b$  es la densidad de bulo definida en el límite  $z \rightarrow \infty$  lejos de la pared.

Hemos aclarado que la transición de mojado es continua o de primer orden. En el primer caso (fig. 1.4) la densidad  $l$  crece continuamente a infinito conforme  $T \rightarrow T_M^-$  en  $\Delta\mu = 0$ . La transición de mojado es continua. En otro caso (fig. 1.5) la capa brinca en  $T_M$  y  $\Delta\mu = 0$  de un valor finito a un valor infinito. La transición de mojado es de primer orden. Por continuidad debe existir una línea de transiciones superficiales de primer orden de una película delgada a una gruesa extendiéndose desde  $T_M$  terminando en un punto de superficie crítico. Esta curva es la de premojado.

## Fluido en presencia de una pared

Sabemos que el uso del lenguaje magnético en la descripción del comportamiento de un fluido en presencia de una pared (sistema semi-infinito) se deriva de la equivalencia entre el modelo de Ising y el gas en malla donde el potencial químico  $\Delta\mu$ , en lenguaje magnético se traduce en términos del campo  $h$ . En tal caso la preferencia de la pared por una fase fluida es descrita mediante un campo local  $h_1$ .

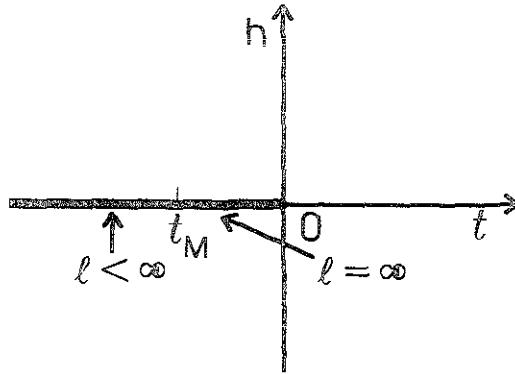
En referencia a lo anterior existen varios modelos de sistemas magnéticos en presencia de una pared, en particular el modelo de Ising (espacio discreto) y funcionales de Landau (espacio continuo) [8], donde se encuentran transiciones de mojado continuas y de primer orden. Aquí, el sistema se adapta a un estado en el cual la superficie es cubierta de una capa de grosor infinito de la fase que ésta prefiera separada por una intercara de la fase de bulo.

Por ejemplo, dentro de las teorías de campo medio de Landau y van der Waals se genera el diagrama de la fig. 1.6 (b). Aquí,  $H = hk_\beta T$  y  $H_1 = h_1 k_\beta T$ , representan los campos de bulo y de superficie respectivamente. La transición de mojado es conectada mediante una línea de transiciones de primer orden de premojado a un punto crítico de premojado que es distinto del punto crítico de bulo.

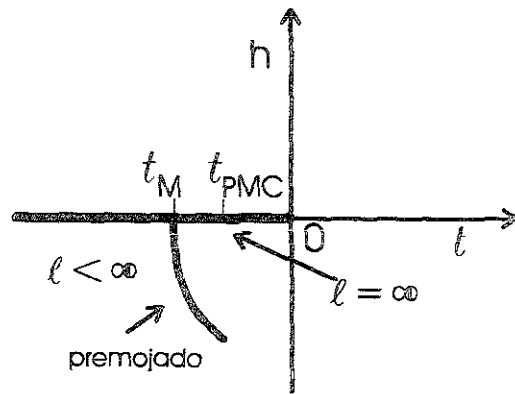
En ciertos modelos como los desarrollados por Sullivan, Pandit y Wortis no se encuentra premojado, solo una transición continua de mojado (fig. 1.6 (a)). En general el grosor de la película de mojado diverge (logarítmicamente en el caso de potenciales de corto alcance) desde cualquier trayectoria que se acerque a la frontera de fases en el bulo por arriba de la transición de mojado.

Para describir apropiadamente las transiciones de mojado y la transición de premojado que aparecen en los casos anteriores es necesario introducir otro campo de superficie, la interacción entre las partículas de la superficie,  $J_1$ . Entonces, si  $J$  está definido como la interacción entre las partículas en el bulo,  $g \sim J_1 - J$  es el parámetro de exacerbamiento del acoplamiento de superficie.  $t$  es la temperatura reducida mientras que  $h$  y  $h_1$  son los campos de bulo y superficie respectivamente.

Nakanishi y Fisher [16] analizan el diagrama de fases global para un sistema semi-infinito en un espacio termodinámico  $(t, h, h_1; g)$ . Secciones del diagrama global se ilustran en la fig. 1.7, donde se muestran los casos de exacerbamiento de superficie supercrítico  $g > 0$ , exacerbamiento superficial crítico  $g = 0$  y exacerbamiento superficial subcrítico  $g < 0$ .



(a)



(b)

Figura 1.6: Diagramas de fase de superficie en términos de  $t = T - T_{c,\infty}$ . (a)  $g < 0, h_1 > 0$ . (b)  $h_1 > 0$ .

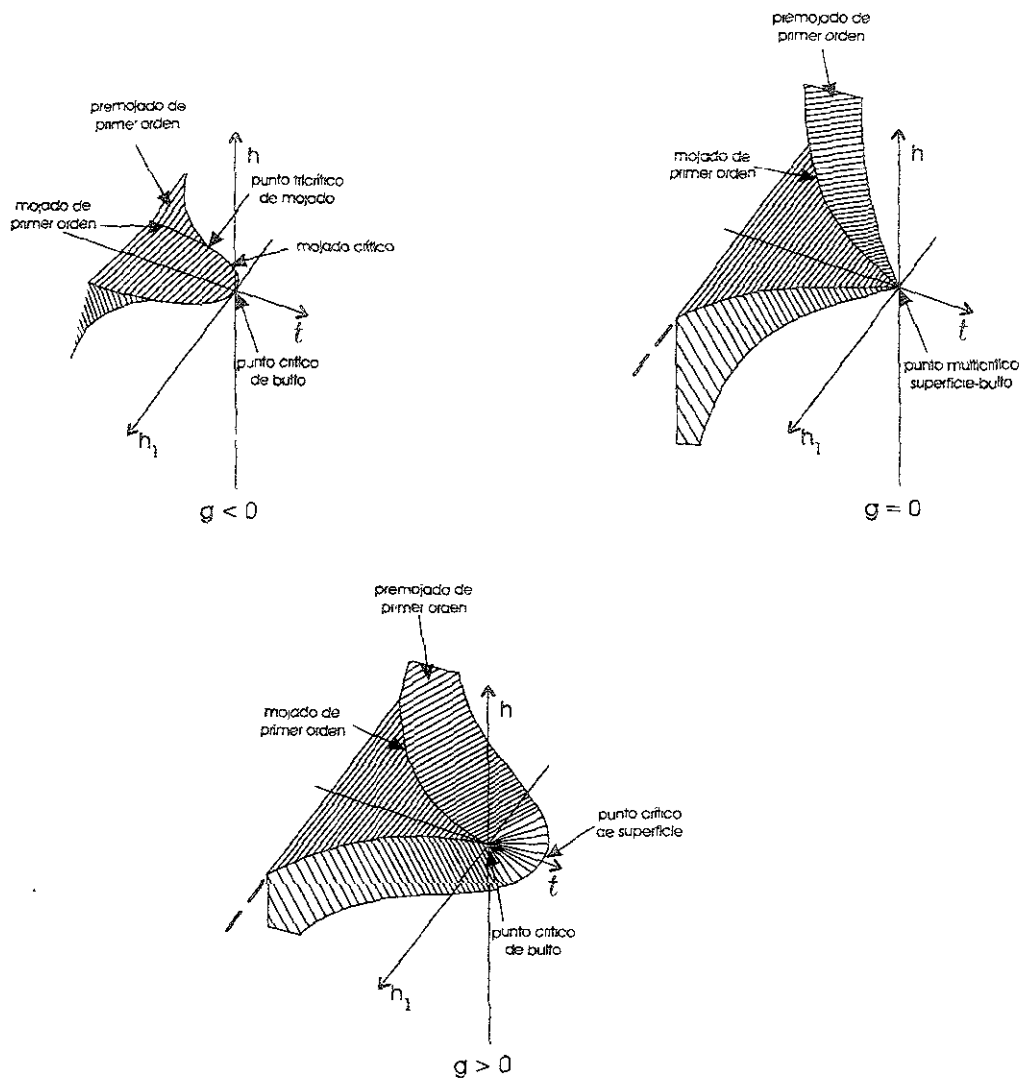


Figura 1.7: Secciones de diagramas de fase de un sistema semi-infinito en la vecindad del punto crítico de bulbo como función de la temperatura  $t$ , campo de bulbo  $h$  y campo de pared  $h_1$ . Los diagramas corresponden a varios parámetros de exacerbamiento  $g$ . Puntos críticos y multicríticos son mostrados en la figura.

## Fluidos confinados en equilibrio

Hemos visto que las transiciones de superficie pueden ser observadas en sistemas en presencia de una pared. En suma, otro sistema de gran interés es un fluido en presencia de dos paredes separadas por una distancia  $L$  que identificaremos como un fluido confinado o capilar, en el caso en que la distancia entre las paredes sea pequeña.

En este caso veremos que los efectos de tamaño finito en las transiciones de fase determinan transiciones novedosas como en un ferromagneto de Ising con campos superficiales de distinto signo y de igual magnitud [17-21] (existen dos campos de superficie  $h_1, h_2$ ) donde ocurre una transición para campo de bulto cero de un estado con una intercara libre que fluctúa en el centro del capilar a un estado donde la intercara es localizada en la parte superior o inferior del capilar, es decir, adquiere una magnetización distinta de cero. En el transcurso de esta sección hablaremos de esta transición, además de revisar los casos de la condensación capilar en capilares con campos de superficie idénticos.

Comenzaremos por aclarar el comportamiento de las fases en sistemas confinados, argumentando que en estos sistemas las transiciones son de distinta naturaleza debido a la geometría. En tal caso cuando la distancia  $L$  entre paredes es pequeña, las superficies son cubiertas solamente por capas de grosor finito (cuando  $L \rightarrow \infty$  nos referimos a una capa de tamaño infinito que corresponde a una transición de mojado completo en el fluido semi-infinito) y de hecho ocurren tanto transiciones superficiales continuas como de primer orden.

R. Evans [22] ha revisado los desarrollos en la teoría estadística y en las simulaciones numéricas de fluidos simples confinados en medios porosos aclarando la estructura microscópica y el equilibrio de fases. La estructura refleja el empaquetamiento de partículas en geometrías confinadas mientras que en el comportamiento de las fases se refleja la presencia de las superficies y las contribuciones del bulto a la energía libre del fluido.

Específicamente, cuando gases o líquidos son adsorbidos en poros estrechos o capilares sus propiedades son distintas de aquéllas en la fase de bulto. Si las interacciones entre los átomos del fluido y las paredes favorecen la condensación hablamos de condensación capilar. Esto significa que el vapor se condensa en líquido a una presión más baja que la presión de coexistencia en el bulto o un potencial químico menor que el de coexistencia. Este fenómeno es bien entendido en geometrías simples donde un fluido es confinado entre paredes planas [22, 23] paredes esféricas [24] y otras geometrías como la cilíndrica.

He aquí un efecto del confinamiento, el cual cambia las transiciones de primer orden, como la condensación, lejos de donde se encuentran en el bulto. Éste también altera la localización y la naturaleza del punto crítico de bulto reduciendo la dimensionalidad efectiva. Algunas veces las transiciones de fase superficiales como el premojado y la transición “por capas” (otra clase de transición superficial que es estudiada teóricamente en sistemas discretos [12]) compiten con las transiciones de bulto desplazadas y dan lugar a diagramas de fase mas variados.

En suma, mientras que un sistema semi-infinito despliega una gran variedad de transiciones de mojado de primer orden, continua y tricrítica, en un sistema confinado las transiciones reales de mojado son impedidas por la separación finita entre las paredes y pueden ser inhibidas por la condensación capilar. Sin embargo aparecen nuevas transiciones como un casi-mojado [19] que llamaremos mojado desplazado (especificaremos más adelante donde ocurre). Estas transiciones son agudas y en ellas se forma una capa de mojado con un ancho que diverge cuando  $L \rightarrow \infty$ .

### Paredes idénticas y opuestas

Como hemos descrito, en el confinamiento existen dos situaciones, una corresponde al caso de paredes iguales donde los campos de pared son idénticos, es decir,  $h_1 = h_2$  (en signo y magnitud). Aquí, la interacción entre partículas del fluido y las paredes favorecen la condensación. Por otro lado, si  $h_1 = -h_2$  (distinto signo, igual magnitud) las paredes compiten y entonces, una favorece la condensación y otra la evaporación.



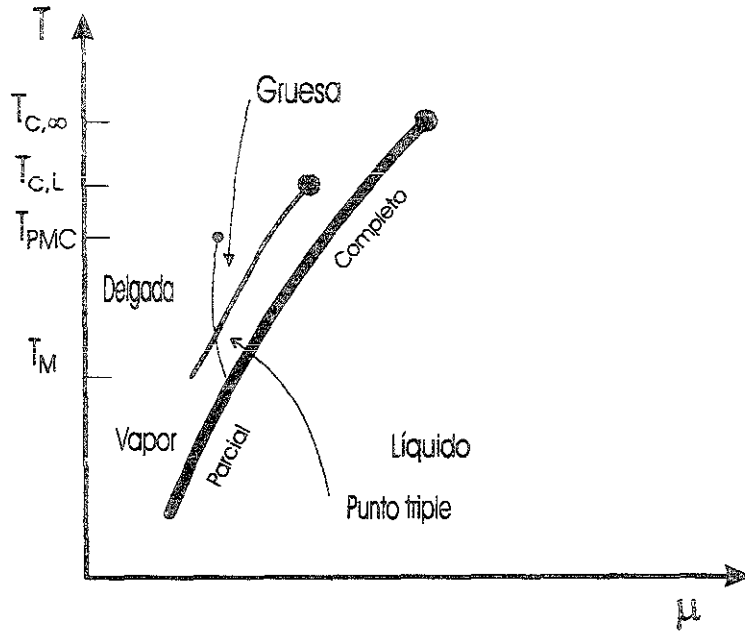


Figura 1.8: Diagrama de fases en el plano  $T - \mu$  para el fluido confinado donde la curva de coexistencia es desplazada (condensación capilar). Se observa la curva de premojado donde coexisten las fases correspondientes a una capa delgada y una gruesa. Las temperaturas se denotan como  $T_{c,\infty}$  = temperatura crítica de bulto,  $T_{c,L}$  = temperatura crítica de condensación capilar,  $T_{PMC}$  = temperatura crítica de premojado y  $T_M$  = temperatura de mojado.

En el primer caso se observa condensación capilar [22, 23, 25, 26] (ver figs. 1.8 y 1.9). La curva de coexistencia y su punto crítico  $T_{c,L}$ , convergen hacia la curva de coexistencia del bulto con la temperatura  $T_{c,\infty}$  a medida que  $L \rightarrow \infty$  y entonces  $T_{c,L} - T_{c,\infty} \sim L^{-1/\nu}$ , donde  $\nu$  es el exponente que corresponde a la longitud de correlación en el bulto. En el punto crítico de capilaridad  $(h_{c,L}, T_{c,L})$ ,  $h_{c,L} \sim L^{1/(\beta/\nu-d)}$ , donde  $d$  es la dimensionalidad y  $\beta$  es el exponente de magnetización. Las transiciones de premojado permanecen y pueden competir con la condensación capilar dando lugar a puntos triples [12] (ver figs. 1.8 y 1.10 (e)) donde coexisten dos fases fluidas y una capa gruesa.

En el caso de paredes opuestas, para cualquier separación de las paredes  $L$ , la coexistencia de fases es deprimida y ocurre cerca de la transición de mojado del sistema semi-infinito [17-21].  $T_{c,L}$  converge a  $T_M$  (temperatura de mojado del sistema semi-infinito) conforme  $L \rightarrow \infty$  y existe una sola fase con correlaciones de largo alcance en las direcciones paralelas a las paredes en un intervalo de temperaturas  $T$  donde  $T_{c,L} < T < T_{c,\infty}$  con  $T_{c,L} < T_M$  (ver fig. 1.11 (b)). Es decir, la coexistencia de fases es restringida a temperaturas bajo  $T_{c,L}$  tal que ésta no escala con el punto crítico de bulto para  $L \rightarrow \infty$  sino con la temperatura de mojado de acuerdo con la relación  $T_M - T_{c,L} \sim L^{-1/\beta_s}$ , donde  $\beta_s$  es el exponente que describe la divergencia del grosor de la capa de mojado para un sistema semi-infinito donde  $l \sim (T_M - T)^{-\beta_s}$  (ec. 1.5).  $T_{c,L}$  es precisamente la temperatura a la cual ocurre la transición de localización-delocalización (casimojado) de que hablamos al principio y puede ser de primer orden o continua. Además,  $T_{c,L}$  depende de la separación de las paredes  $L$  y del campo de superficie  $h_1$ .

El surgimiento de estados de una sola fase en  $T_{c,L}$  puede ser descrito como una transición de mojado desplazado [19] que puede ser continua o de primer orden. Como hemos dicho es una transición de fase en la cual una capa de mojado es formada con un grosor finito para  $L$  finita

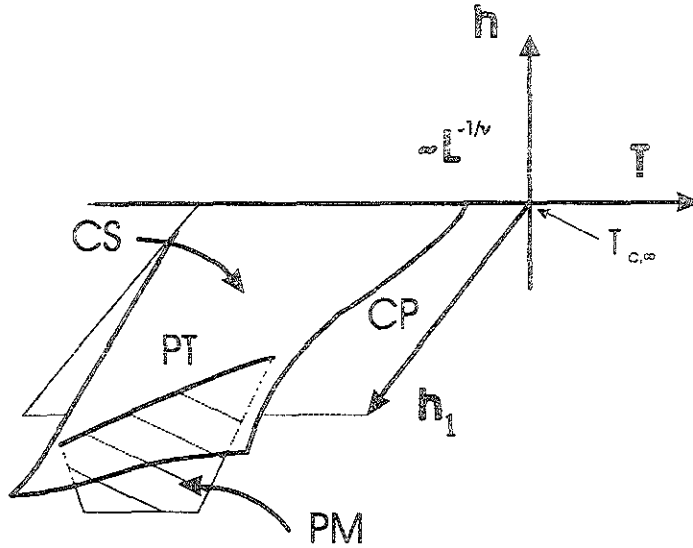


Figura 1.9: Diagrama de fases en términos de la temperatura  $T$ , campo de bulbo  $h$ , campo de superficie  $h_1$ , para el caso de paredes idénticas y una separación finita  $L$  grande. La superficie  $CS$  de transiciones de condensación capilar ocurre para  $h < 0$  cuando  $h_1 > 0$ . Esta superficie es enlazada por la línea de puntos críticos capilares  $CP$  los cuales son cambiados de la temperatura crítica de bulbo  $T_{c,\infty}$  por la cantidad  $\sim L^{-1/\nu}$ . Transiciones de mojado de primer orden, entre películas delgadas y gruesas ocurren en la superficie  $PM$  la cual intersecta  $CP$  en la línea de puntos triples  $PT$ . Para  $h_1 < 0$  la condensación ocurre para  $h > 0$  y el diagrama es simétrico alrededor del eje  $h_1 = 0$ .

y diverge para  $L \rightarrow \infty$ . La transición es distinta de la transición de premojado donde el grosor de la capa permanece finita en aquel límite.

Recientes simulaciones de Monte Carlo [27] del sistema de gas en malla muestran que el orden de la transición de fase de la que hablamos puede cambiar de segundo a primer orden cuando se varía el grosor  $L$  del capilar. Es decir, se ha encontrado que en el caso en el cual la transición de mojado del sistema semi-infinito es de primer orden la transición es de segundo orden para capilares delgados y de primer orden para capilares gruesos. De tal forma que podemos estudiar un punto tricrítico mediante el control del grosor del capilar.

Por ejemplo, en mezclas binarias (separación de una fase rica en componente  $A$  y otra en componente  $B$ ) confinadas entre paredes opuestas [28], se ha mostrado que el diagrama de fases tiene puntos críticos y regiones de primer orden que coexisten en un solo punto crítico (línea triple) en un grosor  $L_t$  tricrítico.

Es importante agregar que con la elección de variables específicas como los campos de pared el comportamiento de fases de un sistema finito es semejante ya sea a aquél del bulbo o aquél que corresponde a un sistema semi-infinito y esto indica la conexión de las propiedades del sistema confinado y el que corresponde a la separación  $L \rightarrow \infty$ .

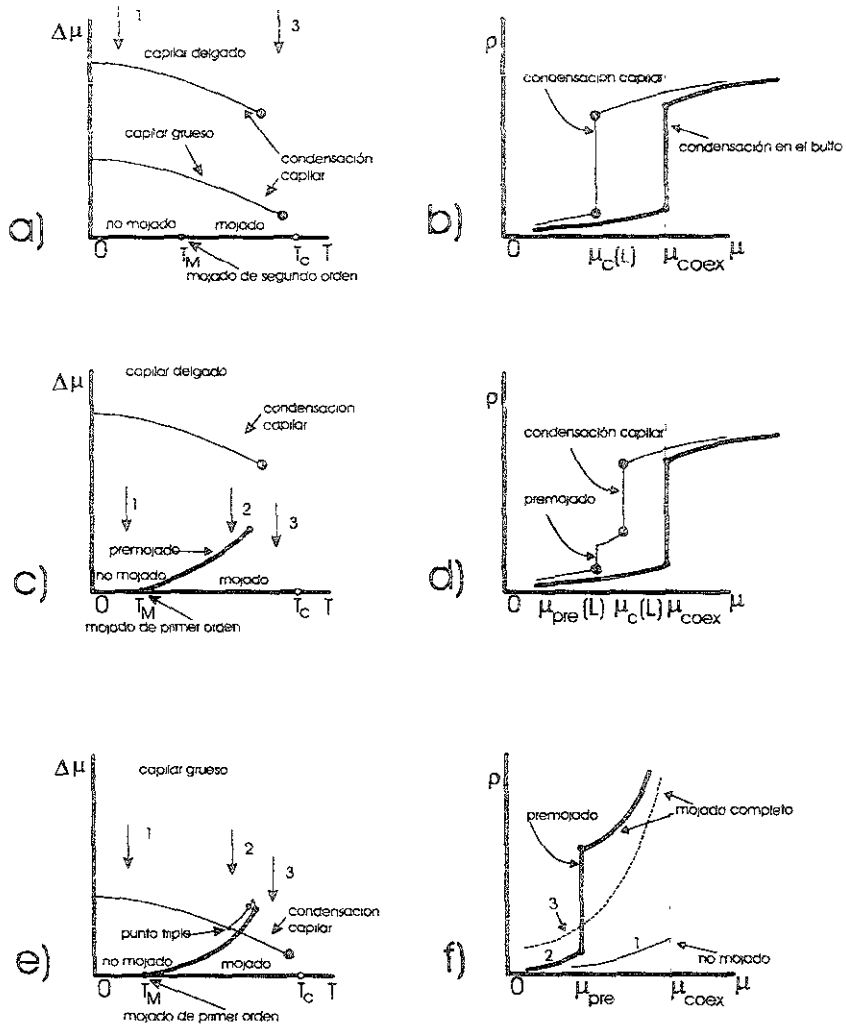


Figura 1.10: Diagramas de fase e isothermas de mojado y condensación capilar, en un capilar de paredes planas en un modelo de gas en una malla. (a), (c), (e) son los diagramas de fase. (a) corresponde a un sistema semi-infinito con una transición de mojado de segundo orden. Las curvas delgadas muestran la transición de condensación capilar finalizando en un punto crítico capilar. (c) y (e) son asociados a un sistema con una transición de mojado de primer orden. Para  $\mu < \mu_{coex}$  se presenta el premojado. Para capilares delgados esta transición no aparece (ver (c)), mientras que para capilares gruesos si ocurre. (b), (d), (f) son las isothermas correspondientes a los diagramas que hemos descrito. (b) y (d) describen un sistema en bulbo (curva gruesa) y un capilar (curva delgada). En (f) se describe la variación de la densidad en exceso en un sistema semi-infinito. Los números 1, 2, 3, corresponden a trayectorias a  $T$  constante. Por ejemplo, en (b) muestra un caso donde no se cruza la curva de premojado (ver (a) y (c)), por otro lado (f) se refiere al caso (e) donde se cruza la curva de premojado en  $\mu_{pre}$ . (Tomada de la ref. [25]).

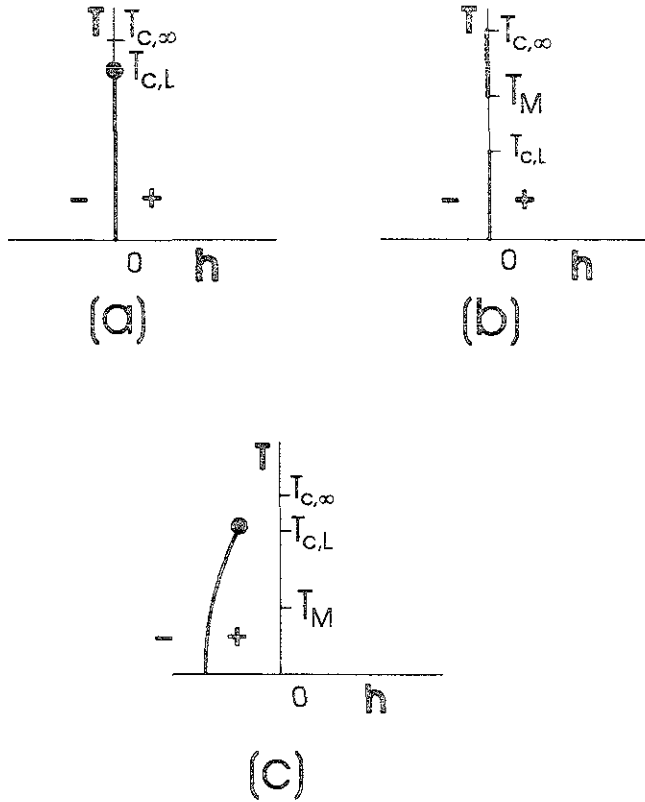


Figura 1.11: Comparación de diagramas de fase para distintos tipos de paredes.  $L$  tiene un valor finito y grande. (a)  $h_2 = h_1 = 0$ . La separación de fases ocurre en  $h = 0$  para  $T < T_{c,L}$  donde  $T_{c,L}$  es cambiada bajo  $T_{c,\infty}$  por la cantidad  $\sim L^{-1/\nu}$ . (b)  $h_2 = -h_1 \neq 0$ . Donde  $T_{c,L}$  permanece bajo  $T_M$  por la cantidad  $\sim L^{-1/\beta_s}$ . Para  $T_{c,\infty} > T > T_M$  y  $h = 0$  (línea punteada) una sola fase existe. (c)  $h_2 = h_1 > 0$ . Si las paredes favorecen la fase positiva la separación de fases ocurre para  $h < 0$  (curva sólida) y  $T < T_{c,L}$ .  $h_1$  es escogido tal que  $T_M$  permanece bajo  $T_{c,\infty}$ .

## Intercara esférica

En esta sección hablaremos brevemente de la formación de películas de mojado en intercaras esféricas y entenderemos por qué la transición de mojado es desplazada por una transición delgada-gruesa semejante a la de premojado.

## Mojado en intercaras curvadas

El estudio de una intercara curvada, que en el caso más simple implica una geometría esférica o cilíndrica, y las transiciones superficiales que pueden ocurrir en ésta como el mojado, premojado, etc. son más complicadas en comparación a una intercara plana debido a detalles en cuanto a la geometría y a la determinación de la tensión superficial. No obstante, el caso de la formación de una película líquida en la intercara pared curvada-vapor en la aproximación de la coexistencia líquido-vapor en el bulto de un fluido de una sola componente ha sido estudiado teóricamente por varios autores [29-32].

Estos estudios se han basado en distintos modelos fenomenológicos y muestran las características novedosas y los diagramas de fase globales que nos permiten estudiar el mojado en geometrías curvadas. En general, se confirma que la curvatura positiva del sustrato previene la formación de películas de mojado macroscópicamente gruesas debido a que, en contraste con una geometría plana, el área de la intercara líquido-vapor se incrementa con el grosor de la película de mojado. Este incremento en el costo de la energía libre de la película tiene la misma consecuencia que si el fluido en bulto se desplazara fuera de la coexistencia líquido-vapor.

En esta situación cualquier transición de fase deberá tener lugar entre una capa de mojado delgada y una gruesa. Ésto es análogo al mojado en geometrías planas en presencia de un campo de bulto (premojado) o en presencia de un campo de superficie de largo alcance el cual favorece el secado. De esta manera las transiciones de mojado continuo son eliminadas y las transiciones de mojado de primer orden son reducidas a transiciones de primer orden desplazadas entre una película delgada y una gruesa, ésto debido al tamaño finito del área del sustrato.

Es importante mencionar que el fenómeno del mojado dentro de cavidades esféricas lo cual involucra condensación capilar (de la cual ya hemos hablado) no es tratado en este contexto y resulta ser una alternativa más de estudio.

Una de las aplicaciones de las transiciones superficiales en superficies curvadas se observa en estudios experimentales [33] en los cuales partículas coloidales son disueltas en una mezcla binaria líquida. Naturalmente uno de estos componentes es preferentemente adsorbido en las superficies esféricas de las partículas coloidales.

En la cercanía de la separación de fases de primer orden del solvente en bulto, esta adsorción produce películas de mojado que promueven la formación de una estructura semejante a la de un puente entre dos partículas coloidales, en el caso en que éstas se encuentran lo suficientemente cercanas. Además de éste fenómeno que ocurre en los sistemas coloidales se estudia el contacto entre películas lubricantes en las superficies en forma de disco en el grabado magnético y el mecanismo de enlace de adhesivos en sustratos granulares [33].

## Películas de mojado en un sustrato esférico

En particular, nos concretamos a estudiar el caso esférico donde el comportamiento de la capa  $l$  que se forma en la pared no corresponde al encontrado en el caso del sustrato plano. Es decir, la capa no crece hasta el infinito sino se mantiene en un valor finito  $l \sim \ln R$  siendo  $R$  el radio de la esfera.

Si introducimos el equivalente de la ley de Antonov (ec. 1.4) podemos estudiar el hecho de que la capa de mojado en la pared esférica no puede ser macroscópicamente infinita. Para esto escribimos

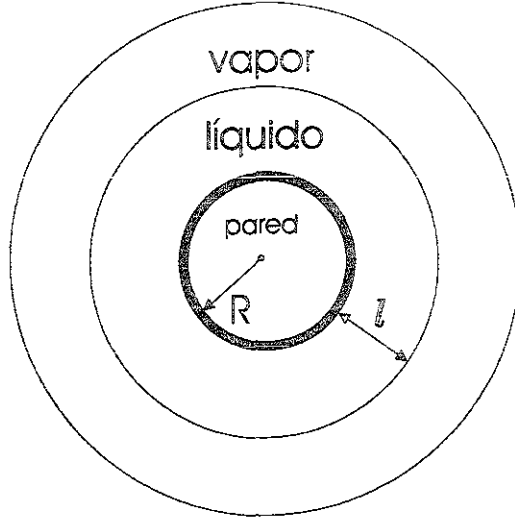


Figura 1.12: En el sustrato esférico de radio  $R$  se forma una capa de líquido de grosor  $l$ . La fase de vapor se extiende a un cierto radio de corte o en el infinito.

$$A_R \gamma_{sv} = A_R \gamma_{sl} + A_{R+l} \gamma_{lv}, \quad (1.7)$$

donde  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  y  $\gamma_{lv}$  son las tensiones superficiales sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente.  $A_R$  y  $A_{R+l}$  son las áreas de las esferas con radios  $R$  y  $R+l$ , donde  $l$  es el grosor de la capa de mojado y la ec. 1.7 es satisfecha para  $l$  finita.

Podemos escribir la ec. 1.7 como

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \frac{(R+l)^2}{R^2} \gamma_{lv}. \quad (1.8)$$

Cada una de las tensiones son funciones de  $l$  y  $R$ . Desarrollando la ec. 1.8 y despreciando el término cuadrático para  $R$  grande se obtiene

$$\gamma_{sv} \cong \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \left[ 1 + \frac{2l}{R} \right]. \quad (1.9)$$

Cuando  $R \rightarrow \infty$  recuperamos el caso de un sustrato plano:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}. \quad (1.10)$$

### Termodinámica de las transiciones delgada-gruesa

Sabemos que una transición verdadera de mojado no puede ocurrir en esferas o cilindros, entonces describiremos otro tipo de transiciones en la superficie como la transición delgada-gruesa. Holyst y Poniewierski [30], muestran basados en la teoría de Cahn (ver ref. [9]) que la capa de mojado que se forma en una pared esférica, siempre tiene un grosor finito  $l \sim \ln R$ . La temperatura  $T_M$  de una transición de mojado de primer orden es más alta en una geometría

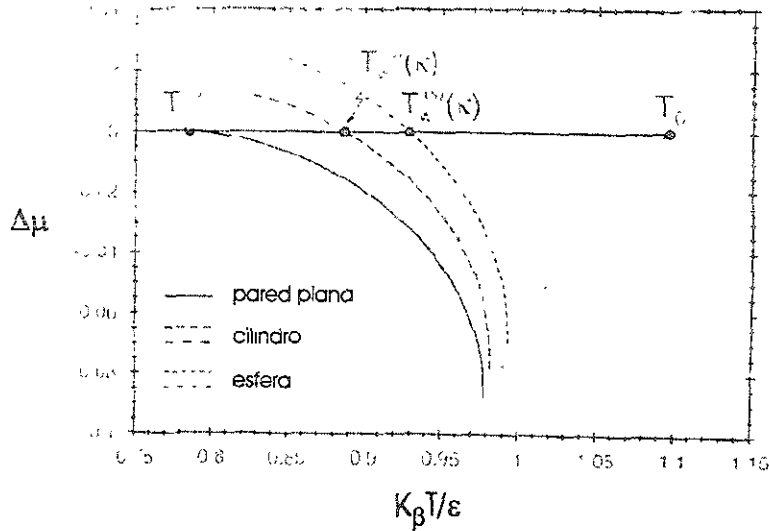


Figura 1.13: Diagrama de fases de una transición de mojado de primer orden en un cilindro y en un sustrato esférico obtenido numéricamente (ref. [33]). La línea de premojado correspondiente a la pared plana (curva sólida) se une con la curva de coexistencia líquido-vapor ( $\Delta\mu = 0$ ) tangencialmente en una temperatura de  $T_w^p$ .

esférica respecto a la que corresponde a una plana. El cambio de la temperatura de transición es proporcional a  $\ln R/R$  para  $R$  grande. Además, el mojado en la esfera es estudiado en el contexto del modelo de Sullivan y para  $R$  finita no se encuentra ningún tipo de transición ni continua ni de primer orden. Únicamente cuando  $R \rightarrow \infty$  surge una transición de segundo orden. Por otro lado Bieker y Dietrich [33], calculan el grosor de las películas de mojado como función de la temperatura y el potencial químico y obtienen los diagramas de fase (ver figs. 1.13 y 1.14) minimizando un potencial efectivo (más adelante hablaremos de éste). Este potencial se obtiene introduciendo una aproximación para el perfil de equilibrio en la funcional de la densidad. En este caso se toma en cuenta el decaimiento de la ley de potencias tanto de los potenciales de interacción fluido-fluido y de los potenciales de pared. En la fig. 1.13 la curva de premojado no es paralela a aquélla que corresponde a la de la pared plana. La transición delgada-gruesa existe aún en la región de vapor sobre-saturado (----) lo que significa que es posible mantener una fase de vapor inestable termodinámicamente para ciertos valores del potencial químico.

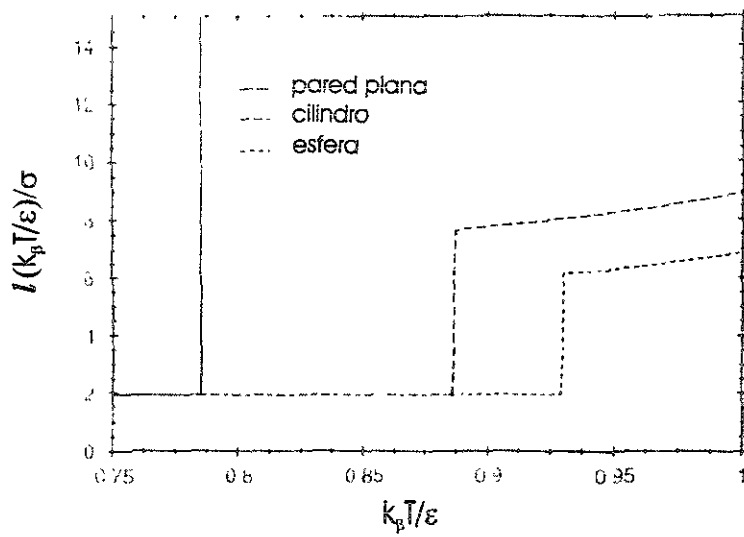


Figura 1.14: Dependencia en la temperatura (ref. [33]) de la capa de equilibrio  $l$  en la coexistencia para la intercara cilíndrica y esférica. Se puede observar el cambio de la temperatura de la transición de mojado y la discontinuidad finita inducida por la curvatura del sustrato.



## Capítulo 2

# Fluctuaciones en la densidad y funciones de correlación

### Función de correlación para un fluido

Consideremos un fluido confinado en un volumen  $V$ , en equilibrio. Si el sistema intercambia partículas con un reservorio externo, podemos encontrar la densidad promedio en un ensamble gran canónico con la función de partición  $\Xi$ .

Si el sistema se compone de  $N$  partículas, la densidad en un punto  $\mathbf{r}$  es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

aquí,  $\mathbf{r}_i$  es la coordenada de la partícula  $i$ -ésima.

El promedio de la densidad se obtiene cuando la Ec. 2.1 es pesada con el factor de probabilidad. En el caso de un sistema uniforme este promedio  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  es independiente de la posición y lo escribimos como

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle = \rho. \quad (2.2)$$

Por otra parte, el promedio  $\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle$  es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $\mathbf{r}$  si conocemos que hay una partícula en la posición  $\mathbf{r}'$ . Esta cantidad tiene un gran significado ya que nos permite obtener de una manera más detallada las propiedades microscópicas del sistema.

A partir de estas definiciones podemos encontrar la función que mide las correlaciones de las fluctuaciones de la densidad de su valor promedio. Ésta es la función de correlación,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle [\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle] [\rho(\mathbf{r}') - \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle] \rangle. \quad (2.3)$$

Si el sistema es espacialmente uniforme (invariante ante traslaciones)  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  y  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle$ , entonces la función de correlación es

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho^2. \quad (2.4)$$

Cuando  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ , la probabilidad de encontrar una partícula en  $\mathbf{r}'$  llega a ser independiente de lo que sucede en  $\mathbf{r}$ . En este caso las densidades no se encuentran correlacionadas. Entonces,

$$\langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle \rightarrow \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle = \rho^2, \quad (2.5)$$

y de acuerdo con la ec. 2.4,  $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow 0$ .

## Fluctuaciones en la densidad, compresibilidad isotérmica y punto crítico

En el sistema de volumen  $V$  que hemos considerado el número medio de partículas está dado como

$$\langle N \rangle = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T,V}. \quad (2.6)$$

Podemos demostrar que

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \frac{1}{\beta^2} \left. \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{T,V} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left. \frac{\partial^2 \ln(\Xi)}{\partial \mu^2} \right|_{T,V} + \langle N \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

y entonces,

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left. \frac{\partial^2 \ln(\Xi)}{\partial \mu^2} \right|_{T,V} \\ &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Haremos uso de la relación:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T,V} &= \left( - \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,N} \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,p} \right) \left( \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{N,T} \right)^{-1} \\ &= - \left( \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,p} \right)^2 \left( \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{N,T} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde introducimos la identidad de Maxwell,

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_N = \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_p, \quad (2.10)$$

definida para el potencial  $G(T, p, N) = \mu(T, p)N$ .

De acuerdo con lo anterior y conociendo que la compresibilidad isotérmica y la densidad de partículas están dadas por las relaciones,

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (2.11)$$

$$\rho(T, p) = \left( \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_N \right)^{-1}, \quad (2.12)$$

la fluctuación en el número de partículas resulta

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_\beta T \rho^2 V \kappa_T. \quad (2.13)$$

Entonces las fluctuaciones en la densidad son relacionadas a las fluctuaciones en el número de partículas como

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{V^2}. \quad (2.14)$$

Para encontrar una relación entre la fluctuación de partículas y la función de correlación comenzamos por aclarar que,

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

y de acuerdo con la ec. 2.3, la fluctuación en el número de partículas es

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= \left\langle \int [\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle] d\mathbf{r} \int [\rho(\mathbf{r}') - \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle] d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= V \int G(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Si usamos la ec. 2.13 encontramos que

$$\frac{1}{\rho^2} \int G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = k_\beta T \kappa_T. \quad (2.17)$$

El factor de estructura, el cual nos proporciona de una manera directa información sobre la estructura del fluido está relacionado a la función de correlación  $G(\mathbf{r})$  a través de la transformada de Fourier

$$\tilde{G}(\mathbf{Q}) = \int G(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

En la cercanía del punto crítico la compresibilidad isotérmica diverge y de acuerdo con la ec. 2.17 esto significa que se produce un incremento en el alcance de la función de correlación  $G(\mathbf{r})$ . La longitud de correlación, la cual es proporcional a la longitud de onda también diverge y por lo tanto  $Q \rightarrow 0$ . Entonces el factor de estructura  $\tilde{G}(0)$  diverge de acuerdo con la ec. 2.18.

Esto quiere decir que si se producen fluctuaciones en la densidad correlacionadas con  $\xi$ , la luz es desviada fuertemente, la difracción múltiple llega a ser importante y la luz no puede ser transmitida al medio por lo cual éste llega a ser opaco. Éste fenómeno es conocido como opalescencia crítica.

La divergencia en la longitud de correlación a través del factor de estructura puede ser entendida en el marco de la aproximación Ornstein-Zernike que a continuación describimos.

## Aproximación Ornstein-Zernike y el factor de estructura

La teoría Ornstein-Zernike [1] (por simplificación escribiremos OZ) ha tenido una gran importancia en el fenómeno crítico (1914) al permitir encontrar una explicación cualitativa a la opalescencia crítica. En esta sección introduciremos esta aproximación para encontrar el factor de estructura  $\tilde{G}(\mathbf{Q})$ .

De acuerdo con OZ la función de correlación puede ser escrita como

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho^2 h(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

El primer término es la contribución a  $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  debido a la correlación de una partícula consigo misma y el segundo término es la correlación entre partículas distintas.  $h(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  es una función adimensional con la característica de largo alcance, que analizaremos más adelante.

Introduciremos la función de correlación directa  $C(\mathbf{r})$  mediante la transformada de Fourier:

$$\tilde{C}(\mathbf{Q}) = \int C(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.20)$$

de tal manera que,

$$\tilde{C}(\mathbf{Q}) = \frac{\tilde{h}(\mathbf{Q})}{1 + \rho\tilde{h}(\mathbf{Q})}, \quad (2.21)$$

con  $\tilde{h}(\mathbf{Q}) = \int h(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ .

$C(\mathbf{r})$  es comparable al alcance del potencial de interacción entre partículas y como resultado de la propagación de esta función de correlación directa  $h(\mathbf{r})$  resulta ser de largo alcance. Esta característica es entendida a través de la transformada de Fourier de la ec. 2.21,

$$h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho \int C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}''. \quad (2.22)$$

Para encontrar el factor de estructura  $\tilde{G}(\mathbf{Q})$  a través de la función de correlación usamos,

$$\tilde{G}(\mathbf{Q}) = \rho + \rho^2 \tilde{h}(\mathbf{Q}) = \frac{\rho}{1 - \rho \tilde{C}(\mathbf{Q})}. \quad (2.23)$$

En la aproximación de OZ, podemos desarrollar  $\tilde{C}(\mathbf{Q})$  en series de Taylor alrededor de  $Q = 0$  para varias temperaturas hasta  $T_c$ . Entonces obtenemos,

$$\tilde{C}(\mathbf{Q}) = \tilde{C}(0) + \sum_{p=0}^{\infty} \tilde{c}_p(\rho, T) Q^p. \quad (2.24)$$

Los coeficientes  $\tilde{c}_p(\rho, T)$  en la ec. 2.24 son calculados como

$$\begin{aligned} \tilde{c}_p(\rho, T) &= \left. \frac{1}{p!} \frac{\partial^p \tilde{C}(Q)}{\partial Q^p} \right|_{Q=0} \\ &\propto \frac{i^p}{p!} \int_{-1}^1 u^p du \int_0^{\infty} r^{p+2} C(r) dr. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Aquí hemos usado la ec. 2.20 y un cambio de variable  $u = -\cos\theta$ . La primera integral en la ec. 2.25 se anula para valores impares de  $p$ .

De acuerdo con OZ, los coeficientes  $\tilde{c}_p(\rho, T)$  son finitos para toda  $p$ . Entonces usando las ecs. 2.23 y 2.25,

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{\tilde{G}(Q)} &= 1 - \rho\tilde{C}(Q) \\ &= 1 - \rho \left[ \tilde{C}(0) + \tilde{c}_2(\rho, T)Q^2 + \mathcal{O}(Q^4) \right].\end{aligned}\quad (2.26)$$

Una vez que definimos  $\tilde{C}(Q)$  para valores pequeños de  $Q$ , despreciando los términos superiores, obtenemos

$$\begin{aligned}\tilde{G}(Q) &\sim \frac{\rho}{1 - \rho\tilde{C}(0) - \rho\tilde{c}_2(\rho, T)Q^2} \\ &= \frac{\tilde{G}(0)}{1 - \tilde{G}(0)\tilde{c}_2(\rho, T)Q^2} \\ &= \frac{\tilde{G}(0)}{1 + \xi^2 Q^2},\end{aligned}\quad (2.27)$$

donde la longitud de correlación es,

$$\xi^2 = -\tilde{G}(0)\tilde{c}_2(\rho, T). \quad (2.28)$$

La ec. 2.27 representa una ecuación Lorentziana pura o simple.  $\tilde{c}_2(\rho, T)$  está relacionado con el segundo momento de  $C(r)$ , es decir,  $\tilde{c}_2(\rho, T) \propto \int r^2 C(r) dr$ .

La transformada inversa de la ec. 2.27 resulta

$$G(r) \propto \frac{1}{-\rho\tilde{c}_2(\rho, T)} \frac{\exp(-r/\xi)}{r}. \quad (2.29)$$

De la ec. 2.28 observamos que en el punto crítico cuando  $T \rightarrow T_c$ ,  $\xi \rightarrow \infty$  y  $G(r) \rightarrow \infty$ , como hemos aclarado anteriormente. Entonces de acuerdo con la ec. 2.26,  $C(r)$  conserva su comportamiento de corto alcance en la cercanía de la región crítica.

## Fluctuaciones gaussianas

En teorías de campo medio como la de Landau las fluctuaciones son despreciadas, sin embargo en la cercanía al punto crítico éstas tienen una importancia considerable. Al respecto el criterio de Ginzburg<sup>1</sup> permite validar teorías de campo medio como ésta considerando fluctuaciones gaussianas [2].

Cuando hablamos de fluctuaciones gaussianas nos referimos a que estas fluctuaciones son distribuidas normalmente alrededor del campo medio espacialmente uniforme. Es decir, las fluctuaciones no interactúan por lo que son variables aleatorias independientes.

Específicamente, en el caso de un solo grado de libertad una variable aleatoria  $q$  es distribuida alrededor de algún valor medio  $q_0$  con una distribución de probabilidad  $P(q)$ . Aquí  $q_0$  es lo

<sup>1</sup>El criterio de Ginzburg involucra el parámetro  $E_{LG} = \frac{|\int_V G(r) dr|}{\int_V \rho(r)^2 dr}$  que debe ser pequeño. Es decir, la distribución de probabilidades es muy aguda alrededor de su valor medio.

suficientemente cercano al valor que maximiza la distribución. Entonces si  $P(q)$  corresponde a una distribución Gaussiana,

$$P(q) \propto e^{-(q-q_0)^2/\sigma^2}, \quad (2.30)$$

$\sigma$  es la desviación estándar que es la mitad del ancho de  $P$ .

Para los sistemas en mecánica estadística la distribución de probabilidad se expresa en términos de la energía como

$$P(q) \propto e^{-\beta H(q)} \approx e^{-[\beta H(q_0) - \frac{1}{2m^2}(q-q_0)^2]}. \quad (2.31)$$

Aquí hemos desarrollado en series de Taylor la energía  $H(q)$ , donde,

$$m^{-2} = \beta \left. \frac{\partial^2 H}{\partial q^2} \right|_{q_0}. \quad (2.32)$$

En el caso de  $n$  grados de libertad,  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ , el desarrollo de Taylor de la energía resulta

$$H(\mathbf{q}) = H(\mathbf{q}_0) + \frac{1}{2} (q_\alpha - q_\alpha^0) \left. \frac{\partial^2 H}{\partial q_\alpha \partial q_\gamma} \right|_{\mathbf{q}_0} (q_\gamma - q_\gamma^0) + \dots \quad (2.33)$$

de acuerdo a la convención de suma de Einstein.

La matriz de fluctuación es entonces,

$$M_{\alpha\gamma} \equiv \left. \frac{\partial^2 H}{\partial q_\alpha \partial q_\gamma} \right|_{\mathbf{q}_0}. \quad (2.34)$$

Esta matriz puede ser diagonalizada al encontrar los eigenvalores  $\lambda_i$  y los eigenvectores  $\psi^i$ , al satisfacer la ec.,

$$M_{\alpha\gamma} \psi_\gamma^i = \lambda_i \psi_\alpha^i. \quad (2.35)$$

Mas tarde veremos cómo se aplica el modelo gaussiano en campo medio con una funcional de la densidad en un espacio discreto cuando se calcula la matriz de fluctuación (matriz de estabilidad) y sus respectivos eigenvalores.

Aunque no resulta difícil calcular la matriz de fluctuación y encontrar los eigenvalores podemos calcular la energía libre y la función de correlación transformando la funcional en el espacio de Fourier. Debido a la invarianza traslacional esta transformación convierte la matriz  $M$  en una matriz diagonal.

Para entender a lo que nos referimos calcularemos la función de correlación con una funcional de Landau con aproximación gradiente cuadrado escribiendo esta funcional en el espacio de Fourier y aplicando el teorema de la equipartición de la energía.

Si partimos de la funcional de la densidad de energía libre de Landau a campo cero por unidad de volumen,

$$\mathcal{L}(\rho) = \int \left[ \frac{1}{2} \gamma (\nabla \rho)^2 + at\rho^2 \right] dx, \quad (2.36)$$

$\gamma$  es una constante positiva que no depende de la temperatura en la cercanía de la región crítica. El segundo término corresponde a la parte homogénea de la densidad de energía libre, donde  $t$  es la temperatura reducida y  $a$  es un coeficiente que depende de ésta.

Si expresamos la densidad en series de Fourier como

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.37)$$

$$\rho_{\mathbf{Q}} = \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.38)$$

escribimos  $\mathcal{L}(\rho)$  como

$$\mathcal{L}(\rho) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \int d\mathbf{r} \left[ \left( \frac{1}{2} \gamma (-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}') + at \right) \rho_{\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}'} \right] e^{i(\mathbf{Q} + \mathbf{Q}') \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.39)$$

de tal forma que

$$\mathcal{L}(\rho) = \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left[ \frac{1}{V} \left( \frac{1}{2} \gamma (-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}') + at \right) \rho_{\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{Q} + \mathbf{Q}', 0} \right], \quad (2.40)$$

donde usamos

$$\int e^{i(\mathbf{Q} + \mathbf{Q}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = V \delta_{\mathbf{Q} + \mathbf{Q}', 0}. \quad (2.41)$$

Finalmente la ec. 2.40 es,

$$\mathcal{L}(\rho) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{Q}} \frac{1}{2} |\rho_{\mathbf{Q}}|^2 [2at + \gamma Q^2]. \quad (2.42)$$

El teorema de equipartición de la energía establece que si un grado de libertad contribuye solamente con un término cuadrático al hamiltoniano, entonces la energía promedio del término correspondiente es  $k_{\beta} T / 2$  de tal forma que,

$$\langle |\rho_{\mathbf{Q}}|^2 \rangle \frac{2at + \gamma Q^2}{V} = k_{\beta} T \quad (2.43)$$

y

$$\langle |\rho_{\mathbf{Q}}|^2 \rangle = \frac{k_{\beta} T V}{2at + \gamma Q^2}. \quad (2.44)$$

En términos de  $\rho_{\mathbf{Q}}$  (ec. 2.38) encontramos la transformada de Fourier de la función de correlación  $G$ ,

$$\langle |\rho_{\mathbf{Q}}|^2 \rangle = V \tilde{G}(\mathbf{Q}), \quad (2.45)$$

entonces de acuerdo con 2.44 escribimos

$$\tilde{G}(Q) = \frac{k_{\beta}T}{2at + \gamma Q^2} = \frac{k_{\beta}T}{\gamma} \frac{1}{Q^2 + \xi^{-2}}, \quad (2.46)$$

donde  $\xi = (\gamma/2at)^{1/2}$ . En campo medio, obtenemos el estado uniforme con  $Q = 0$ . Los estados con  $Q$  distinto de cero representan fluctuaciones.

### Función de correlación en fluidos inhomogéneos

Al principio del capítulo introducimos la función de correlación en la ec. 2.3, ésta función es establecida en general para fluidos inhomogéneos. Aclaremos que la inversa de  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es la función de correlación directa  $C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , es decir,

$$\int C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.47)$$

donde  $C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  se define en términos de la función de correlación OZ,  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , a través de la ec.,

$$C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} - C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.48)$$

En particular, cuando estudiamos sistemas físicos en mecánica estadística a través de una funcional de la densidad,

$$C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta \left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho_0}. \quad (2.49)$$

Es decir dada la funcional de la densidad, como veremos más adelante, podemos encontrar la función de correlación directa  $C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y la función de correlación total  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ .

### Fluctuaciones y eigenvalores

Es posible en la teoría de funcionales de la densidad estudiar pequeñas fluctuaciones de la densidad en un sistema inhomogéneo a través de la determinación de la matriz de estabilidad, la matriz de segundas derivadas de la funcional de la energía libre con respecto a  $\rho$  en cada punto del sistema (ec. 2.49). Las eigenfunciones y los eigenvalores de esta matriz representan respectivamente los eigenmodos de las fluctuaciones y las susceptibilidades inversas del sistema a estas fluctuaciones.

La matriz de estabilidad es identificada con la función de correlación directa inhomogénea. La función de correlación total y el factor de estructura de los estados inhomogéneos pueden ser determinados mediante el espectro de eigenfunciones y eigenvalores.

Es decir, si obtenemos la estructura de equilibrio de un fluido de un solo componente minimizando su energía libre  $F[\rho(\mathbf{r})]$  con respecto a la densidad,

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (2.50)$$

Las fluctuaciones alrededor de esta estructura de equilibrio pueden ser analizadas mediante el espectro de la segunda variación  $\delta^2 F / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')$  evaluada en el perfil de equilibrio  $\rho_e$ . Si la



solución de la ec. 2.50 corresponde a una estructura estable, es decir, a un verdadero estado de equilibrio o equilibrio metaestable, el eigenvalor es positivo.

Como caso particular consideremos la funcional de la densidad correspondiente al gran potencial en la aproximación de gradiente cuadrado en un sistema infinito,

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \int \left[ f(\rho(\mathbf{r})) - \mu\rho(\mathbf{r}) + \kappa|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (2.51)$$

donde  $f(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen de un fluido uniforme,  $\mu$  es el potencial químico y asumimos que  $\kappa$  (el equivalente de  $\gamma$  en la funcional de Landau) es independiente de  $\rho(\mathbf{r})$ .

La ecuación de Euler-Lagrange es,

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = \frac{\delta f}{\delta\rho} - \mu - 2\kappa\nabla^2\rho = 0, \quad (2.52)$$

cuya solución son los perfiles de la densidad en equilibrio.

La segunda variación de  $\Omega$  después de la integración por partes es

$$\delta^2\Omega = \frac{1}{2} \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[ \left. \frac{\partial^2 f}{\partial\rho^2} \right|_{\rho_e} \delta\rho(\mathbf{r}) - 2\kappa\nabla^2\delta\rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r},$$

donde  $\delta\rho(\mathbf{r})$  es una pequeña variación del perfil de densidad la cual se desvanece en las fronteras del sistema.

Si  $\Psi_n(\mathbf{r})$  son las eigenfunciones de la “ecuación de Schrödinger”

$$\frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial\rho^2} \right|_{\rho_e} \Psi_n(\mathbf{r}) - \kappa\nabla^2\Psi_n(\mathbf{r}) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

(la segunda derivada  $\partial^2 f/\partial\rho^2|_{\rho_e}$  es el equivalente del potencial  $V(\mathbf{r})$  de una partícula). Los eigenmodos de las fluctuaciones de la intercara son la eigenfunciones asociadas a los eigenvalores  $E_n$ , de un problema en mecánica cuántica de una partícula en un potencial  $V(\mathbf{r})$ . Para cualquier fluctuación en la densidad  $\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_n c_n\Psi_n(\mathbf{r})$  y  $\delta^2\Omega$  adquiere la forma,

$$\delta^2\Omega = \sum_n E_n [c_n]^2, \quad (2.54)$$

de tal manera que existe una contribución de cada eigenfunción  $\Psi_n(\mathbf{r})$  que involucra  $E_n$  en  $\delta^2\Omega$ .

Si el sistema consiste de dos fases separadas por una intercara plana (en ausencia de campos externos) perpendicular a la dirección  $z$  y contiene un solo componente de la densidad  $\rho(z)$ , entonces existe un eigenvalor cero asociado con la traslación de la intercara en la dirección  $z$  sin algún cambio en su estructura interna y la eigenfunción asociada es proporcional a  $\rho'(z)$ . Como el perfil estacionario para una intercara plana es estable todos los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger para tal caso son positivos. Si consideramos fluctuaciones en la densidad en direcciones paralelas a la intercara en equilibrio obtenemos el espectro de ondas capilares (ver apéndice C).

Bukman, et. al. [3] han calculado el espectro de eigenvalores para el caso de una intercara plana y han encontrado algunas características usando distintos modelos de energía libre,

incluyendo la aproximación gradiente cuadrado. Cuando sólo son permitidas deformaciones uniformes a través del plano de la intercara, en la mayoría de los casos solamente dos eigenvalores discretos existen bajo el continuo.

En tal caso, el primer eigenvalor es cero y su eigenfunción corresponde a una traslación del perfil. La eigenfunción puede ser representada mediante oscilaciones sinusoidales a lo largo del plano como resultado de una banda de ondas capilares. Entre los modos normales de fluctuación figura uno que corresponde al ancho o estrecho de la intercara en la dirección  $z$ ; es decir un incremento o decremento de la magnitud de  $\rho'(z)$  en la región interfacial. Esta fluctuación ha sido encontrada en el trabajo de Robledo, et. al. [34], donde el eigenvalor es asociado a un coeficiente de tensión interfacial del ensachamiento del perfil. Los eigenvalores en el continuo se asocian a fluctuaciones sinusoidales normales a la intercara plana que comprenden el volumen entero e incorporan el bulto del sistema.

También se han calculado las fluctuaciones de la línea de contacto [35] donde tres fases se encuentran, mediante la determinación del espectro con la matriz de estabilidad asociada a esta geometría. Tres eigenvalores en la base de una banda de estados corresponden a fluctuaciones en las cuales la posición de la línea de contacto y las intercaras cambian, aunque la estructura de la región inhomogénea permanece inalterada.

Los eigenvalores y las eigenfunciones de la matriz de estabilidad han sido determinados para los casos específicos donde la intercara tiene geometría cilíndrica y esférica [4] dentro de la aproximación de gradiente cuadrado y con un modelo de densidad de energía libre continuo de triple parábola. La intercara plana (figs. 2.1 y 2.2) tiene dos eigenvalores discretos bajo un continuo. Las intercaras cilíndrica y esférica tienen dos eigenvalores discretos y cuando el radio de estas intercaras diverge la situación es reducida al sistema de un plano. Sin embargo, el primer eigenvalor para la intercaras curvadas es negativo indicando que éstas son inestables a fluctuaciones en la medida de sus radios. En este caso se establece una concordancia con el criterio de estabilidad dado por la ecuación de Laplace y la descripción clásica de la nucleación.

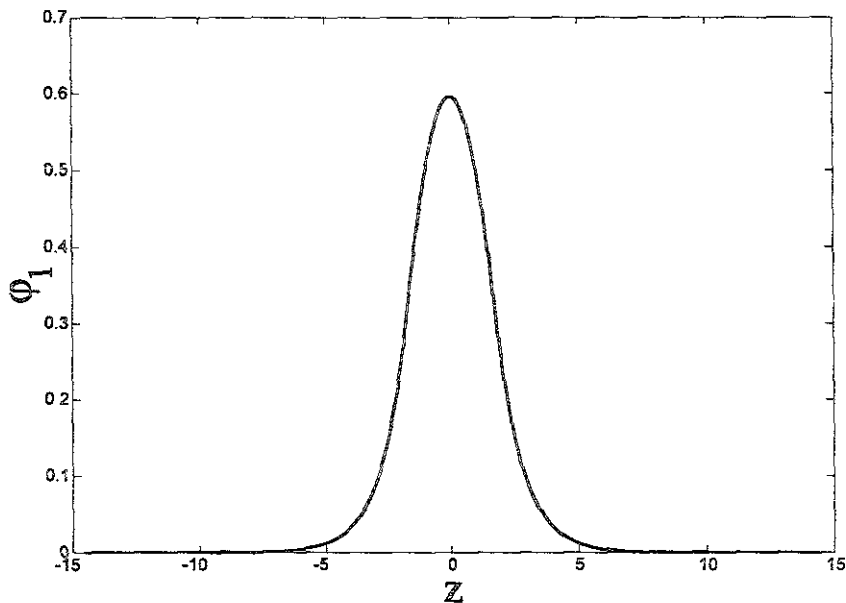


Figura 2.1: Primera eigenfunción localizada para la intercara plana calculada usando un modelo de gradiente cuadrado y un modelo continuo de la densidad de energía libre de triple parábola (ref. [4]). La fluctuación corresponde a un desplazamiento en el perfil.

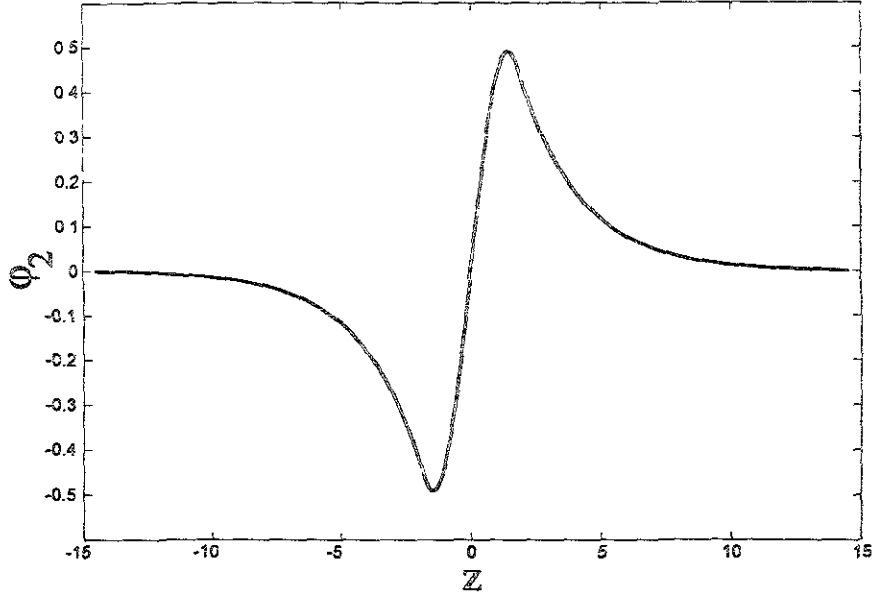


Figura 2.2: Segunda eigenfunción localizada que es interpretada como un cambio en el ancho del perfil.

### Correlaciones en intercaras planas

En la sección anterior tratamos fluctuaciones de la densidad en intercaras planas para un caso específico de la aproximación gradiente cuadrado. En esta sección explicaremos cómo podemos calcular las correlaciones entre las fluctuaciones en el caso de una intercara plana.

Para una intercara plana la función de correlación la podemos escribir como

$$C^{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C^{in}(R, z, z'), \quad (2.55)$$

donde  $\mathbf{R}$  ( de magnitud  $R$  ) es el vector paralelo a la intercara,  $R^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2$ . Si definimos la transformada de Fourier de 2.55,

$$C^{in}(z, z'; Q) = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} C^{in}(R, z, z') d\mathbf{R}, \quad (2.56)$$

entonces podemos calcular la función de correlación directa para casos particulares como el visto en la sección anterior (veáse por ejem. también la ref. [37]) donde la transformada de la ec. 2.56 la escribimos como

$$C^{in}(z, z'; Q) = \left[ \frac{d^2 f}{d\rho^2(z)} \Big|_{\rho_c} - 2\kappa \frac{\partial^2}{\partial z'^2} + 2\kappa Q^2 \right] \delta(z - z'). \quad (2.57)$$

Si sustituímos la ec. 2.57 en la ec. integral

$$\int C^{in}(z, z''; Q) G(z'', z'; Q) dz'' = \delta(z - z'), \quad (2.58)$$

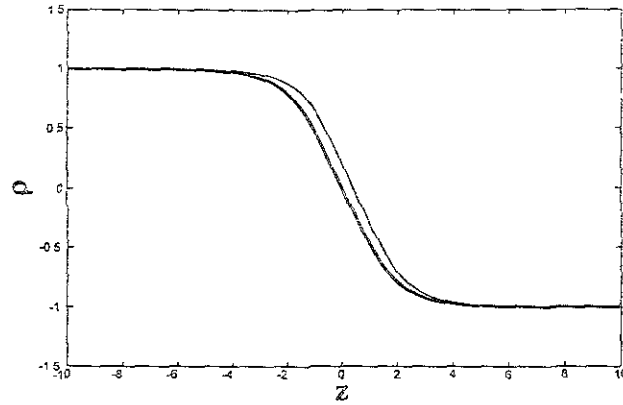


Figura 2.3: Fluctuación de desplazamiento de la intercara donde  $\rho = \rho_e + \epsilon\delta\rho$  con  $\epsilon$  pequeño.  $\rho_e$  es el perfil de equilibrio (curva gruesa). Esta fluctuación es el resultado de transformar una pequeña cantidad de una de las fases en otra y ocurre sin cambio en la energía libre debido a que las fases se encuentran en equilibrio termodinámico (ref. [36]).

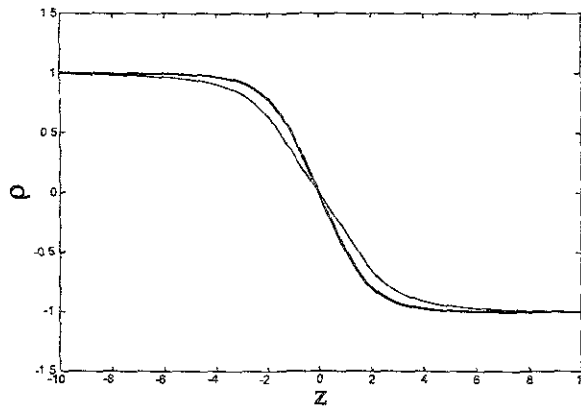


Figura 2.4: Fluctuación en el ancho de la intercara donde  $\rho = \rho_e + \epsilon\delta\rho$  con  $\epsilon$  pequeño.  $\rho_e$  es el perfil de equilibrio (curva gruesa). La eigenfunción (fig. 2.2) que corresponde a esta fluctuación tiene un análogo con el primer estado excitado de un oscilador mecánico-cuántico con un nodo. Esta fluctuación agrega densidad de un lado de la intercara y lo sustrae del otro lado (ref. [36]).

encontramos que  $G$  satisface la ecuación diferencial lineal

$$2\kappa \left( -\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) + Q^2 \right) G(z, z'; Q) = \delta(z - z'). \quad (2.59)$$

$G(z, z'; Q)$  es el equivalente de la función de Green de un problema de eigenvalores unidimensional y podemos desarrollarlo en términos de las eigenfunciones  $\Psi_n(\mathbf{r}) = \varphi_n(z)e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}}$ , donde  $E_n = \varepsilon_n + Q^2$ :

$$G(z, z'; Q) = \frac{1}{2\kappa} \sum_n \frac{\varphi_n(z)\varphi_n(z')}{\varepsilon_n + Q^2}. \quad (2.60)$$

### Correlaciones en la cercanía de la transición de mojado

En la transición continua de mojado completo el grosor  $l$  de la capa de mojado que se desarrolla en una intercara pared-vapor, diverge continuamente conforme el potencial químico del vapor en bulto se aproxima a su valor de saturación ( $\Delta\mu \rightarrow 0$ ). El crecimiento de la capa de mojado es acompañado por el crecimiento de fluctuaciones interfaciales. En este caso, el mojado completo es un ejemplo particular de criticalidad interfacial.

La transición de mojado completo ha sido esencialmente entendida a través de hamiltonianos efectivos [38] (ver apéndice C) por lo que la mayoría del trabajo se ha enfocado en el entendimiento de la transición de mojado crítico. Al respecto, simulaciones de Monte Carlo específicamente el estudio de un gas en malla por Binder, Landau y Ferrenberg [6] han revelado inconsistencias entre la simulación y la predicción teórica para mojado completo. Binder et. al. consideran una película delgada de Ising con campos superficiales opuestos, para lo cual confirman las características cualitativas del diagrama de fases producido por Parry y Evans [39]. En el intervalo de temperaturas  $T_{c,\infty} > T > T_M$  que corresponde a la región de una sola fase, la intercara se encuentra en promedio en el centro de la película. Observan una longitud de correlación proporcional a  $e^L$ , donde  $L$  es el ancho del capilar. Esto es cualitativamente parecido a la predicción de Parry y Evans en campo medio [17].

Binder et. al. [6] especulan en la definición de una nueva escala de longitud (al observar que la razón de amplitud  $\Theta = L/4\xi_b \ln(\xi_{||})$  para  $L \rightarrow \infty$  no es la unidad) por lo que Boulter y Parry [40, 41] argumentan que dicha razón de amplitud puede ser entendida introduciendo un nuevo hamiltoniano que toma en cuenta el acoplamiento entre la posición interfacial y las fluctuaciones del parámetro de orden cerca de la pared. Este argumento hace coincidir sus investigaciones con las simulaciones de Binder et. al.

Por otro lado, las fluctuaciones en la densidad alrededor de la estructura de equilibrio de fluidos confinados por paredes paralelas planas, han sido calculadas [5] para los casos de campos superficiales  $h_{1,2}$  opuestos simétricamente ( $h_1 = -h_2$ ) e idénticos ( $h_1 = h_2$ ), con un hamiltoniano en campo medio que modela fluidos con fuerzas de corto alcance.

Aquí se modela el fluido como un gas en una malla y se describe usando el lenguaje del magneto de Ising. Se define la funcional de la energía libre  $\mathcal{F}(m_{k,l,m}; J, J_{1,2}, h, h_1, h_2)$  en la aproximación de campo medio para un capilar de Ising en una red cúbica de  $K \times L \times M$  sitios con dos paredes planas paralelas en  $k = 1, K$ .

La matriz de estabilidad para este sistema es identificada con la función de correlación directa:

$$C_{k,l,m;k',l',m'} = \frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta m_{k,l,m} \delta m_{k',l',m'}}. \quad (2.61)$$

Para obtener las propiedades de la matriz de estabilidad se consideran las soluciones de la forma

$$\psi_{k,l,m}^n = e^{iq_y l} e^{iq_z m} \varphi_k^n \quad (2.62)$$

al problema de eigenvalores

$$\sum_{k'=1}^K \sum_{l'=1}^L \sum_{m'=1}^M C_{k,l,m;k',l',m'} \psi_{k',l',m'}^n = \lambda_n \psi_{k,l,m}^n. \quad (2.63)$$

Se determina la matriz de estabilidad para condiciones por arriba y bajo la temperatura de transición de mojado del sistema semi-infinito  $T_M$  encontrando en cada caso que las configuraciones de equilibrio son estables. Se identifican las fluctuaciones cercanas a las paredes y en la mitad del capilar y se discuten sus efectos cuando la separación de la pared  $L$  diverge.

Para paredes idénticas por arriba de  $T_M$ , los estados que coexisten despliegan películas de premojado y el eigenvalor más bajo describe la naturaleza de su crecimiento conforme  $L$  se incrementa. En el caso de paredes opuestas arriba de  $T_M$  la fluctuación localizada con el eigenvalor más bajo describe el desplazamiento de las películas de mojado que son traslaciones interfaciales conforme  $L \rightarrow \infty$ . Bajo  $T_M$  las fluctuaciones con el eigenvalor más bajo corresponden a deformaciones rígidas extendidas a través del capilar.

Se calcula el factor de estructura para los estados inhomogéneos y en el caso de paredes opuestas se obtiene un comportamiento Ornstein-Zernike en las paredes, pero en la mitad del capilar, en la región interfacial, se encuentran desviaciones significativas de esta teoría.

En nuestro caso nos interesa calcular el factor de estructura para un sistema inhomogéneo con una funcional de la densidad en el espacio continuo para fluidos en presencia de paredes (fluido con una pared y confinado) y compararlo con la curva Lorentziana tipo Ornstein-Zernike en referencia a los estudios anteriormente descritos [5] y [7]. Como hemos visto, en tales investigaciones se estudia el comportamiento del factor de estructura en las paredes y lejos de éstas de un fluido confinado y se analiza el comportamiento en la región cercana a la transición de mojado. Se ha entablado una discusión en cuanto a definir si el factor de estructura presenta un comportamiento OZ, ya que en el primer caso (ref. [5]) el factor de estructura es de tipo OZ en la pared y se desvía notoriamente lejos de ésta, en el segundo caso (ref. [7]), sucede lo contrario, el factor de estructura no obedece un comportamiento OZ en la pared, cuando  $Q$  es pequeña.

## Capítulo 3

# Cálculo de fluctuaciones y correlaciones

Introduciremos el método de cálculo para obtener los perfiles de densidad en equilibrio, sus fluctuaciones y las correlaciones entre éstas para el caso de las intercarras de un fluido confinado por paredes separadas una distancia  $L$ . Aquí usamos una funcional de la densidad en el espacio continuo con la aproximación gradiente cuadrado y dos formas simples de la parte homogénea de la energía libre (modelos DP y TP). Aplicaremos este método al sistema semi-infinito cuando en el fluido confinado  $L \rightarrow \infty$  (cap. 4). Además de los casos de las fluctuaciones en intercarras planas lo aplicaremos a la geometría esférica (cap. 7) con algunas variantes como veremos más adelante.

### Funcional de la densidad

Como punto de partida escribiremos la funcional de la densidad correspondiente al gran potencial con la aproximación de gradiente cuadrado, para un fluido confinado por paredes planas de área infinita cuya separación es  $L$ ,

$$\begin{aligned}\Omega(\rho(z; \mathbf{R})) &= \int_0^L dz \int d\mathbf{R} \left[ f(\rho) - \mu\rho + \frac{A(\rho)}{2} (\nabla\rho)^2 \right] \\ &+ \int \left[ \psi_0(\rho_0) + \frac{B_0}{2} (\nabla_{\perp}\rho_0)^2 \right] d\mathbf{R} \\ &+ \int \left[ \psi_L(\rho_L) + \frac{B_L}{2} (\nabla_{\perp}\rho_L)^2 \right] d\mathbf{R}.\end{aligned}\quad (3.1)$$

$\mu$  es el potencial químico o campo de bulto,  $z$  ( $0 < z < L$ ) y  $\mathbf{R}$  corresponden respectivamente a la coordenada perpendicular y al vector paralelo a la intercarras. Las cantidades  $f(\rho)$  y  $A(\rho)$ , se pueden obtener mediante un desarrollo funcional riguroso para sistemas con interacciones de corto alcance (ver [34] y referencias ahí). En tal desarrollo las expresiones para  $f$  y  $A$  resultan:

$$f(\rho) = kT \left\{ \rho(\mathbf{r}) \left[ \ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1 \right] - \frac{1}{2} \rho^2(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}'; \rho(\mathbf{r})) \right\}, \quad (3.2)$$

$$A(\rho) = \frac{1}{3!} kT \int d\mathbf{r}' \mathbf{r}'^2 c(\mathbf{r}'; \rho(\mathbf{r})). \quad (3.3)$$

$\lambda$  es la longitud térmica de de Broglie,  $c(\mathbf{r}'; \rho(\mathbf{r}))$  es la función de correlación directa de un fluido isotrópico uniforme de densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . En nuestro problema, el coeficiente  $A$  no dependerá de la densidad y será una constante.  $f(\rho)$  tendrá una forma analítica sencilla al usar modelos que introduciremos posteriormente.

La presencia de la pared se modela, mediante varios campos de superficie contenidos en la definición de las funciones  $\psi_0$  y  $\psi_L$  y los coeficientes  $B_0$  y  $B_L$  del gradiente en dirección paralela a la intercara  $\nabla_{\perp}(\rho_{0,L})$ .  $\rho_0$  y  $\rho_L$  son los valores de la densidad en cada una de las paredes;  $\psi_0$  y  $\psi_L$  se definen mediante las ecs.,

$$\psi_0(\rho_0) = -\frac{g}{2}\rho_0^2 + (\mu - \mu_0)\rho_0, \quad (3.4)$$

$$\psi_L(\rho_L) = -\frac{g}{2}\rho_L^2 + (\mu - \mu_L)\rho_L, \quad (3.5)$$

donde  $g$  es el parámetro de exacerbamiento que mide la diferencia que existe con las interacciones entre partículas que residen en la superficie y las interacciones entre las que se encuentran en el bulto.  $\mu_0$  y  $\mu_L$  son los campos que ejercen cada una de las paredes sobre las partículas del fluido. Definiremos  $B_0 = B_L = B$  como un parámetro que depende de  $g$  en la forma

$$B = \frac{(g+1)}{4}, \quad (3.6)$$

de acuerdo a la equivalencia establecida con un modelo en malla (ver apéndice B).

### Estabilidad del perfil de equilibrio

La primera variación de la funcional de la densidad (ec. 3.1) es

$$\begin{aligned} \delta\Omega(\rho) &= \int_0^L dz \int d\mathbf{R} [f'(\rho)\delta\rho - \mu\delta\rho + A\nabla\rho \cdot \nabla\delta\rho] \\ &+ \int d\mathbf{R} [\psi'_0(\rho_0)\delta\rho_0 + B\nabla_{\perp}\rho_0 \cdot \nabla_{\perp}\delta\rho_0] \\ &+ \int d\mathbf{R} [\psi'_L(\rho_L)\delta\rho_L + B\nabla_{\perp}\rho_L \cdot \nabla_{\perp}\delta\rho_L], \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde  $\delta\rho_0 = \delta\rho|_{z=0}$  y  $\delta\rho_L = \delta\rho|_{z=L}$ . Integrando por partes e igualando a cero obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange,

$$f'(\rho) - \mu - A\nabla^2\rho = 0, \quad (3.8)$$

con las condiciones en la frontera definidas por

$$-\nabla\rho|_{z=0} + \psi'_0(\rho_0) - B\nabla_{\perp}^2\rho_0 = 0, \quad (3.9)$$

$$\nabla\rho|_{z=L} + \psi'_L(\rho_L) - B\nabla_{\perp}^2\rho_L = 0. \quad (3.10)$$

Si el perfil varía en una sola dirección, (coordenada perpendicular a la intercara), entonces las ecs. 3.8, 3.9 y 3.10 son

$$f'(\rho) - \mu - A\frac{d^2\rho}{dz^2} = 0, \quad (3.11)$$



$$-\left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=0} + \psi'_0(\rho_0) = 0, \quad (3.12)$$

$$\left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=L} + \psi'_L(\rho_L) = 0. \quad (3.13)$$

La solución que satisface la ec. 3.11 con las condiciones de las ecs. 3.12 y 3.13 es el perfil de equilibrio, que es definido al conocer la forma de  $f(\rho)$ .

Para estudiar pequeñas fluctuaciones alrededor del perfil de equilibrio determinamos la segunda variación de  $\Omega(\rho(z; \mathbf{R}))$ :

$$\begin{aligned} \delta^2 \Omega(\rho(z; \mathbf{R})) &= \frac{1}{2} \int_0^L dz \int d\mathbf{R} [f''(\rho) \delta\rho \delta\rho + A \nabla \delta\rho \cdot \nabla \delta\rho] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} [\psi''_0 \delta\rho_0 \delta\rho_0 + B \nabla_{\perp} \delta\rho_0 \cdot \nabla_{\perp} \delta\rho_0] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} [\psi''_L \delta\rho_L \delta\rho_L + B \nabla_{\perp} \delta\rho_L \cdot \nabla_{\perp} \delta\rho_L]. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Integrando por partes resulta

$$\begin{aligned} \delta^2 \Omega(\rho) &= \frac{1}{2} \int_0^L dz \int d\mathbf{R} [f''(\rho) \delta\rho \delta\rho - A \delta\rho \nabla^2 \delta\rho] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \left[ \psi''_0 \delta\rho_0 \delta\rho_0 - A \delta\rho_0 \frac{d\delta\rho_0}{dz} - B \delta\rho_0 \nabla_{\perp}^2 \delta\rho_0 \right] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \left[ \psi''_L \delta\rho_L \delta\rho_L + A \delta\rho_L \frac{d\delta\rho_L}{dz} - B \delta\rho_L \nabla_{\perp}^2 \delta\rho_L \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hemos visto que una variación cualquiera se puede escribir en términos de una base completa de funciones  $\Psi_n(\mathbf{r})$ ; es decir,  $\delta\rho = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{r})$  de tal manera que existe una contribución de cada  $\Psi_n$  a  $\delta^2 \Omega$  que llamaremos  $E_n$ . Entonces las  $\Psi_n(\mathbf{r})$  son identificadas como las funciones propias que satisfacen la ecuación de Schrödinger

$$f'' \Psi_n - A \nabla^2 \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (3.16)$$

donde  $\partial^2 f / \partial \rho^2|_{\rho_e}$  (segunda derivada de la parte homogénea de la energía libre evaluada en el perfil de equilibrio), es el equivalente del potencial  $V(\rho(z))$ . Las condiciones en la frontera apropiadas para estas eigenfunciones están dadas por

$$\psi''_0 \Psi_n(z, \mathbf{R})|_{z=0} - \left. \frac{\partial \Psi_n(z, \mathbf{R})}{\partial z} \right|_{z=0} - B \nabla_{\perp}^2 \Psi_n(z, \mathbf{R})|_{z=0} = 0, \quad (3.17)$$

$$\psi''_L \Psi_n(z, \mathbf{R})|_{z=L} + \left. \frac{\partial \Psi_n(z, \mathbf{R})}{\partial z} \right|_{z=L} - B \nabla_{\perp}^2 \Psi_n(z, \mathbf{R})|_{z=L} = 0. \quad (3.18)$$

Si  $\varphi_n(z)$  es una función sólo de la coordenada perpendicular a la intercara, las funciones de onda totales se escriben como  $\Psi_n(\mathbf{r}) = \varphi_n(z) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}}$  donde  $\mathbf{Q}$  es un vector de onda paralelo a la intercara que caracteriza a las fluctuaciones. Entonces,

$$V(z)\varphi_n(z) - A \frac{d^2\varphi_n(z)}{dz^2} = \varepsilon_n \varphi_n(z), \quad (3.19)$$

donde  $E_n(Q) = \varepsilon_n + Q^2$ .

Las eigenfunciones  $\varphi_n$  satisfacen las condiciones en la frontera:

$$\varphi_n(0) \psi_0'' - \left. \frac{d\varphi_n}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (3.20)$$

$$\varphi_n(L) \psi_L'' + \left. \frac{d\varphi_n}{dz} \right|_{z=L} = 0. \quad (3.21)$$

### Energía libre de doble parábola (Modelo DP)

Existen varias formas analíticas que podemos usar para describir la coexistencia de fases homogéneas para el sistema que nos interesa. En tal caso, una vez que se tiene la parte homogénea de la energía libre  $f(\rho)$  podemos, al menos numéricamente, obtener el perfil de densidad de equilibrio. Con este perfil calculamos el potencial  $f''(\rho)|_{\rho_e}$  y describimos sus fluctuaciones.

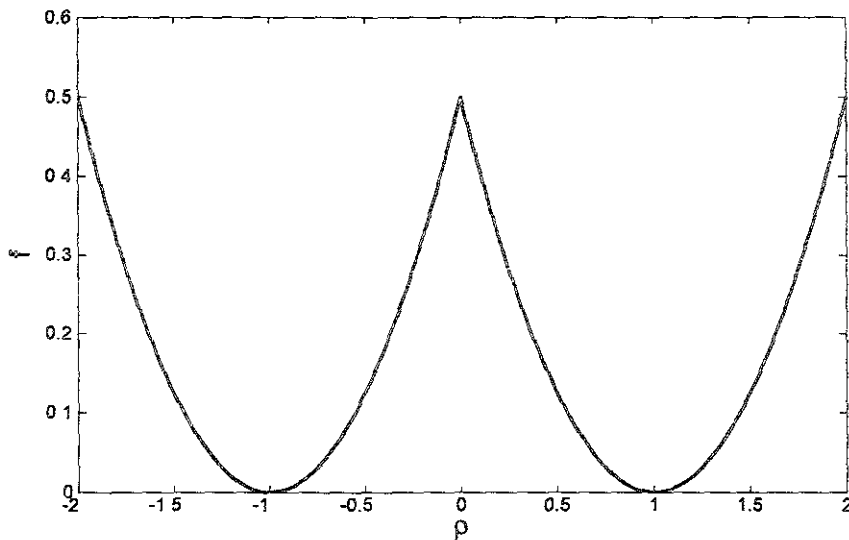


Figura 3.1: Modelo de doble parábola para la función de energía libre homogénea. El punto donde se cruzan las parábolas corresponde a  $\rho = 0$ .

Como deseamos mantener en lo posible nuestros cálculos analíticos podemos escoger la función  $f(\rho)$  compuesta de parábolas definidas en dos intervalos de la variable  $\rho$  en la forma

$$f(\rho) = \begin{cases} w(\rho + \rho_b)^2, & \rho < 0, \text{ (Región II)} \\ w(\rho - \rho_b)^2, & \rho > 0. \text{ (Región I)} \end{cases} \quad (3.22)$$

$f(\rho)$  contiene dos mínimos que representan los estados de equilibrio en bulto (donde  $\rho = \pm\rho_b$ ), para potencial químico  $\mu = 0$ . Es fácil demostrar que  $w$ ,  $\rho_0$  y  $A$  en las ecs. 3.1 y 3.22 representan escalas de energía libre, densidad y de distancias por lo que en el resto de este trabajo fijaremos los valores  $w = \frac{1}{2}$ ,  $\rho_b = \pm 1$  y  $A = 1$ .

### Perfil de equilibrio

Si  $\rho$  varía en una dirección perpendicular a la intercara, al sustituir  $f'(\rho)$  en la ecuación de Euler-Lagrange resulta

$$(\rho_I - 1) - \mu - \frac{d^2 \rho_{II}}{dz^2} = 0, \quad (3.23)$$

$$(\rho_{II} + 1) - \mu - \frac{d^2 \rho_I}{dz^2} = 0. \quad (3.24)$$

En las ecuaciones anteriores el perfil es definido en las regiones  $I$  y  $II$  del capilar.  $\rho_I$  ( $\rho > 0$ ) corresponde al intervalo donde  $0 < z < l$  y  $\rho_{II}$  ( $\rho < 0$ ) al intervalo donde  $l < z < L$ .  $l$  es la capa de mojado y corresponde al valor de  $z$  donde la densidad es cero.

De acuerdo con las ecs. 3.23 y 3.24, el perfil de equilibrio es de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I e^z + B_I e^{-z} + \mu + 1, & 0 < z < l, \\ A_{II} e^z + B_{II} e^{-z} + \mu - 1, & l < z < L. \end{cases} \quad (3.25)$$

Los coeficientes  $A_{I,II}$  y  $B_{I,II}$  son encontrados cuando la ec. 3.25 satisface la ec. 3.11 con las condiciones en la frontera (ecs. 3.12 y 3.13). Además, en  $z = l$ , el perfil y su primera derivada son continuos.

### Fluctuaciones y correlaciones

En la ecuación de Schrödinger el potencial  $V(\rho(z))$  es,

$$\left. \frac{d^2 f}{dz^2} \right|_{\rho_c} = 1 - 2\delta(\rho(z) - \rho(l)), \quad (3.26)$$

con  $\rho(l) = 0$ . Para este caso,  $V(z)$  es un potencial delta definido en  $z = l$ .

Requerimos que las eigenfunciones sean continuas en  $z = l$ ,

$$\varphi_{n,(I)}(l) = \varphi_{n,(II)}(l), \quad (3.27)$$

con  $\varphi_{n,(I)}(z)$  y  $\varphi_{n,(II)}(z)$  definidas en las regiones  $0 < z < l$  y  $l < z < L$ , respectivamente. Estas funciones satisfacen la ecuación

$$\varphi_n(z) - \frac{d^2 \varphi_n(z)}{dz^2} = \varepsilon_n \varphi_n(z) \quad (3.28)$$

y son de la forma

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)} e^{k_n z} + B_{n,(I)} e^{-k_n z}, \\ A_{n,(II)} e^{k_n z} + B_{n,(II)} e^{-k_n z}, \end{cases} \quad (3.29)$$

siendo  $k_n = (1 - \varepsilon_n)^{1/2}$ .

En  $z = l$ , la derivada de las eigenfunciones es discontinua y en este caso las  $\varphi_n(z)$  cumplen cierta condición. Esta propiedad la determinamos al sustituir el valor del potencial definido en  $l$  en la ec. de Schrödinger:

$$-2\delta(\rho(z))\varphi_n(z) = \frac{d^2\varphi_n(z)}{dz^2} + \varepsilon_n\varphi_n(z), \quad (3.30)$$

al integrar, obtenemos

$$\int_{l^-}^{l^+} \frac{-2\delta(z-l)}{\left|\frac{d\rho}{dz}\right|_{z=l}} \varphi_n(z) dz = \int_{l^-}^{l^+} \frac{d^2\varphi_n(z)}{dz^2} dz, \quad (3.31)$$

donde hemos usado la propiedad de la función Delta:

$$\frac{-2\delta(z-l)}{\left|\frac{d\rho}{dz}\right|_{z=l}} = -2\delta(\rho(z)). \quad (3.32)$$

El resultado de la integral de la ec. 3.31 nos proporciona la condición que cumplen las derivadas de las eigenfunciones en  $z = l$ :

$$\frac{-2\varphi_n(l)}{\left|\frac{d\rho}{dz}\right|_{z=l}} = \frac{d\varphi_n(z)}{dz} \Big|_{l^-}^{l^+}. \quad (3.33)$$

Las eigenfunciones  $\varphi_n(z)$  son definidas cuando calculamos el espectro de eigenvalores. Este espectro se determina cuando las  $\varphi_n(z)$  satisfacen las ecs. 3.20, 3.21, 3.33 y 3.27. Este sistema de ecuaciones es homogéneo y tiene solución cuando el determinante es cero. Una vez que logremos este cálculo, las eigenfunciones completas  $\Psi_n(z; \mathbb{R}) = \varphi_n(z)e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbb{R}}$  pueden ser determinadas.

### Factor de estructura

Con el modelo de la funcional de la densidad de la ec. 3.1 podemos calcular la función de correlación  $G(z, z')$  cuya transformada de Fourier  $G(z, z'; Q)$  satisface la ec. 2.59. En tal caso,  $G(z, z'; Q)$  es la función de Green y para calcularla seguiremos el método propuesto en la ref. [42].

Para esto, procedemos de la siguiente manera: sean las dos regiones  $I$  y  $II$  definidas en los intervalos  $0 < z < l$  y  $l < z < L$ , respectivamente. En cada región calculamos las funciones  $\phi_{I(<)}$ ,  $\phi_{I(>)}$ , y  $\phi_{II(<)}$ ,  $\phi_{II(>)}$  de la forma

$$\phi(z; Q) = a_{I,II(<,>)} e^{-k_R z} + b_{I,II(<,>)} e^{k_R z}, \quad (3.34)$$

con  $k_R = (V + Q^2)^{\frac{1}{2}} = (1 + Q^2)$ .

Cada par de funciones satisface las condiciones impuestas a las eigenfunciones  $\varphi_n(z)$  (ecs. 3.20, 3.21, 3.27 y 3.33). Esto quiere decir que  $\phi_{I(<)}(z)$  y  $\phi_{II(>)}(z)$  satisfacen las condiciones en las paredes:

$$\psi_0'' \phi_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} - \phi'_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} + BQ^2 \phi_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} = 0, \quad (3.35)$$

$$\psi_L'' \phi_{II(>)}(z) \Big|_{z=L} + \phi'_{II(>)}(z) \Big|_{z=L} + BQ^2 \phi_{II(>)}(z) \Big|_{z=L} = 0, \quad (3.36)$$

que las funciones  $\phi_{(<)}(z)$  y  $\phi_{(>)}(z)$  son continuas en  $l$ :

$$\phi_{I(<)}(l) = \phi_{II(<)}(l), \quad (3.37)$$

$$\phi_{I(>)}(l) = \phi_{II(>)}(l), \quad (3.38)$$

y que sus derivadas sean discontinuas:

$$\phi'_{II(<)}(l) - \phi'_{I(<)}(l) = -2\phi_{<}(l) \left| \frac{d\rho}{dz} \Big|_{z=l} \right|^{-1}, \quad (3.39)$$

$$\phi'_{II(>)}(l) - \phi'_{I(>)}(l) = -2\phi_{>}(l) \left| \frac{d\rho}{dz} \Big|_{z=l} \right|^{-1}. \quad (3.40)$$

De tal manera que el factor de estructura queda determinado como

$$G(z, z'; Q) = \begin{cases} \frac{-\phi_{I(<)}(z_<)\phi_{I(>)}(z_>)}{W_I}, & 0 < z < l, \\ \frac{-\phi_{II(<)}(z_<)\phi_{II(>)}(z_>)}{W_{II}}, & l < z < L, \end{cases} \quad (3.41)$$

donde  $z_< = z$ , si  $z < z'$  y  $z_< = z'$ , si  $z > z'$  (con una definición equivalente para  $z_>$ ).  $W_{I,II}$  son los wronskianos en cada región:

$$W_I = \phi_{I(<)}(z_<; Q) \phi'_{I(>)}(z_>; Q) - \phi'_{I(<)}(z_<; Q) \phi_{I(>)}(z_>; Q), \quad (3.42)$$

$$W_{II} = \phi_{II(<)}(z_<; Q) \phi'_{II(>)}(z_>; Q) - \phi'_{II(<)}(z_<; Q) \phi_{II(>)}(z_>; Q), \quad (3.43)$$

cuando las variables  $z$  y  $z'$  están situadas del mismo lado del capilar y con definiciones similares cuando están en distintos lados.

## Energía libre de triple parábola (Modelo TP)

Si en la ec. de Euler-Lagrange introducimos la energía libre en la forma

$$f(\rho) = \begin{cases} w(\rho + \rho_b)^2, & \rho < -\rho_0, \quad (\text{Región III}) \\ w(1 - \rho_0) \left(1 - \frac{\rho^2}{\rho_0}\right), & -\rho_0 < \rho < \rho_0, \quad (\text{Región II}) \\ w(\rho - \rho_b)^2, & \rho_0 < \rho, \quad (\text{Región I}) \end{cases} \quad (3.44)$$

entonces hablamos de un modelo de energía de triple parábola.  $f(\rho)$  que es formada de tres parábolas que son continuas en los puntos  $\pm\rho_0$ . Hemos aclarado que los valores adecuados para  $w$  y  $\rho_b$  son  $1/2$  y  $\pm 1$ , respectivamente.

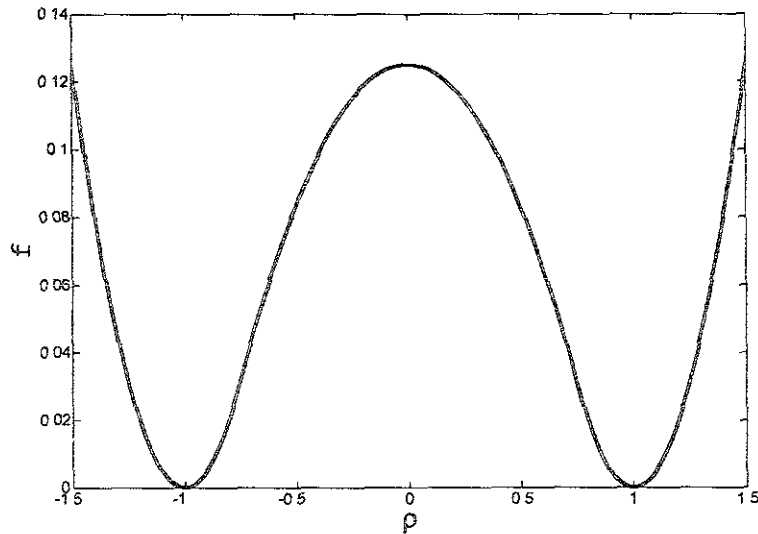


Figura 3.2: Parte homogénea de la energía libre correspondiente al modelo de triple parábola donde  $\pm\rho_0$ , son los valores de la densidad donde se cruzan las parábolas (aquí  $\rho_0 = 0.75$ ).

## Perfil de equilibrio

El perfil de equilibrio queda determinado cuando satisface la ec. de Euler-Lagrange y las condiciones en la frontera (ecs. 3.12 y 3.13). Generalizando al caso de triple parábola el perfil es definido ahora como

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_I, & 0 < z < z_1, \\ \rho_{II}, & z_1 < z < z_2, \\ \rho_{III}, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (3.45)$$

$z_1$  y  $z_2$  son los puntos del perfil asociados a los valores  $\rho_0$  y  $-\rho_0$ , respectivamente. El perfil y sus derivadas primera y segunda son continuos en los puntos  $z_1$  y  $z_2$ ; es decir,

$$\rho_{I,II}(z_1) = \rho_{I,II}(z_1), \quad (3.46)$$

$$\rho_{II,III}(z_2) = \rho_{I,III}(z_2), \quad (3.47)$$

$$\rho'_{I,II}(z_1) = \rho'_{I,III}(z_1), \quad (3.48)$$

$$\rho'_{II,III}(z_2) = \rho'_{I,III}(z_2), \quad (3.49)$$

$$\rho''_{I,II}(z_1) = \rho''_{I,III}(z_1), \quad (3.50)$$

$$\rho''_{II,III}(z_2) = \rho''_{I,III}(z_2), \quad (3.51)$$

donde  $\rho_I$  y  $\rho_{III}$  son de la forma

$$\rho_{I,III}(z) = A_{I,III} e^z + B_{I,III} e^{-z} \pm \rho_b. \quad (3.52)$$

En la región central del capilar el perfil es definido como

$$\rho_{II}(z) = A_{II} \sin(k_p z) + B_{II} \cos(k_p z) + \rho_p, \quad (3.53)$$

donde  $\pm \rho_b = \mu \pm 1$ ,  $k_p = [(1 - \rho_0)/\rho_0]^{1/2}$  y  $\rho_p = -\mu/(k_p)^2$ .

## Fluctuaciones y correlaciones

Para calcular las fluctuaciones en la densidad el análogo mecánico-cuántico corresponde a una partícula en un potencial de pozo cuadrado definido como

$$V(z) = \begin{cases} 1, & 0 < z < z_1, \\ \frac{\rho_0 - 1}{\rho_0}, & z_1 < z < z_2, \\ 1, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (3.54)$$

En este caso las eigenfunciones  $\varphi_n(z)$  que determinan las eigenfunciones totales  $\Psi_n(z; Q)$  que satisfacen la ec. de Schrödinger son determinadas como

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} \varphi_{n,(I)}, & 0 < z < z_1, \\ \varphi_{n,(II)}, & z_1 < z < z_2, \\ \varphi_{n,(III)}, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (3.55)$$

$\varphi_{n,(I)}(z)$  y  $\varphi_{n,(III)}(z)$  son de la forma

$$\varphi_{n,(I,III)}(z) = A_{n,(I,III)} e^{k_n z} + B_{n,(I,III)} e^{-k_n z} \quad (3.56)$$

y en la región  $II$ ,

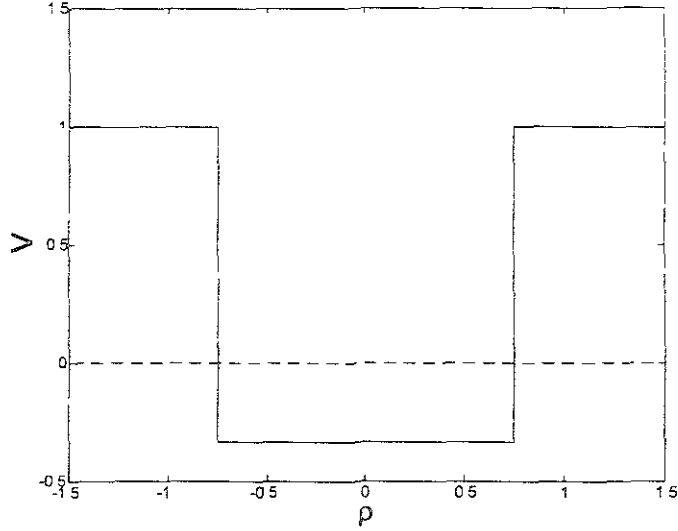


Figura 3.3: Potencial de pozo rectangular definido para el modelo de triple parábola.

$$\varphi_{n,(II)}(z) = A_{n,(II)} \sin(k_n^{(c)} z) + B_{n,II} \cos(k_n^{(c)} z), \quad (3.57)$$

con  $k_n = (1 - \varepsilon_n)^{1/2}$  y  $k_n^{(c)} = (k_p^2 + \varepsilon_n)^{1/2}$ .

Las eigenfunciones satisfacen las ecs. 3.20 y 3.21 en las paredes y son continuas junto con su primera derivada en  $z_1$  y  $z_2$ ,

$$\varphi_{n,(I)}(z_1) = \varphi_{n,(II)}(z_1), \quad (3.58)$$

$$\varphi_{n,(II)}(z_2) = \varphi_{n,(III)}(z_2), \quad (3.59)$$

$$\varphi'_{n,(I)}(z_1) = \varphi'_{n,(II)}(z_1), \quad (3.60)$$

$$\varphi'_{n,(II)}(z_2) = \varphi'_{n,(III)}(z_2). \quad (3.61)$$

### Factor de estructura

El factor de estructura queda definido en las tres regiones mediante las funciones

$$\phi_I(z; Q) = \begin{cases} \phi_{I(<)}, & 0 < z < z_1, \\ \phi_{I(>)}, & 0 < z < z_1. \end{cases} \quad (3.62)$$



$$\phi_{III}(z; Q) = \begin{cases} \phi_{III(<)}, & z_2 < z < L, \\ \phi_{III(>)}, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (3.63)$$

Las funciones definidas en  $\phi_I$  y  $\phi_{III}$  son determinadas como

$$\phi_{I,III}(z; Q) = a_{I,III} e^{-k_R z} + b_{I,III} e^{k_R z}, \quad (3.64)$$

con  $k_R = (1 + Q^2)^{1/2}$  ya que  $V(\rho) = 1$  en estas dos regiones. En la región  $II$  las funciones son

$$\phi_{II}(z; Q) = \begin{cases} \phi_{II(<)}, & z_2 < z < z_1, \\ \phi_{II(>)}, & z_2 < z < z_1 \end{cases} \quad (3.65)$$

con

$$\phi_{(<,>)}(z; Q) = \begin{cases} a_{(<,>)}^- \sin(k_r z) + b_{(<,>)}^- \cos(k_r z), & k_r = (V - Q^2)^{1/2}, \\ a_{(<,>)}^+ e^{-k_r z} + b_{(<,>)}^+ e^{k_r z}, & k_r = (Q^2 - V)^{1/2}. \end{cases} \quad (3.66)$$

Los coeficientes quedan determinados mediante las ecs. 3.35 y 3.36 escritas para este caso como

$$\psi_0'' \phi_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} - \phi'_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} + BQ^2 \phi_{I(<)}(z) \Big|_{z=0} = 0, \quad (3.67)$$

$$\psi_L'' \phi_{III(>)}(z) \Big|_{z=L} + \phi'_{III(>)}(z) \Big|_{z=L} + BQ^2 \phi_{III(>)}(z) \Big|_{z=L} = 0. \quad (3.68)$$

Además, sabemos que las funciones y sus primeras derivadas son continuas en los puntos  $z_1$  y  $z_2$ ; esto significa que satisfacen las ecs. siguientes:

$$\phi_{I(<)}(z_1) = \phi_{II(<)}(z_1), \quad (3.69)$$

$$\phi_{I(>)}(z_1) = \phi_{II(>)}(z_1), \quad (3.70)$$

$$\phi_{II(<)}(z_2) = \phi_{III(<)}(z_2), \quad (3.71)$$

$$\phi_{II(>)}(z_2) = \phi_{III(>)}(z_2), \quad (3.72)$$

$$\phi'_{I(<)}(z_1) = \phi'_{II(<)}(z_1), \quad (3.73)$$

$$\phi'_{I(>)}(z_1) = \phi'_{II(>)}(z_1), \quad (3.74)$$

$$\phi'_{II(<)}(z_2) = \phi'_{III(<)}(z_2), \quad (3.75)$$

$$\phi'_{II(>)}(z_2) = \phi'_{III(>)}(z_2). \quad (3.76)$$

Una vez que se obtienen las funciones anteriores, el factor de estructura queda definido mediante la ec.,

$$G(z, z'; Q) = \begin{cases} \frac{\phi_{I(<)}(z_<, Q)\phi_{I(>)}(z_>, Q)}{W_I}, & 0 < z < z_1, \\ \frac{\phi_{II(<)}(z_<, Q)\phi_{II(>)}(z_>, Q)}{W_{II}}, & z_1 < z < z_2, \\ \frac{\phi_{III(<)}(z_<, Q)\phi_{III(>)}(z_>, Q)}{W_{III}}, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (3.77)$$

Donde los wronskianos  $W_I$ ,  $W_{II}$  y  $W_{III}$  quedan determinados como el equivalente de las ecs. 3.42 y 3.43 aplicadas a este caso:

$$W_I = \phi_{I(<)}(z_<; Q)\phi'_{I(>)}(z_>; Q) - \phi'_{I(<)}(z_<; Q)\phi_{I(>)}(z_>; Q), \quad (3.78)$$

$$W_{II} = \phi_{II(<)}(z_<; Q)\phi'_{II(>)}(z_>; Q) - \phi'_{II(<)}(z_<; Q)\phi_{II(>)}(z_>; Q), \quad (3.79)$$

$$W_{III} = \phi_{III(<)}(z_<; Q)\phi'_{III(>)}(z_>; Q) - \phi'_{III(<)}(z_<; Q)\phi_{III(>)}(z_>; Q). \quad (3.80)$$

Las especificaciones para  $z_< = z, z'$  y  $z_> = z, z'$ , son las mismas que definimos para el caso del modelo de doble parábola.

Hemos visto que para cada modelo de energía libre homogénea calculamos el factor de estructura, de acuerdo con las ecs. 3.41 y 3.77. En cada caso, podemos aproximar el factor de estructura calculado por el desarrollo en términos de las funciones propias (ver cap. 2) mediante la ec.

$$G(z, z'; Q) = \sum_n \frac{\varphi_n(z)\varphi_n(z')}{\varepsilon_n + Q^2}, \quad (3.81)$$

lo que correspondería a las contribuciones del espectro discreto. La contribución del espectro discreto sumada a la contribución del espectro continuo nos proporciona el factor de estructura total. En la ecuación 3.81 las funciones propias están normalizadas.

Para nuestros cálculos usaremos en el ajuste del factor de estructura calculado a través de la función de Green que satisface la ec. 2.59, la ec. OZ del tipo

$$G(z, z'; Q) = \frac{G(0)}{1 + bQ^2}, \quad (3.82)$$

de acuerdo con la teoría Ornstein-Zernike que hemos descrito anteriormente. El coeficiente  $b$  es calculado con el valor del factor de estructura en  $Q_{\max}$ , el valor de corte en nuestros cálculos. Además podemos reconocer que  $b = \xi^2$  (ver cap. 2).

## Capítulo 4

# Fluctuaciones de la densidad en un sistema semi-infinito

En este capítulo presentamos los resultados del cálculo de fluctuaciones de un fluido en presencia de una pared para los modelos de energía libre homogénea DP y TP. Los cálculos corresponden a estados cercanos a la transición de mojado, (alrededor de la curva de premojado, fuera de la coexistencia). La funcional de la densidad es de la forma

$$\begin{aligned}\Omega(\rho) = & \int_0^{\infty} dz \int d\mathbf{R} \left[ f(\rho) - \mu\rho + \frac{1}{2} (\nabla\rho)^2 \right] \\ & + \int \left[ \psi_0(\rho_0) + \frac{B_0}{2} (\nabla_{\perp}\rho_0)^2 \right] d\mathbf{R},\end{aligned}\quad (4.1)$$

que es el caso descrito en el sistema confinado cuando  $L \rightarrow \infty$ .

### Modelo DP

En esta sección mostraremos los cálculos correspondientes a las fluctuaciones del perfil de equilibrio introduciendo un modelo de doble parábola. Con este modelo estudiaremos el comportamiento de fases, el potencial efectivo y el coeficiente de rigidez.

### Perfil de equilibrio

En este caso, el perfil de equilibrio satisface la ecuación 3.11 y es de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I e^z + B_I e^{-z} + \mu + 1, & 0 < z < l, \\ A_{II} e^{-z} + \mu - 1, & l < z. \end{cases}\quad (4.2)$$

Los coeficientes son calculados con la condición en la pared (ec. 3.12) y las condiciones de continuidad,

$$\rho_I(l) = \rho_{II}(l) = 0, \quad (4.3)$$

$$\rho'_I(l) = \rho'_{II}(l). \quad (4.4)$$

Estos coeficientes quedan determinados como

$$A_I = -e^{-l}, \quad (4.5)$$

$$B_I = -\mu e^l, \quad (4.6)$$

$$A_{II} = (1 - \mu)e^l. \quad (4.7)$$

En la fig. 4.1 mostramos el perfil de equilibrio y sus fluctuaciones.

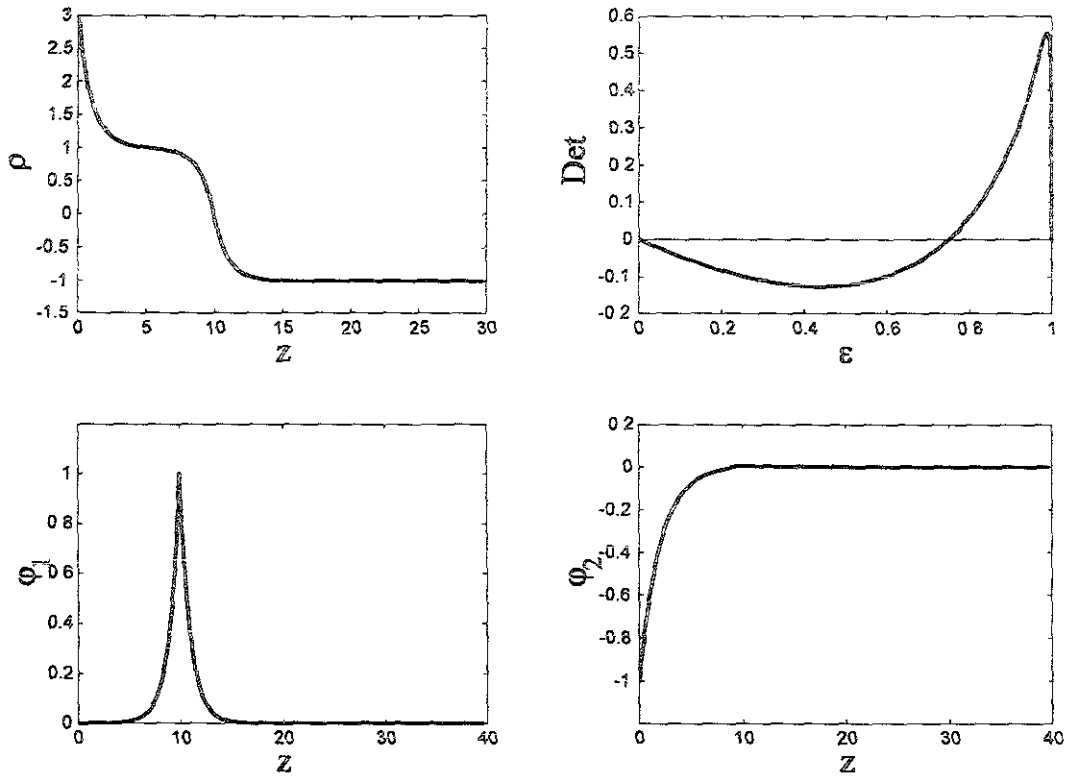


Figura 4.1: Espectro de las fluctuaciones del perfil de equilibrio (capa gruesa) con los parámetros  $\mu = -1e - 4$ ,  $\mu_0 = 0.5$ ,  $g = 0.5$ . Encontramos dos estados localizados (cuando  $\text{Det}=0$ ) cuyos eigenvalores corresponden a las eigenfunciones  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ .

### Coexistencia de fases y premojado

En el sistema semi-infinito conviene estudiar la situación donde una fase es estable y la otra metaestable. Para  $\mu < 0$  la fase de vapor es más estable (la parte homogénea de la energía libre es  $\omega(\rho) = f(\rho) - \mu\rho$ ). En este caso estudiaremos el premojado que ocurre fuera de la curva de coexistencia, para ciertos valores del campo de superficie  $\mu_0$  y del factor de exacerbamiento  $g > 0$ . Ahí, coexisten dos películas de fluido, una delgada y una gruesa. Conforme nos movemos a través de la curva de premojado hacia la curva de coexistencia nos situamos en el mojado completo o parcial (fig. 4.2).

En el diagrama de fases de premojado (fig. 4.2) coexisten dos perfiles con el mismo valor de  $\Omega^l$ , el que corresponde a la película gruesa de la ec. 4.2 y el de la película delgada para  $\rho < 0$ , definido mediante la ec.:

$$\rho(z) = A_{II}e^{-z} + \mu - 1. \quad (4.8)$$

El perfil de la ec. 4.8 satisface la ec. 3.11 y la condición en la pared (ec. 3.12). El coeficiente  $A_{II}$  está dado como,

<sup>1</sup>Sustituimos el perfil de equilibrio en  $\Omega[\rho(z)]$  y restamos el término de bulbo para obtener el valor de equilibrio de  $\Omega$ .

$$A_{II} = (1 - \mu)e^l. \quad (4.9)$$

En la curva de premojado el punto donde ocurre la transición de mojado corresponde a los valores  $\mu_0 = \mu_0^M$  y  $\mu = 0$ . También podemos identificar el punto crítico de premojado donde las dos fases son idénticas ( $l = 0$ ).

Si el campo de bulto  $\mu$  tiende a cero por abajo, (definiendo una trayectoria en el diagrama de fases) nos acercamos al mojado y sabemos que el grosor de la película tiende a infinito ya sea de forma continua o discontinua. Nuestros cálculos nos permiten corroborar esto y encontrar que  $l \sim \ln(-1/\mu)$ , (ver fig. 4.3).

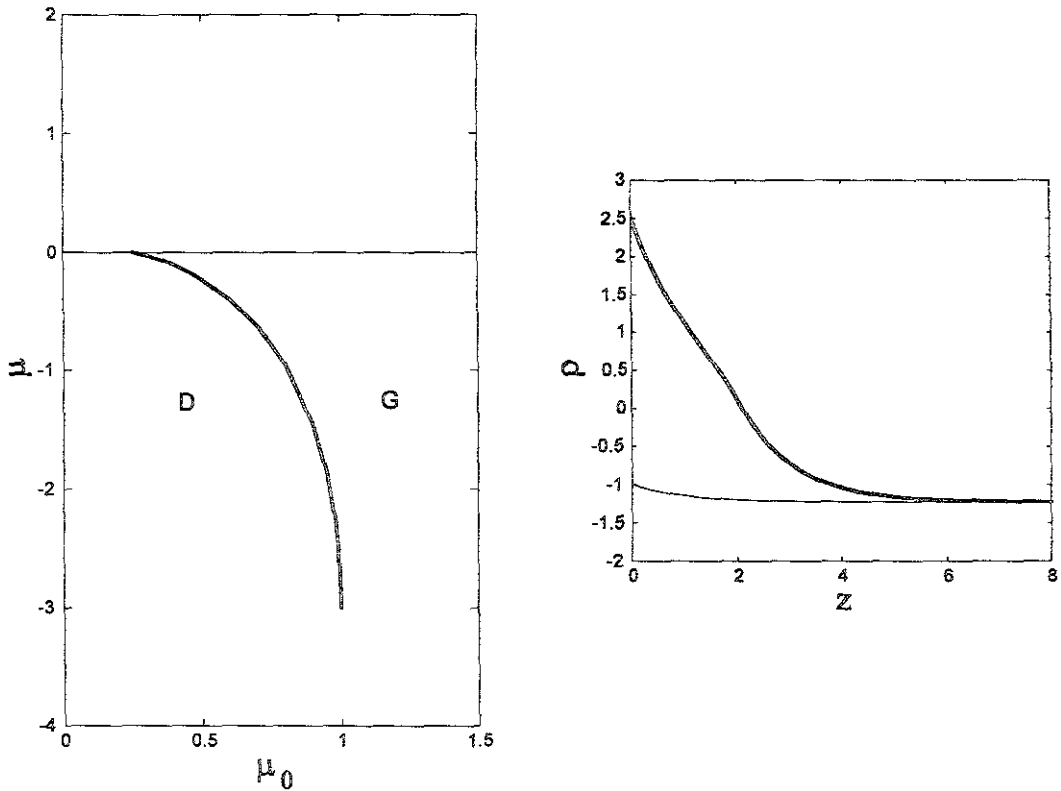


Figura 4.2: Diagrama de fases de premojado donde ocurre una transición de capa delgada a gruesa. D y G denotan la estabilidad de las capas delgada y gruesa respectivamente. Podemos observar las estructuras que coexisten con un mismo valor  $\Omega$  en un punto del diagrama fases donde  $\mu_0 = 0.5$  y  $\mu = -0.2207$ .

### Estabilidad y fluctuaciones

La estabilidad del perfil de equilibrio de la fig. 4.1 es obtenida cuando definimos las eigenfunciones  $\varphi_n$  que satisfacen la ecuación 3.28 con la forma

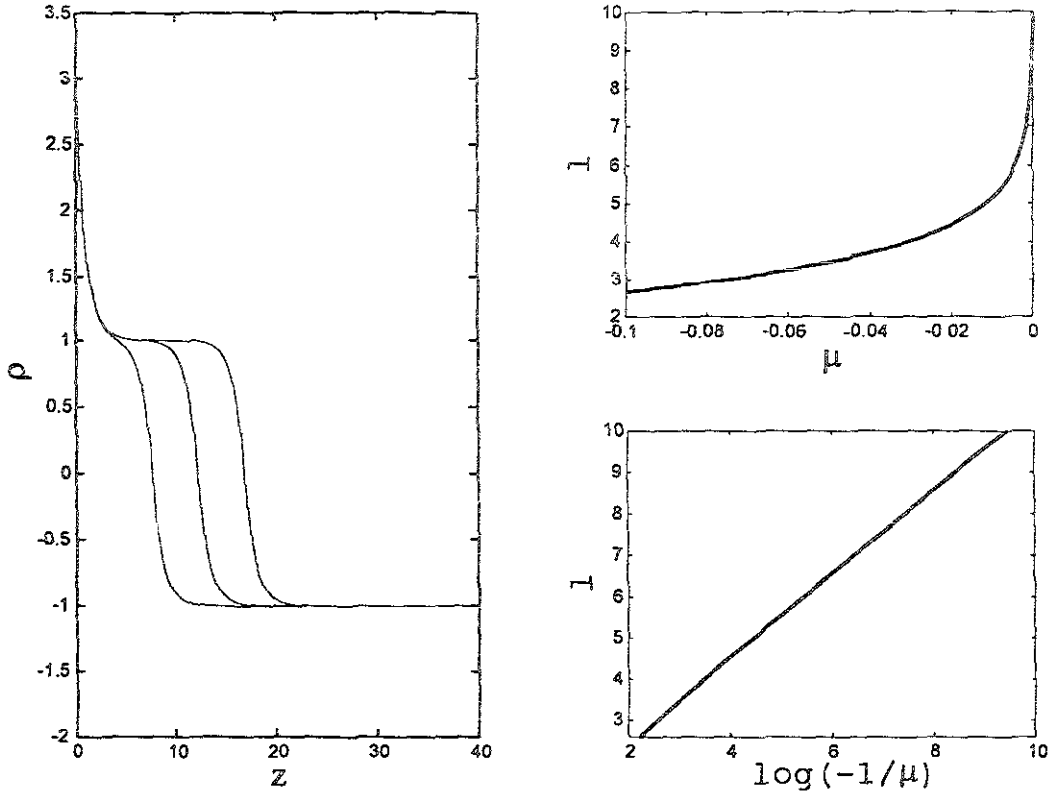


Figura 4.3: Crecimiento de la capa de mojado en la cercana de la coexistencia ( $\mu^- \rightarrow 0$ ), para campo de pared constante  $\mu_0 = 0.5$ . La capa tiende a infinito de manera continua y es proporcional al  $\log(-1/\mu)$ .

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)}e^{k_n z} + B_{n,(I)}e^{-k_n z}, & 0 < z < l, \\ A_{n,(II)}e^{-k_n z}, & l < z. \end{cases} \quad (4.10)$$

Sabemos que los coeficientes son encontrados con las condiciones de continuidad de las eigenfunciones en  $l$ :

$$A_{n,(I)}e^{k_n l} + B_{n,(I)}e^{-k_n l} = A_{n,(II)}e^{-k_n l}. \quad (4.11)$$

Además, la primera derivada es discontinua en  $l$ ,

$$k_n B_{n,(I)}e^{-k_n l} - k_n A_{n,(I)}e^{k_n l} - k_n A_{n,(II)}e^{-k_n l} = -2\varphi_n(l) \left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=l}^{-1} \quad (4.12)$$

y la condición en la pared es,

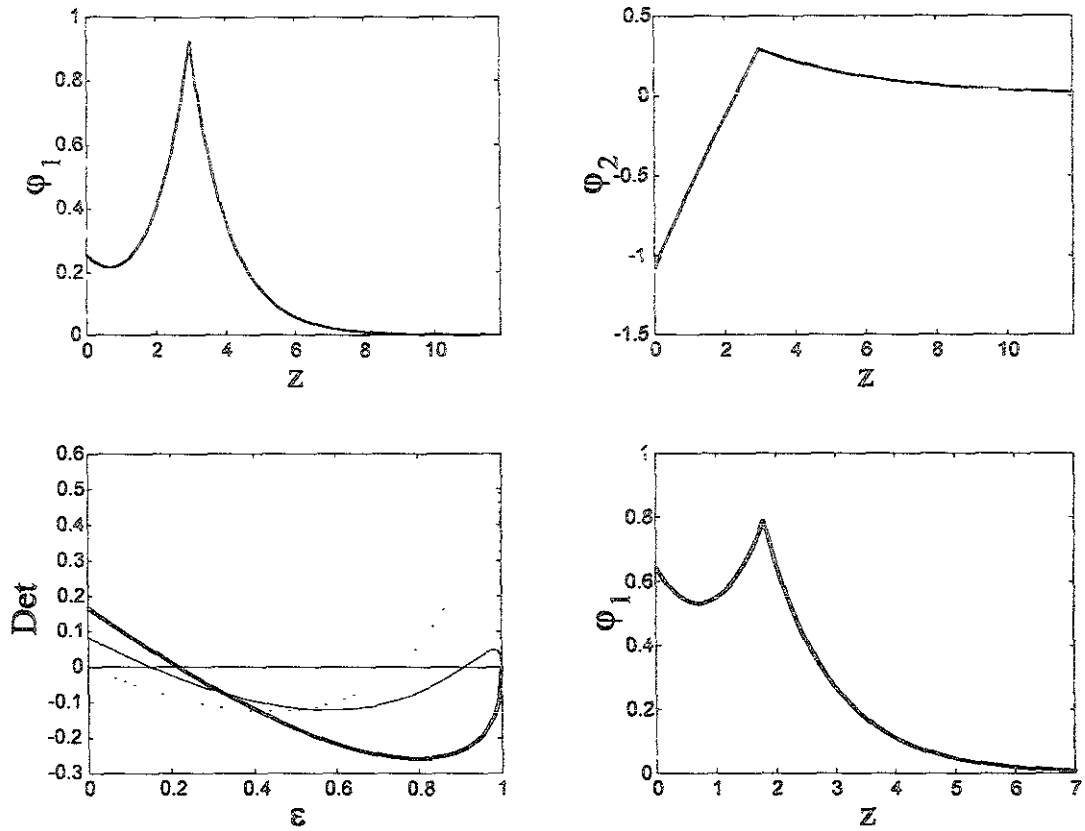


Figura 4.4: Eigenfunciones asociadas a los eigenvalores localizados en los espectros generados en la trayectoria  $\mu_0 = 0.5$ , para  $\mu = -0.1$  (curva delgada) y  $\mu = -0.3$  (curva gruesa). La curva discontinua corresponde a  $\mu = -0.0001$  (espectro de la fig. 4.1)

$$-A_{n,(I)}(g + k_n) + B_{n,(I)}(k_n - g) = 0. \quad (4.13)$$

De acuerdo con las ecs. anteriores obtenemos el espectro de eigenvalores y encontramos las fluctuaciones de la estructura de equilibrio a través de las eigenfunciones asociadas a estos eigenvalores. En la fig. 4.1, dados  $g$ ,  $\mu$  y  $\mu_0$  podemos encontrar dos estados discretos en el espectro. El primer estado corresponde a una fluctuación rígida del perfil (cuando el sistema es análogo al sistema infinito), el segundo, de energía más alta, corresponde a una fluctuación debida a la presencia de la pared.

Por otro lado, siguiendo una trayectoria en el diagrama de fases, por ejemplo a campo de pared constante, encontramos que uno de los estados discretos desaparece conforme nos alejamos de la curva de coexistencia. Es decir, permanece un estado discreto que corresponde a una fluctuación rígida del perfil. Los espectros de eigenvalores y sus eigenfunciones en dos puntos de esta trayectoria son mostrados en la fig. 4.4.

## Factor de estructura y correlaciones

El factor de estructura es definido mediante las funciones

$$\begin{aligned}\phi_{I(>)}(z; Q) &= a_{I(>)}e^{k_R z} + b_{I(>)}e^{-k_R z}, \\ \phi_{II(>)}(z; Q) &= e^{-k_R z}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}\phi_{I(<)}(z; Q) &= a_{I(<)}e^{-k_R z} + e^{k_R z}, \\ \phi_{II(<)}(z; Q) &= a_{II(<)}e^{-k_R z} + b_{II(<)}e^{k_R z},\end{aligned}\quad (4.15)$$

cuyos coeficientes son calculados mediante las condiciones

$$\phi_{I(>, <)}(l) = \phi_{II(>, <)}(l), \quad (4.16)$$

$$\left. \frac{d\phi_{II(>, <)}}{dz} \right|_{z=l} - \left. \frac{d\phi_{I(>, <)}}{dz} \right|_{z=l} = -2\phi_{(>, <)}(l) \left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=l}^{-1}, \quad (4.17)$$

$$\phi_{I(<)}(0) (-g + BQ^2) - \phi'_{I(<)}(0) = 0. \quad (4.18)$$

Una vez encontrados los coeficientes definimos el factor de estructura como

$$G(z, z; Q) = \begin{cases} \frac{-\phi_{I(<)}(z) \phi_{I(>)}(z)}{W_I}, & 0 < z < l, \\ \frac{-\phi_{II(<)}(z) \phi_{II(>)}(z)}{W_{II}}, & l < z, \end{cases} \quad (4.19)$$

con  $W_I$  y  $W_{II}$ , definidos a través de las ecs. 3.42 y 3.43. En la fig. 4.5 mostramos el factor de estructura cuyo comportamiento es OZ.

## Potencial efectivo $\Omega_\tau(l)$

Podemos describir la coexistencia de fases en el premojado (capa delgada y gruesa) y el comportamiento en la cercanía del punto crítico de premojado a través del potencial efectivo [43]  $\Omega_\tau(l)$ <sup>2</sup>.

Definimos  $\Omega_\tau(l)$ , como

$$\Omega_\tau(l) = \int_0^\infty dz \left[ \omega(\rho(l)) - \omega(\rho_b) + \frac{1}{2} (\nabla \rho(l))^2 \right] + \psi_0(\rho_0), \quad (4.20)$$

donde  $\rho(l)$  es el perfil de la densidad en función de la capa de premojado y  $\rho_b = \mu - 1$ , es la densidad en el bulto. Los mínimos a la misma altura de  $\Omega_\tau(l)$  son asociados a los estados en coexistencia con sus respectivas capas de premojado (delgada y gruesa).

<sup>2</sup>También podemos llamarle potencial de desplazamiento rígido y es definido en los hamiltonianos efectivos para estudiar por ejemplo, las fluctuaciones de onda capilar y las transiciones de mojado (ver apéndice C donde lo escribimos como  $W(l)$ ).



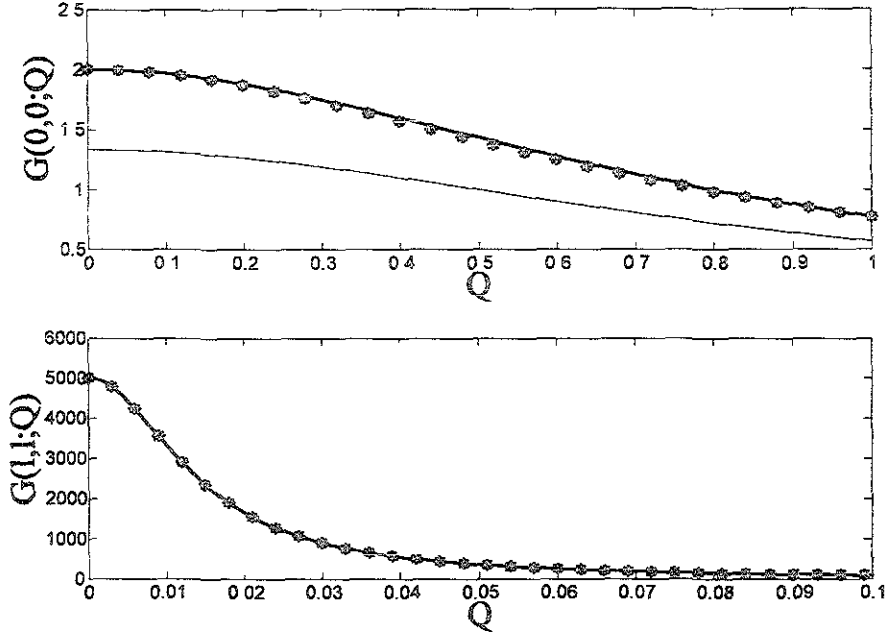


Figura 4.5: Factor de estructura en las paredes y en la capa de premojado. Los asteriscos corresponden al factor de estructura calculado con la ec. 3.41, la curva gruesa continua es el ajuste de la ec. 3.82. En  $G(0,0; Q)$  la curva delgada es la contribución de la fluctuación de alta energía.

Entonces  $\Omega_\tau(l)$  se compone de dos contribuciones, cada una de ellas proviene del perfil de capa delgada y gruesa respectivamente. Tanto la capa delgada ( $l < 0$ ), como la gruesa ( $l > 0$ ) son definidas cuando  $\rho = 0$  (ver figura 4.6). En la fig. 4.6 mostramos  $\Omega_\tau(l)$  con  $\mu_0$  constante para distintos valores del campo de bulo. Los mínimos a la misma altura corresponden a un punto de la curva de premojado.

Al integrar la ec. 4.20 obtenemos

$$\Omega_\tau(l) = \begin{cases} \Omega_\tau^{(D)}, & l < 0, \\ \Omega_\tau^{(G)}, & l > 0, \end{cases} \quad (4.21)$$

con

$$\Omega_\tau^{(D)} = \frac{A_{II}^2}{2} - \frac{g}{2} (A_{II} + \mu - 1)^2 + (\mu - \mu_0)(A_{II} + \mu - 1), \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \Omega_\tau^{(G)} = & \frac{A_I^2}{2} (e^{2l} - 1) + \frac{B_I^2}{2} (1 - e^{-2l}) + \frac{A_{II}^2}{2} e^{-2l} - 2\mu l \\ & - \frac{g}{2} (A_I + B_I + \mu + 1)^2 + (\mu - \mu_0)(A_I + B_I + \mu + 1). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Los subíndices  $D$  y  $G$  corresponden a las contribuciones al potencial de la capa delgada y gruesa, respectivamente.

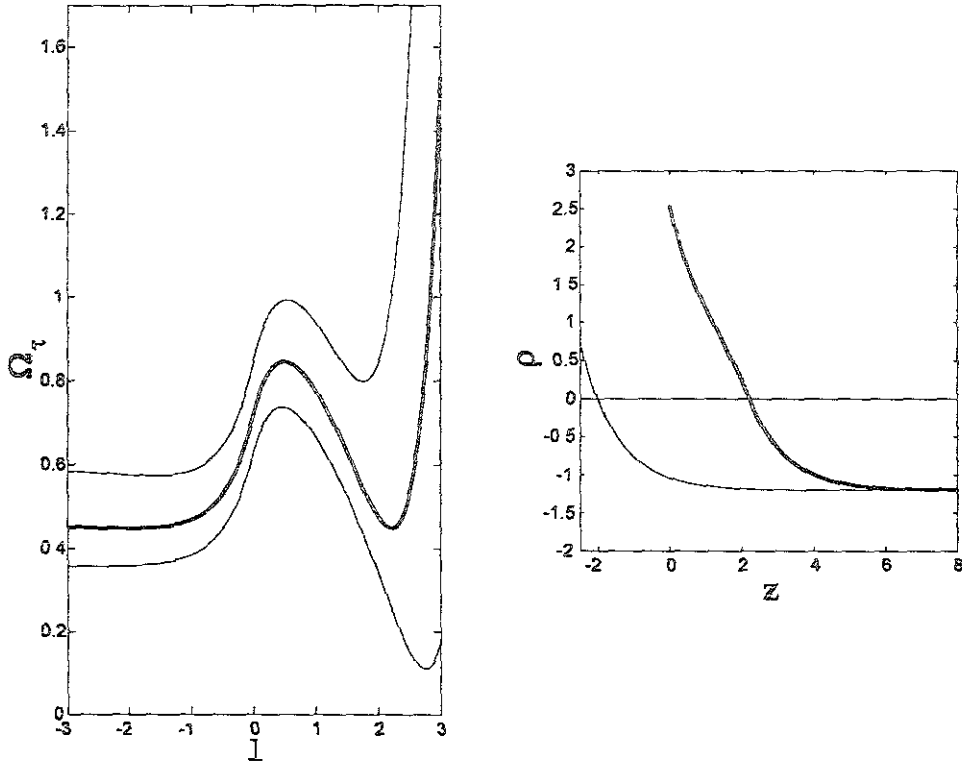


Figura 4.6:  $\Omega_\tau$  en una trayectoria  $\mu_0 = 0.48$ , constante. Con los valores del campo  $\mu = -0.3$  (capa delgada estable) y  $\mu = -0.12$  (capa gruesa estable). En  $\mu = -0.1993$  coexisten dos perfiles con el mismo valor de  $\Omega_\tau$ .

### Coefficiente de rigidez

En general, el perfil de equilibrio además de depender de la coordenada perpendicular a la intercara puede depender de las tres coordenadas, es decir  $\rho(x, y, z) = \rho(z; l(x, y))$  donde la capa de premojado es función de las coordenadas paralelas a la intercara.

En tal caso podemos escribir una expresión general para la funcional de la densidad  $\Omega[\rho(l)]$  como

$$\begin{aligned}
 \Omega[\rho(l)] = & \int_0^\infty dz \int d\mathbf{R} \left[ f(\rho(l)) - \mu\rho(l) + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial l} \right)^2 (\nabla l)^2 \right] \right] \\
 & + \int \left[ -\frac{g}{2} \rho^2(z=0; l) + (\mu - \mu_0) \rho(z=0; l) \right] d\mathbf{R} \\
 & + \int \left[ \frac{B}{2} \left( \frac{\partial \rho(z=0; l)}{\partial l} \right)^2 (\nabla l)^2 \right] d\mathbf{R}, \tag{4.24}
 \end{aligned}$$

donde

$$(\nabla\rho)^2 = \left(\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial l}\right)^2 (\nabla l)^2 \quad (4.25)$$

y

$$(\nabla_{\perp}\rho(z=0;l))^2 = \left(\frac{\partial\rho(z=0;l)}{\partial l}\right)^2 (\nabla l)^2. \quad (4.26)$$

Al agrupar los términos identificamos el coeficiente de  $(\nabla l)^2$  como el coeficiente de rigidez  $\Sigma(l)$  [44] que nos indica que tan rígida es la intercara. Es decir, el trabajo que cuesta hacer “oscilar” esta intercara.  $\Sigma(l)$  en este caso resulta ser de la forma

$$\Sigma(l) = \begin{cases} (1-\mu)^2 \left(\frac{B}{2}e^{2l} + \frac{e^{4l}}{4}\right), & l \leq 0, \\ \frac{1}{4}(e^{-2l} - e^{-4l}) - \frac{1}{4}\mu^2(e^{2l} - e^{4l}) - \mu l \\ + \frac{(1-\mu)^2}{4}e^{2l} + \frac{B}{2}(e^{-2l} - 2\mu + \mu^2e^{2l}), & l \geq 0. \end{cases} \quad (4.27)$$

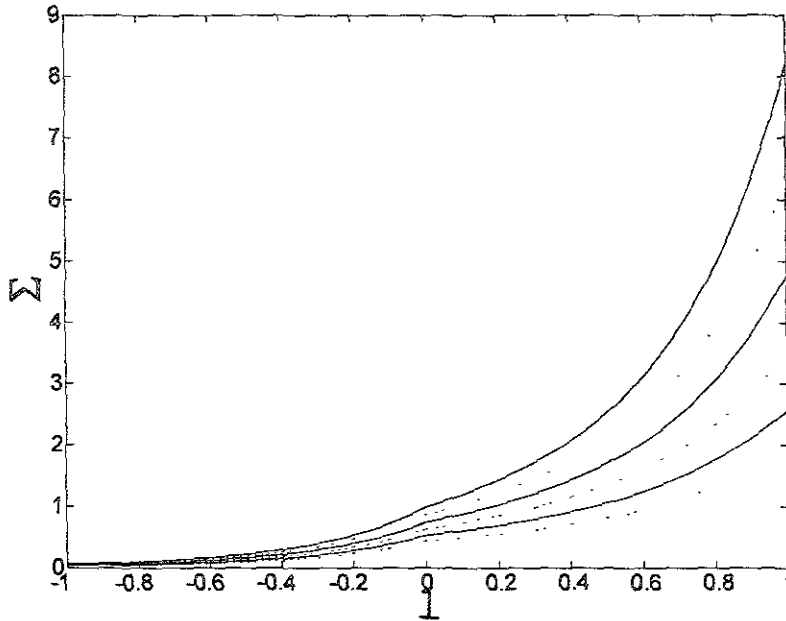


Figura 4.7: Coeficiente de rigidez en premojado para  $g = 0.5$ ,  $B_0 = 0.375$ , con los valores de campo de coexistencia  $\mu = 0, -0.1, -0.2, -0.3, -0.4, -0.5$ .

El comportamiento del coeficiente de rigidez depende del modelo que escogimos, en este caso depende del parámetro  $B$ , que en otros modelos es omitido.

## Modelo TP

En esta sección se muestra el cálculo de las fluctuaciones de la densidad en la intercaras de un fluido en presencia de una pared con el modelo TP. Aquí no hacemos un análisis del comportamiento de fases, sólo calculamos la estabilidad del perfil de equilibrio de la fig. 4.8 con los parámetros ahí indicados. De esta forma podemos comparar nuestros resultados con los obtenidos para el modelo DP.

## Perfil de equilibrio

Cuando la parte homogénea de la energía libre corresponde a un modelo de triple parábola, el perfil de equilibrio que satisface la ec. 3.11 y la ec. 3.12 es de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I e^{-z} + B_I e^z + \mu + 1, & 0 < z < z_1, \\ A_{II} \sin(k_p z) + B_{II} \cos(k_p z) - \mu k_p^{-2}, & z_1 < z < z_2, \\ A_{III} e^{-z} + \mu - 1, & z_2 < z. \end{cases} \quad (4.28)$$

En este caso, como en el anterior, nos encontramos en una región fuera de coexistencia ( $\mu < 0$ ) donde la fase con densidad negativa es la estable. Los coeficientes del perfil de equilibrio son determinados con las condiciones de continuidad del perfil y sus derivadas en los puntos  $z_1$  y  $z_2$ .

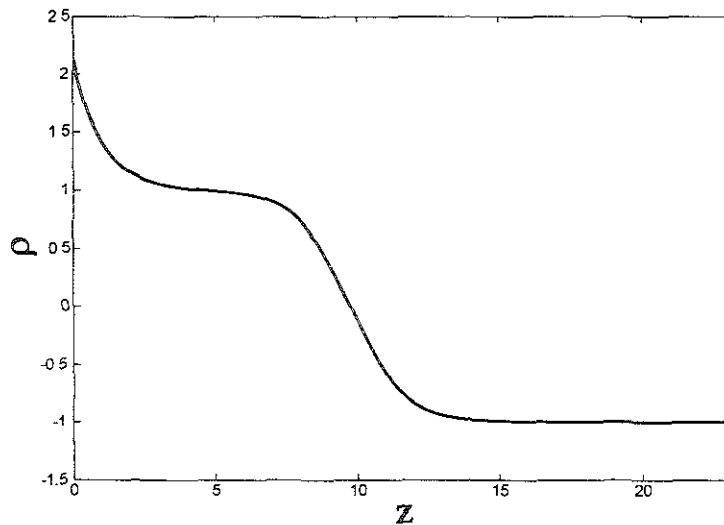


Figura 4.8: Perfil de equilibrio para el sistema fluido en presencia de una pared. Los parámetros del modelo son  $\mu_0 = 0.6$ ,  $\mu = 0.0001$ ,  $g = 0.25$ ,  $\rho_0 = 0.75$

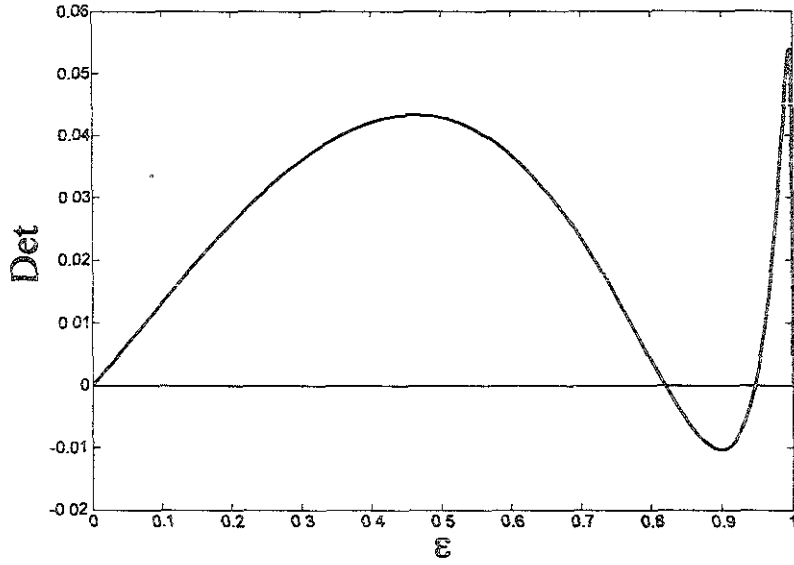


Figura 4.9: Espectro discreto de eigenvalores asociado a las fluctuaciones del perfil de equilibrio de la fig. 4.8. Los eigenvalores son los puntos que cruzan el eje  $\text{Det}=0$ .

## Fluctuaciones

Las fluctuaciones del perfil de equilibrio son determinadas con las eigenfunciones que satisfacen la ec. de Schrödinger,

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)}e^{-k_n z} + B_{n,(I)}e^{k_n z}, & 0 < z < z_1, \\ A_{n,(II)} \sin(k_n^{(c)} z) + B_{n,(II)} \cos(k_n^{(c)} z), & z_1 < z < z_2, \\ A_{n,(III)}e^{-k_n z}, & z_2 < z. \end{cases} \quad (4.29)$$

Las amplitudes de las eigenfunciones son obtenidos con las condiciones de continuidad de éstas y de sus primeras derivadas en los puntos  $z_1, z_2$  y con la condición en la pared:

$$A_{n,(I)}(-g + k) + B_{n,(I)}(-g - k) = 0. \quad (4.30)$$

Las condiciones de continuidad y la ec. 4.30, generan un sistema de ecuaciones homogéneas que tiene solución sólo si el determinante es cero. De esta forma obtenemos un espectro discreto. Al analizar el espectro (fig. 4.9), encontramos además de la fluctuación de desplazamiento rígido y la fluctuación debido a la presencia de la pared (energía alta) un tercer estado asociado a un ancho del perfil. Además, encontramos que si  $\rho_0 \rightarrow 1$  el número de eigenvalores se incrementa (ver fig. 4.11).

Al igual que en el caso anterior (modelo DP), conforme nos alejamos del mojado, en la trayectoria de  $\mu_0 = \text{cte}$ , desaparece el estado discreto asociado a la pared y encontramos sólo dos eigenvalores discretos. En uno de los puntos de esta trayectoria desaparece también la fluctuación de ancho del perfil y sólo obtenemos una fluctuación asociada al desplazamiento del perfil.

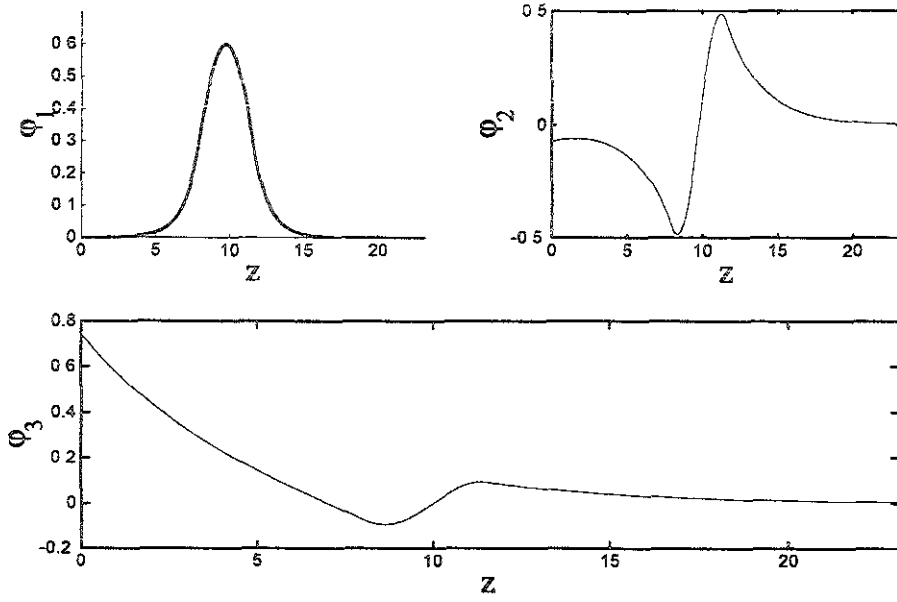


Figura 4.10: Eigenfunciones asociadas a los eigenvalores del espectro discreto de la fig. 4.9.

Enseguida veremos cómo las correlaciones entre éstas fluctuaciones pueden ser descritas a través del factor de estructura y averiguaremos si la fluctuación de ancho modifica las correlaciones.

### Factor de estructura y correlaciones

El factor de estructura  $G(z, z; Q)$  (ec. 3.77) se calcula en tres regiones y se construye con las funciones  $\phi(z; Q)$  determinadas como

$$\phi_{I(<)}(z; Q) = a_{I(<)} e^{-k_R z} + e^{k_R z}, \quad (4.31)$$

$$\phi_{I(>)}(z; Q) = a_{I(>)} e^{-k_R z} + b_{I(>)} e^{k_R z}, \quad (4.32)$$

$$\phi_{II(<)}(z; Q) = \begin{cases} a_{II(<)}^- \cos(k_r z) + b_{II(<)}^- \sin(k_r z), & k_r = (V - Q^2)^{1/2}, \\ a_{II(<)}^+ e^{-k_r z} + b_{II(<)}^+ e^{k_r z}, & k_r = (-V + Q^2)^{1/2}. \end{cases} \quad (4.33)$$

$$\phi_{II(>)}(z; Q) = \begin{cases} a_{II(>)}^- \cos(k_r z) + b_{II(>)}^- \sin(k_r z), & k_r = (V - Q^2)^{1/2}, \\ a_{II(>)}^+ e^{-k_r z} + b_{II(>)}^+ e^{k_r z}, & k_r = (-V + Q^2)^{1/2}. \end{cases} \quad (4.34)$$

$$\phi_{III(<)}(z; Q) = a_{III(<)} e^{-k_R z} + b_{III(<)} e^{k_R z}, \quad (4.35)$$

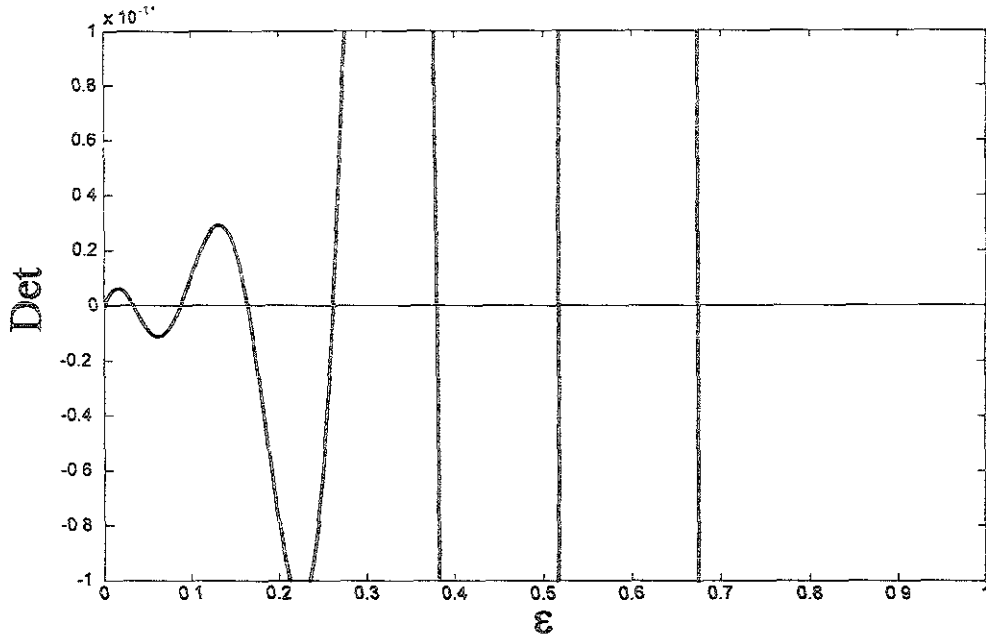


Figura 4.11: Espectro asociado al perfil de equilibrio con los parámetros  $\mu_0 = 0.6$ ,  $\mu = -0.0001$ ,  $g = 0.25$  y  $\rho_0 = 0.99$ .

$$\phi_{III(>)}(z; Q) = e^{-k_R z}. \quad (4.36)$$

En las figs. 4.12 y 4.13 se muestra el factor de estructura en la pared  $G(0, 0; Q)$  y en un punto en la intercara líquido-vapor (capa de premojado)  $G(l, l; Q)$ . El factor de estructura total determinado por la ec. 3.77 es comparado con un ajuste de una curva OZ y en el caso de la intercara con el primer factor de la suma de la ec. 3.81.

Observamos que el comportamiento de las correlaciones no se diferenció del que obtuvimos para el caso del modelo DP. Es decir, en los dos casos obtenemos una semejanza con la teoría OZ. También la fluctuación asociada a la presencia de la pared tiene una contribución grande al factor de estructura como en el caso del modelo DP.

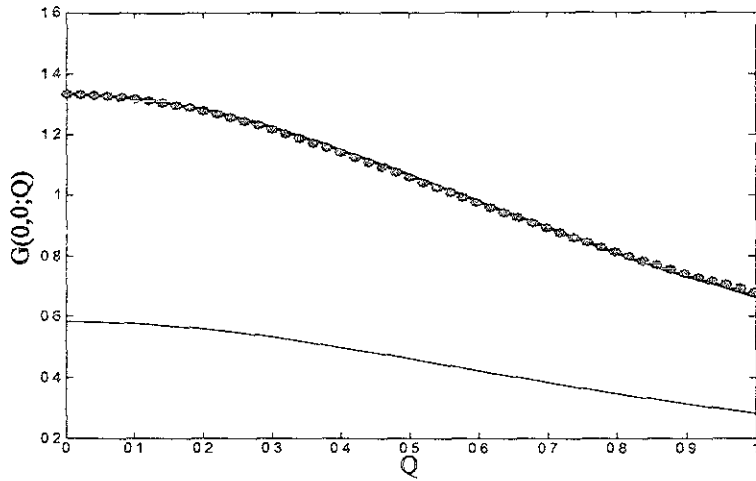


Figura 4.12: Factor de estructura en la pared correspondiente a las correlaciones entre las fluctuaciones del perfil de la fig. 4.8. La curva de asteriscos corresponde al factor calculado mediante la ec. 3.77. La curva gruesa es el ajuste de OZ y la delgada es la contribución de la fluctuación de superficie. Las contribuciones de las fluctuaciones de ancho y traslación son muy pequeñas.

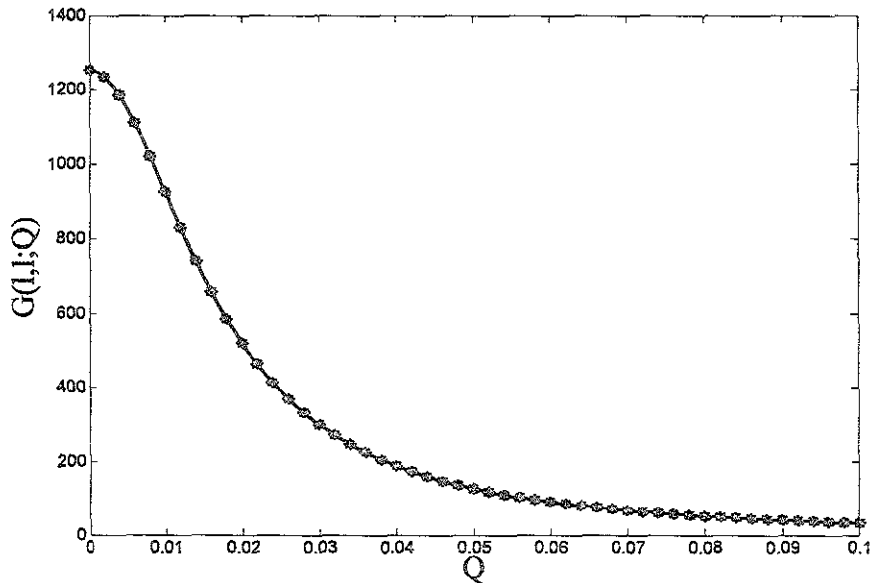


Figura 4.13: Factor de estructura en la capa de premojado. La contribución de la fluctuación de traslación y el ajuste OZ corresponden a la curva gruesa. Los asteriscos corresponden al factor de estructura calculado con la ec. 3.77.



## Capítulo 5

# Fluctuaciones en fluidos confinados por paredes opuestas

En este capítulo mostramos los resultados obtenidos para el espectro de estabilidad y las funciones propias, cuando el fluido es confinado por paredes separadas una distancia  $L$  y que ejercen campos de pared simétricamente opuestos  $\mu_0 = -\mu_L > 0$ , para el modelo DP y TP. Los cálculos corresponden al estado de equilibrio por arriba de la transición de mojado cuando  $\mu = 0$ .

### Modelo DP

En esta sección calculamos las fluctuaciones del perfil de equilibrio introduciendo un modelo DP de energía libre homogénea.

### Perfil de equilibrio y fluctuaciones

En la fig. 5.1 mostramos los perfiles de densidad para un capilar de ancho  $L = 24$ . Los perfiles son de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I e^{-z} + B_I e^z + 1, & 0 < z < L/2, \\ A_{II} e^{-z} + B_{II} e^z - 1, & L/2 < z < L, \end{cases} \quad (5.1)$$

$$\rho_l(z) = A_I e^{-z} + B_I e^z + 1, \quad 0 < z < L, \quad (5.2)$$

$$\rho_v(z) = A_{II} e^{-z} + B_{II} e^z - 1, \quad 0 < z < L, \quad (5.3)$$

para el perfil interfacial, la fase líquida y la fase de vapor, respectivamente. Los perfiles de las ecs. 5.2 y 5.3 satisfacen las condiciones en las paredes 3.12 y 3.13.

En la fig. 5.2 mostramos el espectro de eigenvalores asociados a las fluctuaciones del perfil de equilibrio de la ec. 5.1. El espectro es compuesto de eigenvalores positivos que corroboran la estabilidad de los estados confinados en equilibrio. Encontramos tres estados discretos, dos de ellos son cuasi-degenerados debido a la presencia de las paredes. El primer eigenvalor es asociado a un desplazamiento rígido del perfil cuando  $L \rightarrow \infty$ .

Las funciones propias correspondientes a los eigenvalores se muestran en la fig. 5.3. Las eigenfunciones son de la forma

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)} e^{-k_n z} + B_{n,(I)} e^{k_n z}, & 0 < z < L/2, \\ A_{n,(II)} e^{-k_n z} + B_{n,(II)} e^{k_n z}, & L/2 < z < L. \end{cases} \quad (5.4)$$

En la fig. 5.4 podemos observar el comportamiento del eigenvalor más bajo, notando que conforme  $L \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_1 \rightarrow 0$ . Un análisis más detallado de esta curva indica que en campo medio,  $\varepsilon_1$  es proporcional a  $e^{-L^2}$ .

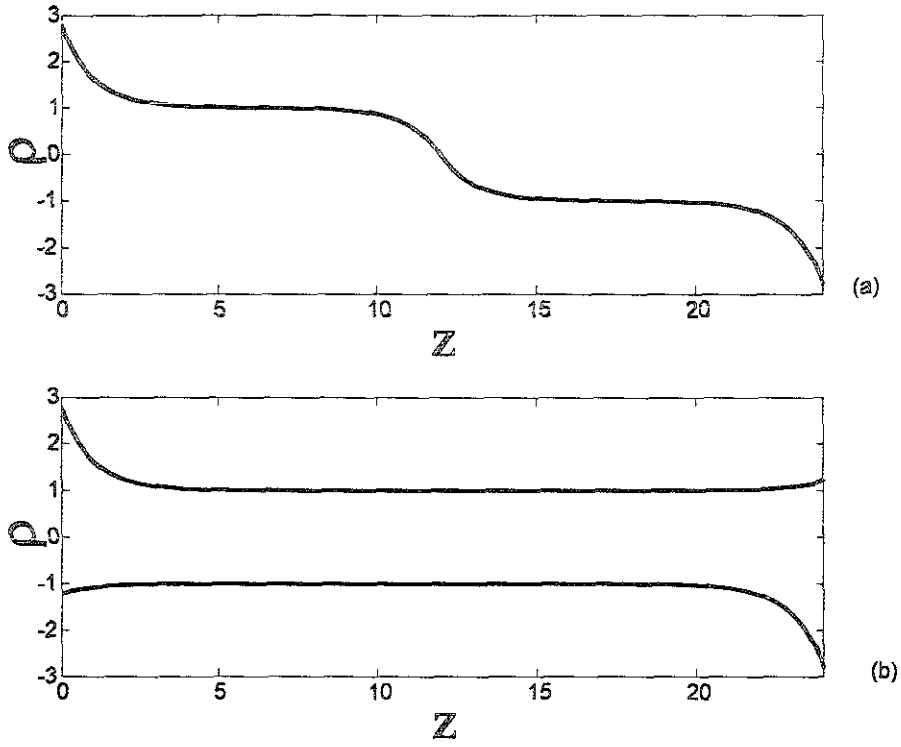


Figura 5.1: Perfiles de densidad en equilibrio para paredes con campos de superficie opuestos  $\mu_0 = -\mu_L = 0.39$ ,  $g = 0.5$ ,  $\mu = 0$  y  $L = 24$ . (a) Perfil interfacial (b) Coexistencia de fases de los estados de equilibrio  $\rho_l$  y  $\rho_v$ .

### Factor de estructura

Construimos el factor de estructura como hemos descrito en el cap. 3, con las funciones

$$\phi_I(z; Q) = \begin{cases} a_{I(<)} e^{-k_R z} + e^{k_R z}, \\ a_{I(>)} e^{-k_R z} + b_{I(>)} e^{k_R z}. \end{cases} \quad (5.5)$$

$$\phi_{II}(z; Q) = \begin{cases} a_{II(<)} e^{-k_R z} + b_{II(<)} e^{k_R z}, \\ a_{II(>)} e^{-k_R z} + e^{-k_R z}. \end{cases} \quad (5.6)$$

Por comparación obtenemos un ajuste del factor de estructura con la curva de la ec. 3.82. Observamos que en las paredes y en la mitad del capilar el comportamiento es OZ. Las contribuciones a  $G(0, 0; Q)$  de los estados cuasi-degenerados son notables (ver fig. 5.5) y el factor de estructura  $G(L/2, L/2; Q)$  es determinado con la contribución del primer término de la ecuación 3.81 (eigenvalor más bajo).

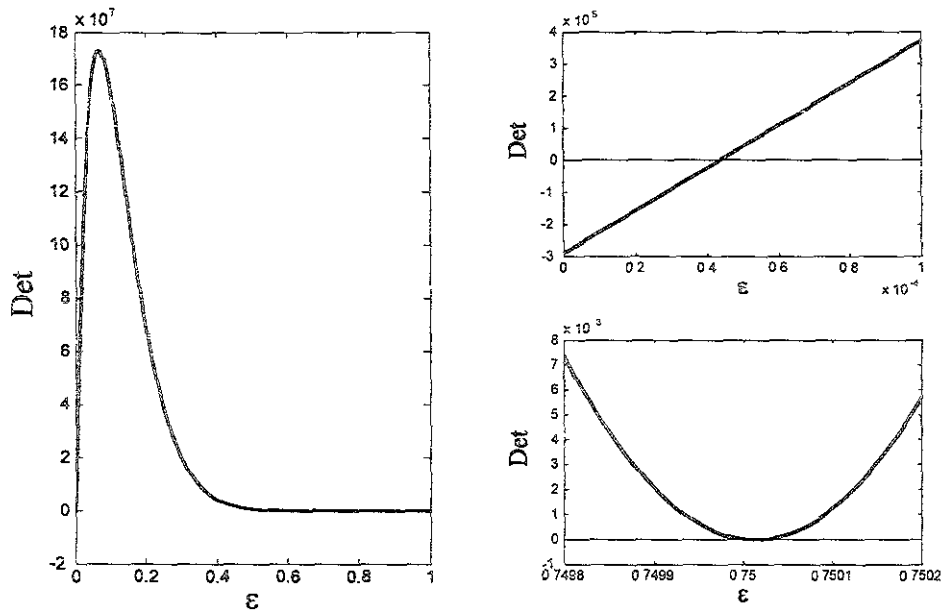


Figura 5.2: Espectro de eigenvalores asociado al perfil interfacial de la fig. 5.1 (a). Encontramos tres eigenvalores discretos donde el determinante (Det) del sistema de las condiciones que satisfacen  $\varphi_n(z)$  es cero.

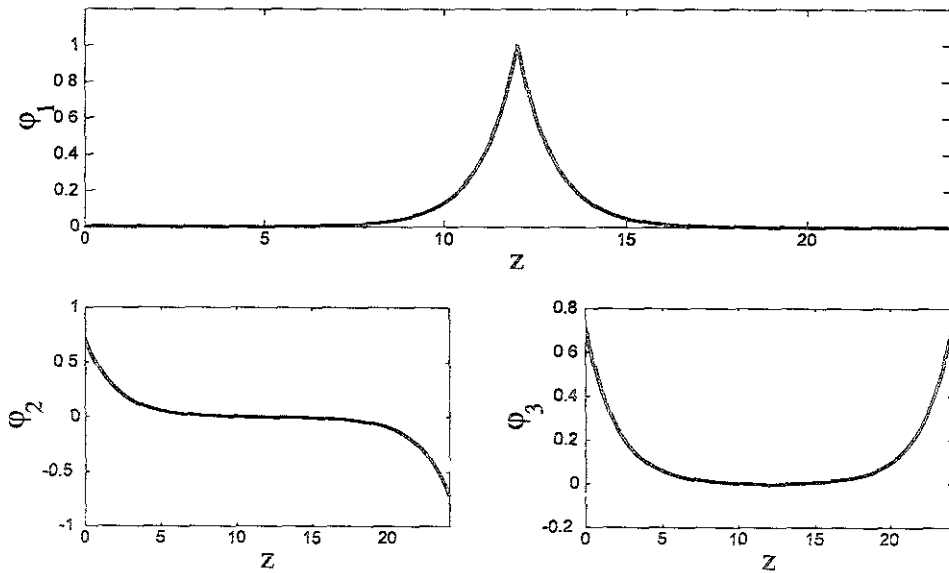


Figura 5.3: Eigenfunciones correspondientes a los eigenvalores del espectro discreto de la fig. 5.2.

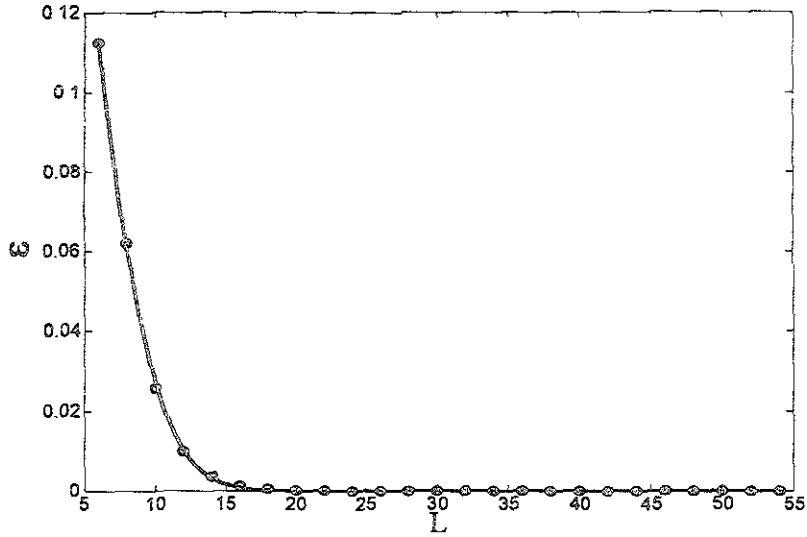


Figura 5.4: Comportamiento del eigenvalor más bajo en el caso de paredes simétricamente opuestas con  $\mu_0 = -\mu_L = 0.01$ ,  $g = 0.5$ , para distintos valores del ancho del capilar  $L$ . De un ajuste de datos obtenemos la ec.  $\varepsilon = a \exp(-bL^2)$  para  $a$  y  $b > 0$ .

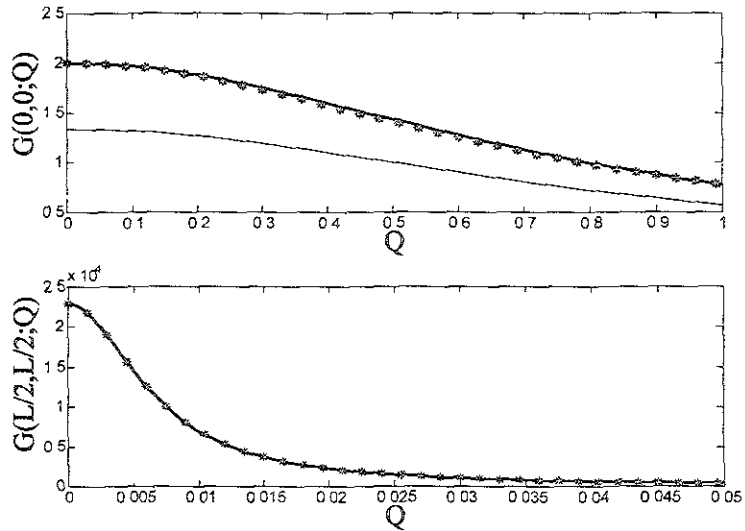


Figura 5.5: Factor de estructura en las paredes  $G(0,0;Q)$  y en la mitad del capilar,  $G(L/2, L/2; Q)$  correspondiente a las correlaciones entre las fluctuaciones del perfil de la fig. 5.1 (a). Los asteriscos representan la curva de la ecuación 3.77. La curva gruesa es el ajuste de una curva OZ. En las paredes la curva delgada es la contribución de los términos cuasi-degenerados de la ec. 3.81. En la mitad del capilar la contribución de la fluctuación de desplazamiento rígido (curva gruesa continua) coincide con el factor de estructura calculado y el ajuste OZ.

## Modelo TP

En esta sección calculamos las fluctuaciones del perfil de equilibrio introduciendo un modelo TP para la energía libre homogénea.

### Perfil de equilibrio

Si introducimos la función de energía libre de triple parábola (ec. 3.44) el perfil que satisface la ec. 3.11 y las condiciones de frontera en las paredes (ecs. 3.12 y 3.13) es de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I e^{-z} + B_I e^z + 1, & 0 < z < z_1, \\ A_{II} \sin(k_p z) + B_{II} \cos(k_p z), & z_1 < z < z_2, \\ A_{III} e^{-z} + B_{III} e^z - 1, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (5.7)$$

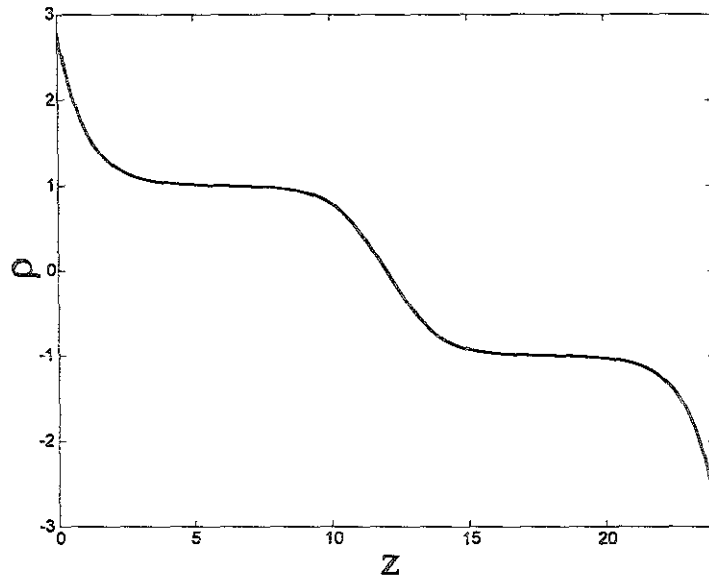


Figura 5.6: Perfil de equilibrio correspondiente al capilar de paredes opuestas con el modelo TP para  $\mu_0 = -\mu_L = 0.39$ ,  $g = 0.5$ ,  $\rho_0 = 0.75$ ,  $\mu = 0$  y  $L = 24$ .

En la fig. 5.6 se muestra el perfil de equilibrio cuyos coeficientes hemos calculado con las ecs. de continuidad definidas en el cap. 3.

### Fluctuaciones

Para calcular las fluctuaciones del perfil de equilibrio de la fig. 5.6, encontramos el espectro discreto de eigenvalores y determinamos las funciones propias como

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)}e^{-k_n z} + B_{n,(I)}e^{k_n z}, & 0 < z < z_1, \\ A_{n,(II)} \sin(k_n^{(c)} z) + B_{n,(II)} \cos(k_n^{(c)} z), & z_1 < z < z_2, \\ A_{n,(III)}e^{-k_n z} + B_{n,(III)}e^{k_n z}, & z_2 < z < L. \end{cases} \quad (5.8)$$

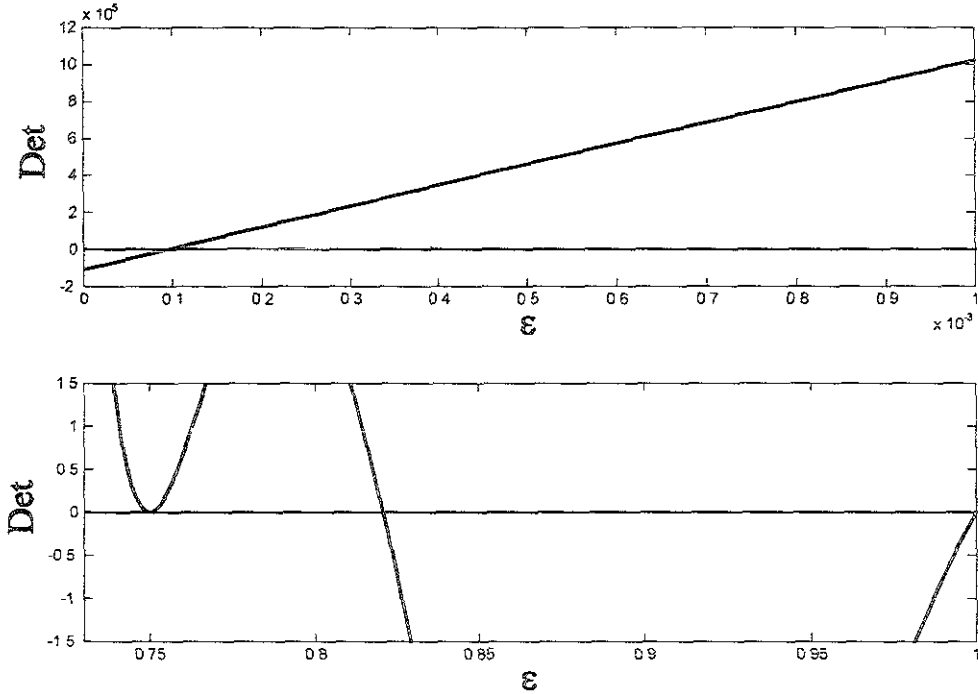


Figura 5.7: Espectro de eigenvalores que determina las fluctuaciones del perfil de equilibrio de la fig. 5.6.

Notamos que en el espectro de la fig. 5.7 aparecen cuatro estados discretos, el de más baja energía (en todos los casos aparece) corresponde a una fluctuación del desplazamiento del perfil cuando  $L \rightarrow \infty$ . Con energía más alta se encuentran dos estados cuasi-degenerados, por la presencia de las paredes, y el último corresponde a una fluctuación de ancho del perfil. En la fig. 5.8 se muestran las eigenfunciones correspondientes a estos eigenvalores.

## Correlaciones

El factor de estructura es calculado con las funciones siguientes

$$\phi_{I(<)}(z; Q) = a_{I(<)}e^{-k_R z} + e^{k_R z}, \quad (5.9)$$

$$\phi_{I(>)}(z; Q) = a_{I(>)}e^{-k_R z} + b_{I(>)}e^{k_R z}, \quad (5.10)$$

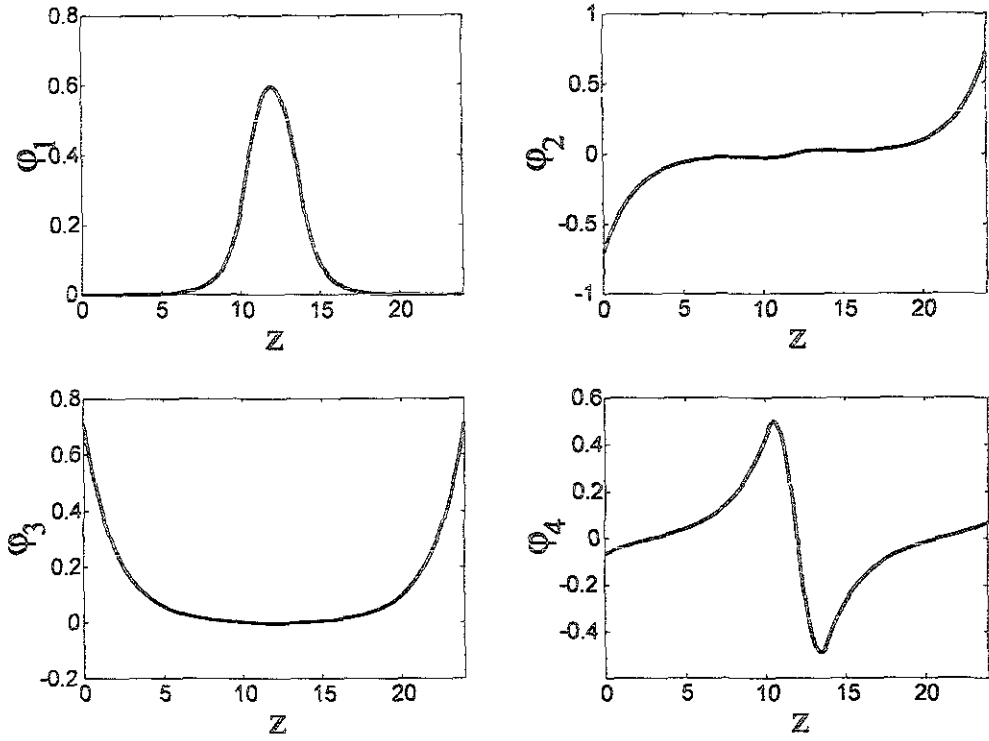


Figura 5.8: Eigenfunciones correspondientes a los eigenvalores del espectro discreto de la fig. 5.7.

$$\phi_{II(<)}(z; Q) = \begin{cases} a_{II(<)}^- \cos(k_r z) + b_{II(<)}^- \sin(k_r z), & k_r = (V - Q^2)^{1/2}, \\ a_{II(<)}^+ e^{-k_r z} + b_{II(<)}^+ e^{k_r z}, & k_r = (-V + Q^2)^{1/2}, \end{cases} \quad (5.11)$$

$$\phi_{II(>)}(z; Q) = \begin{cases} a_{II(>)}^- \cos(k_r z) + a_{II(>)}^- \sin(k_r z), & k_r = (V - Q^2)^{1/2}, \\ a_{II(>)}^+ e^{-k_r z} + a_{II(>)}^+ e^{k_r z}, & k_r = (-V + Q^2)^{1/2}, \end{cases} \quad (5.12)$$

$$\phi_{III(<)}(z; Q) = a_{III(<)} e^{-k_R z} + b_{III(<)} e^{k_R z}, \quad (5.13)$$

$$\phi_{III(>)}(z; Q) = a_{III(>)} e^{k_R z} + b_{III(>)} e^{-k_R z}. \quad (5.14)$$

De acuerdo con las ecs. del cap. 3 determinamos el factor de estructura en las paredes y en la mitad del capilar. En las figs. 5.9 y 5.10 se muestra el factor de estructura calculado mediante las ec. 3.77, el ajuste de una curva OZ y las contribuciones de los términos de la ec. 3.81.

Observamos que el factor de estructura tanto en las paredes como en el capilar tiene un comportamiento OZ. La contribución del segundo y tercer término de la ec. 3.81 (estados discretos cuasi-degenerados) al factor de estructura en las paredes  $G(0, 0; Q)$  es notoria, mientras que las contribuciones de las fluctuaciones de ancho y traslación son pequeñas (no mostradas en las figs.). Por otro lado la contribución de la fluctuación de desplazamiento rígido a  $G(L/2, L/2; Q)$  domina, por lo que las contribuciones de los otros términos y del espectro continuo son despreciadas.

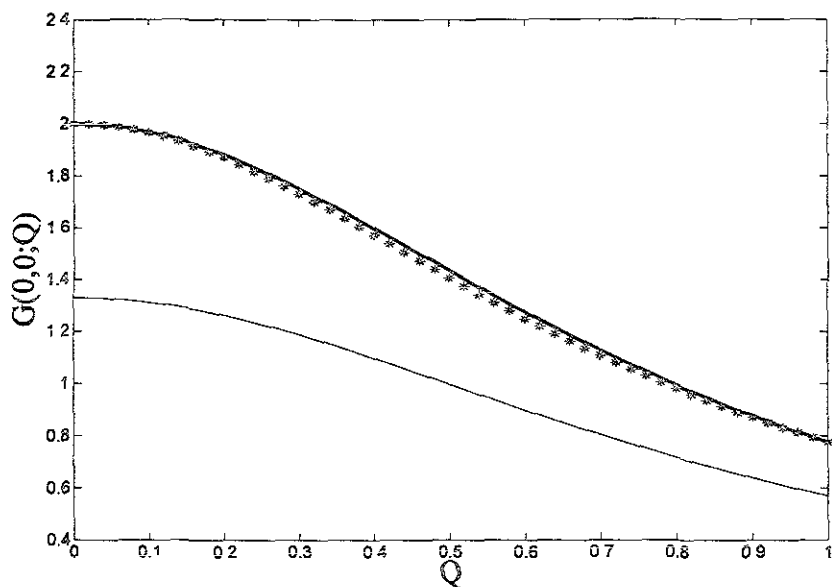


Figura 5.9: Factor de estructura en las paredes ( $Q \leq 1$ ) correspondiente a las correlaciones entre las fluctuaciones del perfil de la fig. 5.6. Los asteriscos corresponden al factor de estructura calculado mediante la ec. 3.77. La curva gruesa continua es el ajuste OZ y la delgada es la contribución de las fluctuaciones de superficie (estados cuasi-degenerados).

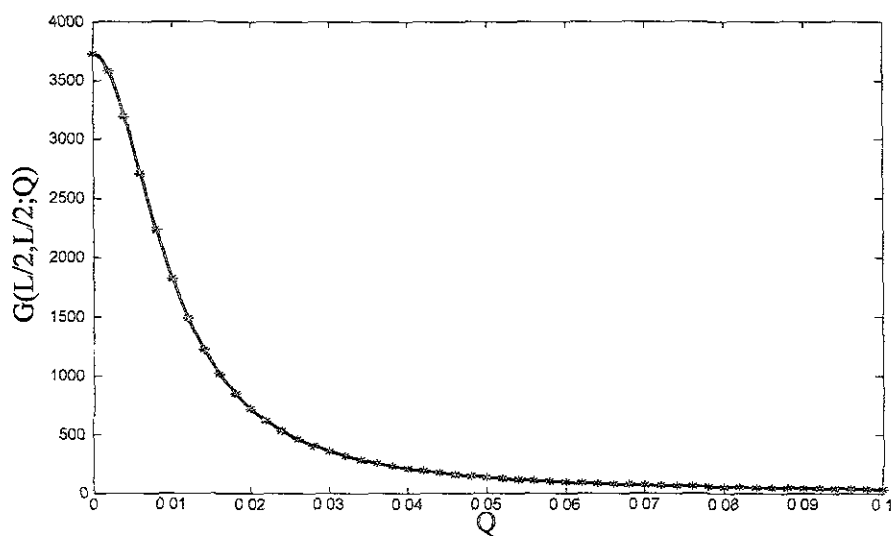


Figura 5.10: Factor de estructura en la mitad del capilar. La curva gruesa corresponde al ajuste OZ que coincide con la contribución del término asociado a la fluctuación de traslación. Los asteriscos corresponden al cálculo de la ec. 3.77.



## Capítulo 6

# Fluctuaciones en fluidos confinados por paredes idénticas

En este caso consideramos un fluido confinado entre paredes que ejercen campos de pared idénticos  $\mu_0 = \mu_L > 0$ . Obtenemos los estados de equilibrio y las fluctuaciones en la densidad mediante el espectro de eigenvalores con el modelo de doble parábola.

La coexistencia de estados ocurre para  $\mu < 0$  y  $\mu_0 = \mu_L > 0$ . Se identifican varios casos, el primero corresponde a la condensación capilar con dos clases de coexistencia, en una de éstas coexisten los perfiles de la fase líquida y la fase de vapor (perfiles con densidad positiva y negativa respectivamente). En la otra situación coexiste un perfil asociado a la fase líquida y un perfil que ha desarrollado capas de mojado en las paredes (mojado desplazado).

Otro caso es asociado al premojado desplazado (premojado en el capilar) donde coexisten un perfil con capas delgadas y otro que ha desarrollado capas de premojado gruesas.

### Condensación capilar y premojado desplazado

La fig. 6.1 muestra los perfiles en coexistencia en la condensación capilar asociados a las fases líquida y de vapor. Los perfiles son de la forma

$$\rho_l(z) = A_I e^{-z} + B_I e^z + \mu + 1, \quad (6.1)$$

$$\rho_v(z) = A_{II} e^{-z} + B_{II} e^z + \mu - 1, \quad (6.2)$$

con los coeficientes determinados por las condiciones en las paredes (ec. 3.12 y 3.13).

El espectro de la fig. 6.2 determina los estados localizados asociados a las fluctuaciones de los perfiles en equilibrio. El espectro es idéntico para cada uno de los perfiles de las ecs. 6.1 y 6.2 ya que sólo depende de las condiciones en las paredes (depende sólo del ancho del capilar y el parámetro de exacerbaramiento). Los eigenvalores son positivos entonces los estados confinados en equilibrio son estables. Observamos que los estados discretos son cuasi-degenerados y corresponden a eigenfunciones de la forma

$$\varphi_n(z) = A_n \exp(-k_n z) + B_n \exp(k_n z), \quad (6.3)$$

con las amplitudes  $A_n$  y  $B_n$  determinadas sólo por las condiciones de frontera en las paredes.

El factor de estructura queda determinado como

$$G(z, z; Q) = (-e^{k_R z} + a(Q)e^{-k_R z}) (e^{-k_R z} + b(Q)e^{k_R z}) W^{-1}, \quad (6.4)$$

siendo  $a(Q)$  y  $b(Q)$  coeficientes calculados por las condiciones en las paredes.  $W$  es Wronskiano definido en el cap. 3.

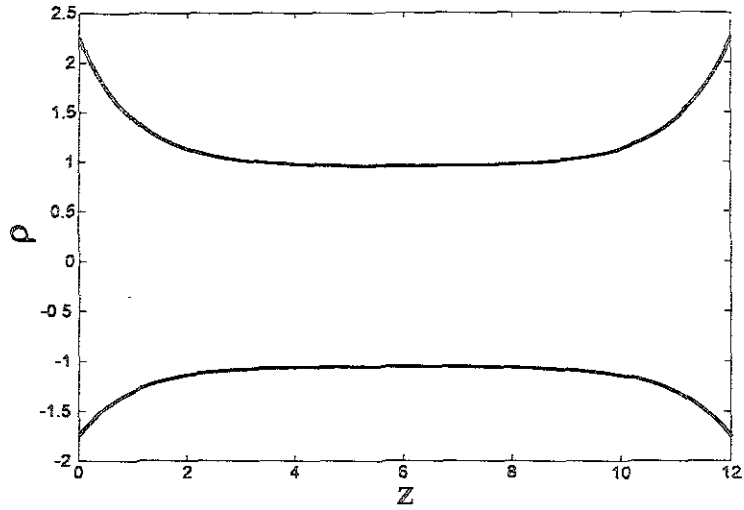


Figura 6.1: Perfiles de densidad en equilibrio con campos de pared  $\mu_0 = \mu_L = 0.1250$  y campo de coexistencia  $\mu = -0.05$  en la condensación capilar. El perfil con densidad positiva corresponde a la fase líquida y el perfil con densidad negativa es asociado a la fase de vapor.

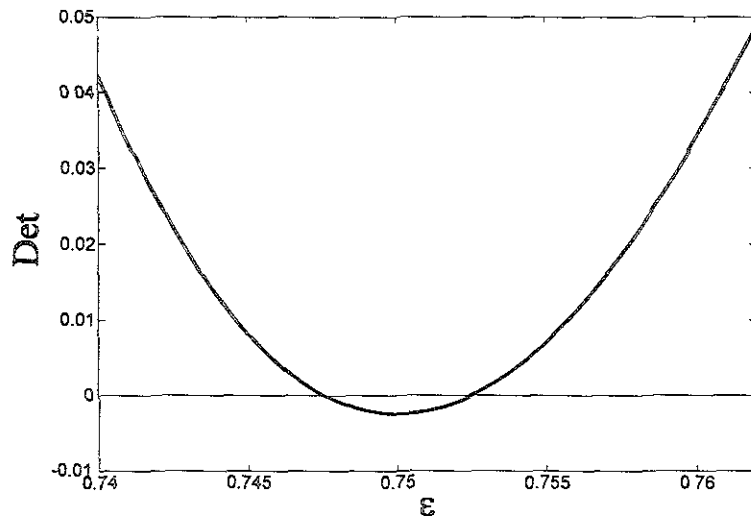


Figura 6.2: Espectro de eigenvalores correspondiente a los perfiles de densidad negativa y positiva de la figura 6.1. Encontramos dos estados discretos cuasi-degenerados. Aquí los ceros del determinante no dependen de la forma del perfil.

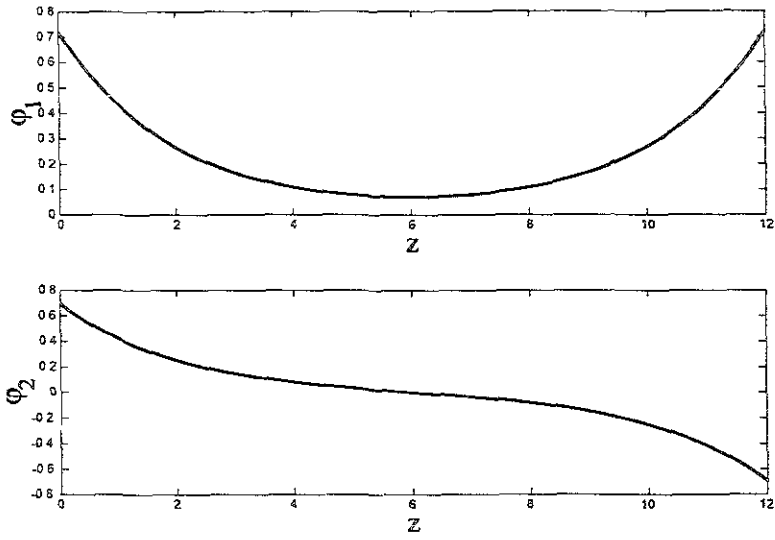


Figura 6.3: Eigenfunciones asociadas a los eigenvalores del espectro de la fig. 6.2.

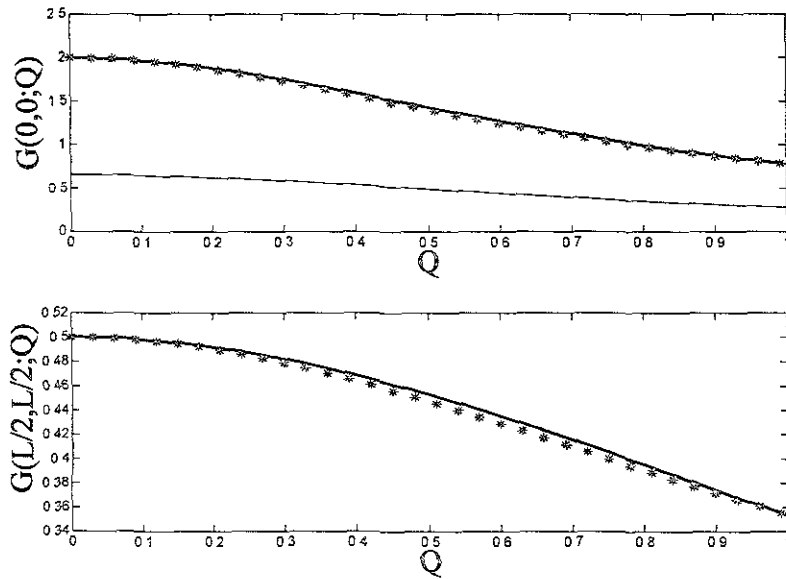


Figura 6.4: Factor de estructura en las paredes y en la mitad del capilar correspondiente a las correlaciones de los perfiles de la fig. 6.1. La curva de asteriscos corresponde al factor de estructura calculado mediante la ec. 6.4. La curva continua es el ajuste de una curva OZ. En  $G(0,0;Q)$  la curva delgada es la contribución del primer término de la ec. 3.81.

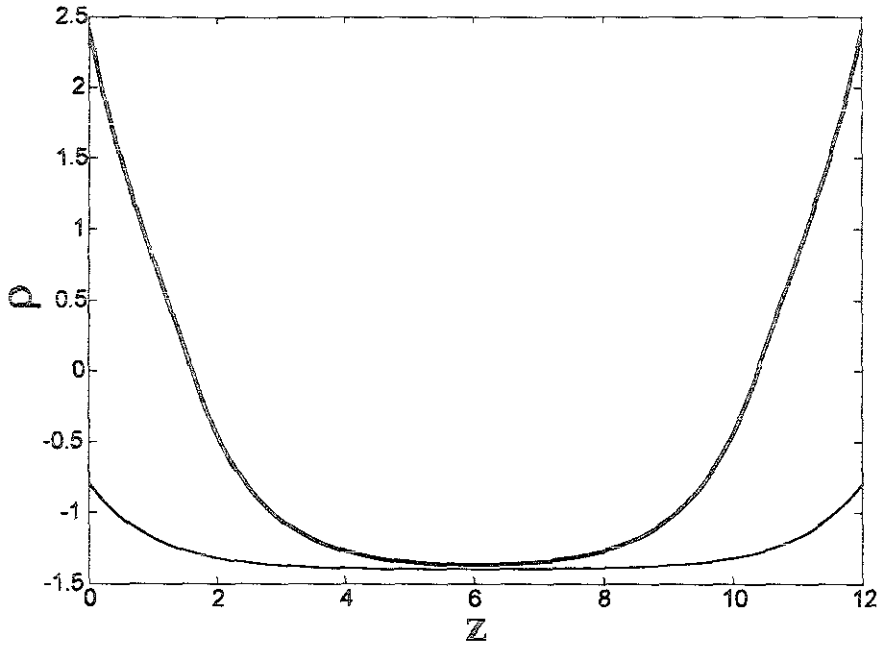


Figura 6.5: Estados de equilibrio en coexistencia correspondientes al premojado en el capilar para los campos de pared  $\mu_0 = \mu_L = 0.6023$  y  $\mu = -0.4$ .

En la fig. 6.4 se muestra el factor de estructura en las paredes y en la mitad del capilar. Notamos que al ajustarlo con una curva OZ, se encuentra una ligera desviación en la mitad del capilar, mientras que en las paredes se ajusta a este comportamiento. También se muestra la contribución de la fluctuación asociada al eigenvalor más bajo para el factor de estructura en las paredes. La contribución de dicha fluctuación en la mitad del capilar es muy pequeña.

Las figs. 6.5 y 6.6 muestran los estados que coexisten en la curva de premojado y en la curva de condensación capilar por arriba de la transición de mojado. El perfil compuesto que desarrolla películas de mojado (asociado a las películas gruesas de la fig. 6.5 y al vapor en la fig. 6.6) es de la forma

$$\rho(z) = \begin{cases} A_I^{(0)} e^{-z} + B_I^{(0)} e^z + \mu + 1, & 0 < z < l_1, \\ A_{II} e^{-z} + B_{II} e^z + \mu - 1, & l_1 < z < l_2, \\ A_I^{(L)} e^{-z} + B_I^{(L)} e^z + \mu + 1, & l_2 < z < L. \end{cases} \quad (6.5)$$

Los coeficientes con los superíndices 0, L, están definidos en la región I para  $z = 0, L$  y puntos cercanos a las paredes. Todos los coeficientes son obtenidos al satisfacer las condiciones de continuidad de  $\rho$  y  $\rho'$  en  $l_1$  y  $l_2$  (capas de equilibrio) que cruzan el eje  $\rho = 0$ , además de las condiciones en las paredes (nótese que el perfil de la ec. 6.5 cruza el valor  $\rho = 0$ , dos veces, en las regiones I y II del modelo de doble parábola).

En la fig. 6.7 mostramos el espectro de eigenvalores asociado al perfil de densidad negativa de la fig. 6.6, donde encontramos dos estados cuasi-degenerados. Las eigenfunciones (fig. 6.8) asociadas a estos eigenvalores se escriben como

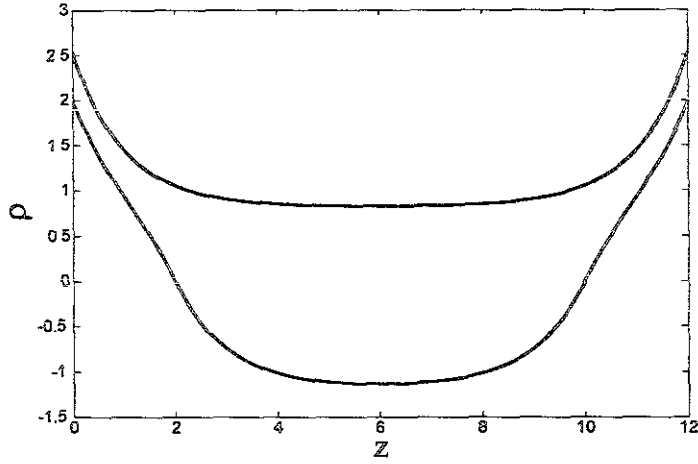


Figura 6.6: Estados de equilibrio en coexistencia por arriba de la transición de mojado en la curva de condensación capilar para el caso en el cual el perfil de la fase estable desarrolla capas de mojado (mojado desplazado). Los parámetros son  $g = 0.5$ ,  $L = 12$ ,  $\mu_0 = \mu_L = 0.2625$  y  $\mu = -0.1756$

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)}^{(0)} e^{-k_n z} + B_{n,(I)}^{(0)} e^{k_n z}, & 0 < z < l_1, \\ A_{n,(II)} e^{-k_n z} + B_{n,(II)} e^{k_n z}, & l_1 < z < l_2, \\ A_{n,(II)}^{(L)} e^{-k_n z} + B_{n,(II)}^{(L)} e^{k_n z}, & l_2 < z < L. \end{cases} \quad (6.6)$$

Notemos que en este caso el potencial en la ec. de Schrödinger es una función delta definida en los puntos  $\rho(l_1) = 0$  y  $\rho(l_2) = 0$  en las capas de premojado.

### Punto triple

Hemos aclarado cómo surgen estados de equilibrio en coexistencia en la transición de premojado y condensación capilar. Dadas las características del diagrama de fases podemos obtener la coexistencia de tres fases, debido al cruce entre las curvas asociadas a estas transiciones (ver fig. 6.9). En el punto triple coexisten los estados asociados a una película gruesa, una película delgada y el líquido, con el mismo valor de  $\Omega$  (fig. 6.10).

### Factor de estructura

Calcularemos el factor de estructura del perfil de la ec. 6.5 para el caso de la condensación capilar por arriba de la transición de mojado. El factor de estructura queda definido en los intervalos  $0 < z < l_1$  (región I),  $l_1 < z < l_2$  (región II) y  $l_2 < z < L$  (región I). En cada intervalo existen dos funciones  $\phi_{(<,>)}$  que satisfacen las ecs.

$$\phi_{I(<,>)}^{(0)}(l_1) = \phi_{II(<,>)}(l_1), \quad (6.7)$$

$$\phi_{II(<,>)}(l_2) = \phi_{I(<,>)}^{(L)}(l_2). \quad (6.8)$$

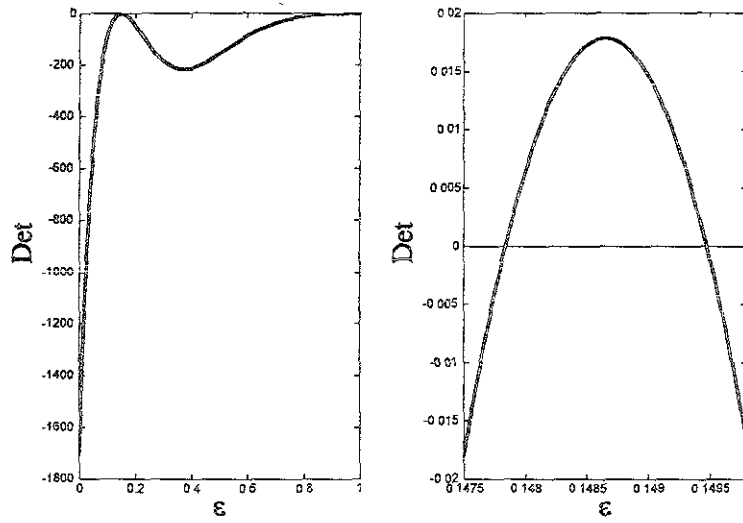


Figura 6.7: Espectro de eigenvalores correspondientes al perfil de densidad negativa de la fig. 6.6. Se observan dos eigenvalores discretos cuasi-degenerados.

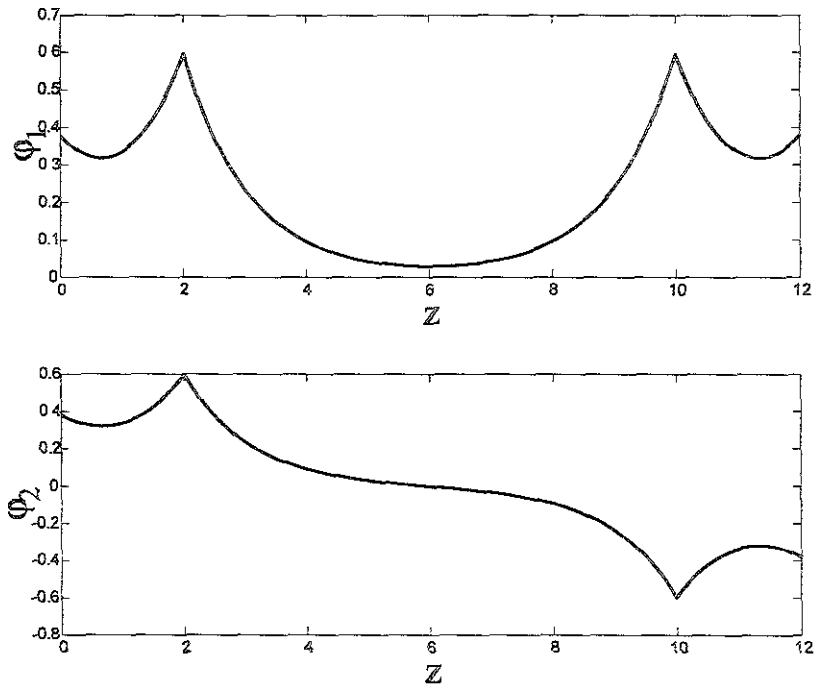


Figura 6.8: Eigenfunciones asociadas al espectro de la fig. 6.7.

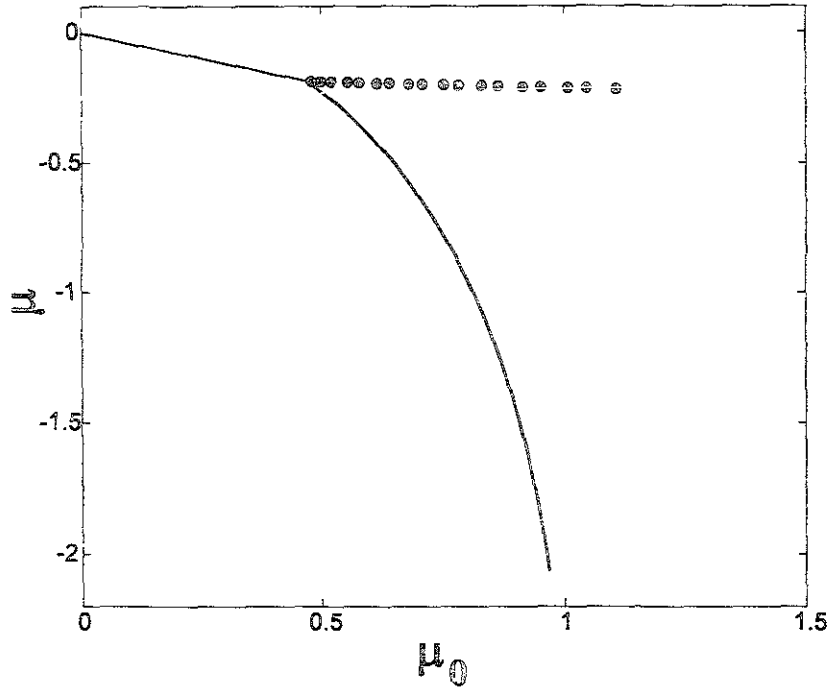


Figura 6.9: Diagrama de fases que muestra la coexistencia de fases en el premojado desplazado (curva gruesa continua) y en la condensación capilar (curva delgada y punteada). El punto crítico capilar ocurre en un campo de pared y de bulto muy grandes por lo que no aparece en la curva. En la curva delgada coexisten las fases líquida y de vapor, en la gruesa, los perfiles de capas gruesas y delgadas y en la punteada la fase líquida y el perfil con capas de mojado. Cada una de las curvas son continuas en estados metaestables los cuales no se presentan en la figura. El punto de intersección corresponde al punto triple.

$$\phi'_{II(<,>)} \Big|_{z=l_1} - \phi_{I(<,>)}^{(0)'} \Big|_{z=l_1} = \frac{-2\phi_{(<,>)}(l_1)}{|\rho'(l_1)|}, \quad (6.9)$$

$$\phi_{I(<,>)}^{(L)'} \Big|_{z=l_2} - \phi'_{II(<,>)} \Big|_{z=l_2} = \frac{-2\phi_{(<,>)}(l_2)}{|\rho'(l_2)|}. \quad (6.10)$$

$$-g\phi_{I(<)}^{(0)}(0) - \phi_{I(<)}^{(0)'}(0) + B\phi_{I(<)}^{(0)}(0)Q^2 = 0, \quad (6.11)$$

$$-g\phi_{I(>)}^{(L)}(L) + \phi_{I(>)}^{(L)'}(L) + B\phi_{I(>)}^{(L)}(L)Q^2 = 0. \quad (6.12)$$

Las funciones  $\phi$  son de la forma

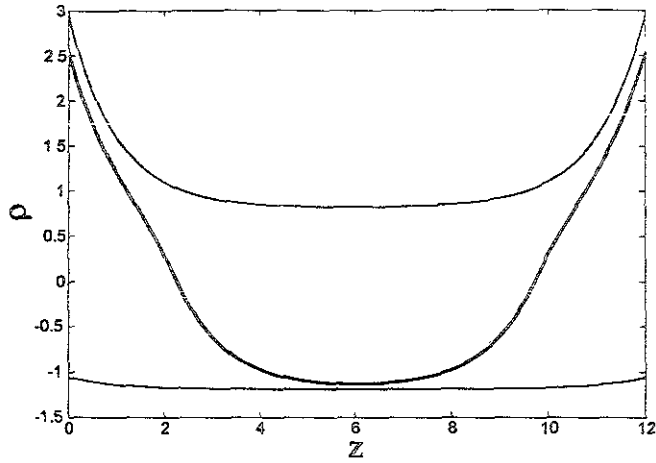


Figura 6.10: Perfiles que coexisten en el punto triple del diagrama de fases de la fig. 6.9. Las curvas delgadas corresponden respectivamente a las fases de vapor y líquido, la curva gruesa es el perfil de premojado (capa gruesa).

$$\phi_{I(<)}^{(0)} = a_{I(<)}^{(0)} e^{-k_R z} + e^{k_R z}, \quad 0 < z < l_1, \quad (6.13)$$

$$\phi_{I(>)}^{(0)} = a_{I(>)}^{(0)} e^{-k_R z} + b_{I(>)}^{(0)} e^{k_R z}, \quad 0 < z < l_1, \quad (6.14)$$

$$\phi_{II(<)} = a_{II(<)} e^{-k_R z} + b_{II(<)} e^{k_R z}, \quad l_1 < z < l_2, \quad (6.15)$$

$$\phi_{II(>)} = a_{II(>)} e^{-k_R z} + b_{II(>)} e^{k_R z}, \quad l_1 < z < l_2, \quad (6.16)$$

$$\phi_{I(<)}^{(L)} = a_{I(<)}^{(L)} e^{-k_R z} + b_{I(<)}^{(L)} e^{k_R z}, \quad l_2 < z < L, \quad (6.17)$$

$$\phi_{I(>)}^{(L)} = a_{I(>)}^{(L)} e^{k_R z} + e^{-k_R z}, \quad l_2 < z < L. \quad (6.18)$$

Cada uno de los coeficientes son obtenidos en función de  $Q$  y entonces obtenemos el factor de estructura, a través de la ec. 3.41.

Podemos identificar el factor de estructura en la mitad del capilar y en las paredes, en la fig. 6.11 Aquí realizamos un ajuste a la curva del tipo OZ correspondiente a la ec. 3.82. Notamos que, en las paredes éste se desvía de un comportamiento OZ, mientras que en la mitad del capilar se tiene este comportamiento para  $Q \leq 1$ .

### Potencial efectivo $\Omega_\tau(l_1, l_2)$

En el caso del perfil de capas gruesas de la fig. 6.5 calculamos  $\Omega_\tau(l_1, l_2)$  en términos de dos variables  $l_1$  y  $l_2$  donde  $\rho = 0$ . Lo mismo sucede para el caso del perfil de capas delgadas si lo continuamos hasta que cruce el eje  $\rho = 0$ . De esta forma obtenemos  $\Omega_\tau(l_1, l_2)$  cuyos mínimos son asociados a las capas de equilibrio de la fig. 6.5.

El potencial es de la forma

$$\Omega_\tau(l_1, l_2) = \begin{cases} \Omega_\tau^{(D)}, & l_1 < 0, l_2 > L, \\ \Omega_\tau^{(G)}, & 0 < l_1 < L/2, L/2 < l_2 < L, \end{cases} \quad (6.19)$$



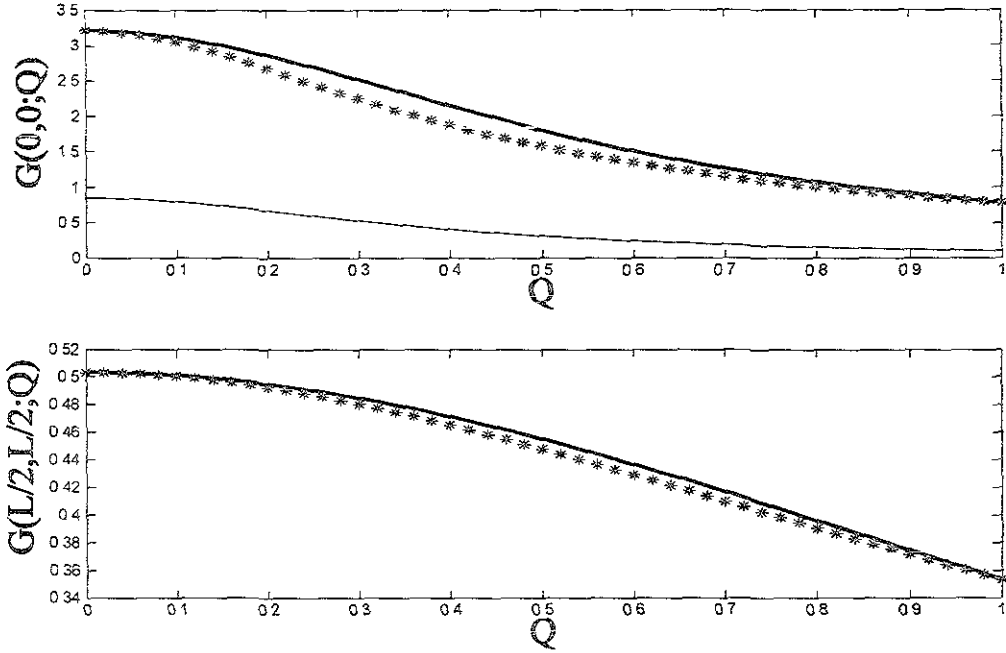


Figura 6.11: Factor de estructura en las paredes y en la mitad del capilar correspondiente al perfil de densidad negativa que desarrolla capas de mojado (fig. 6.6). Los asteriscos corresponden al factor de estructura calculado con la ec. 3.41. La curva gruesa continua es la curva OZ de la ecuación 3.82. En  $G(0,0;Q)$  la curva delgada es la contribución del primer término de la ec. 3.81.

donde

$$\Omega_7^{(D)} = \frac{A_{II}^2}{2} (1 - e^{-2L}) - \frac{B_{II}^2}{2} (1 - e^{2L}) + \mu L(1 - \mu/2) - L\omega_b - \frac{g}{2} (\rho^2(0) + \rho^2(L)) + (\mu - \mu_0)\rho(0) + (\mu - \mu_L)\rho(L), \quad (6.20)$$

con

$$A_{II} = \frac{(1 - \mu)e^{(l_1 + l_2)}}{e^{l_1} + e^{l_2}}, \quad (6.21)$$

$$B_{II} = \frac{1 - \mu}{e^{l_1} + e^{l_2}}, \quad (6.21)$$

$$\omega_b = \mu(1 - \mu/2) \quad (6.22)$$

y

$$\begin{aligned}
\Omega_{\tau}^{(G)} = & \frac{(A_I^{(0)})^2}{2} (1 - e^{-2l_1}) + \frac{(B_I^{(0)})^2}{2} (e^{2l_1} - 1) - \mu l_1 \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) \\
& + \frac{A_{II}^2}{2} (e^{-2l_1} - e^{-2l_2}) + \frac{B_{II}^2}{2} (e^{2l_2} - e^{2l_1}) + \mu l_2 \left(1 - \frac{\mu}{2}\right) \\
& - \mu l_1 \left(1 - \frac{\mu}{2}\right) + \frac{(A_I^{(L)})^2}{2} (e^{-2l_2} - e^{-2L}) + \frac{(B_I^{(L)})^2}{2} (e^{2L} - e^{2l_2}) \\
& + \mu l_2 \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) - \mu L \left(1 + \frac{\mu}{2}\right) + \frac{g}{2} (\rho^2(0) + \rho^2(L)) \\
& + (\mu - \mu_0) \rho(0) + (\mu - \mu_L) \rho(L) - L\omega_b.
\end{aligned} \tag{6.23}$$

También  $A_I^{(0)}$ ,  $B_I^{(0)}$ ,  $A_{II}$ ,  $B_{II}$ ,  $A_I^{(L)}$  y  $B_I^{(L)}$  son funciones de  $l_1$  y  $l_2$  y sus expresiones las omitimos.

En la fig. 6.12 se muestra la forma de  $\Omega_{\tau}(l_1, l_2)$ , cuyos mínimos corresponden a los estados de equilibrio de la fig. 6.13 en el premojado en el capilar.

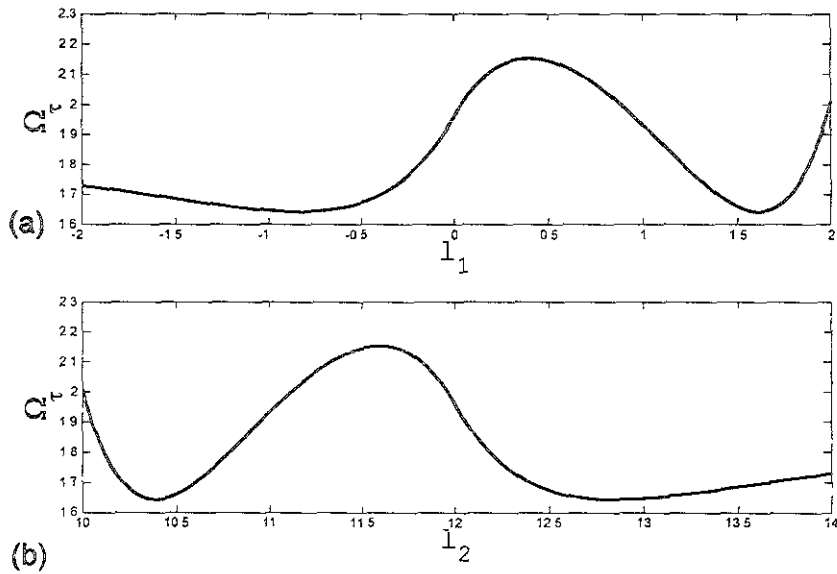


Figura 6.12: Potencial efectivo  $\Omega_{\tau}(l_1, l_2)$  del premojado desplazado. En (a) el potencial está en función de  $l_1$  y en (b) en función de  $l_2$ . Los mínimos corresponden a las capas de equilibrio.

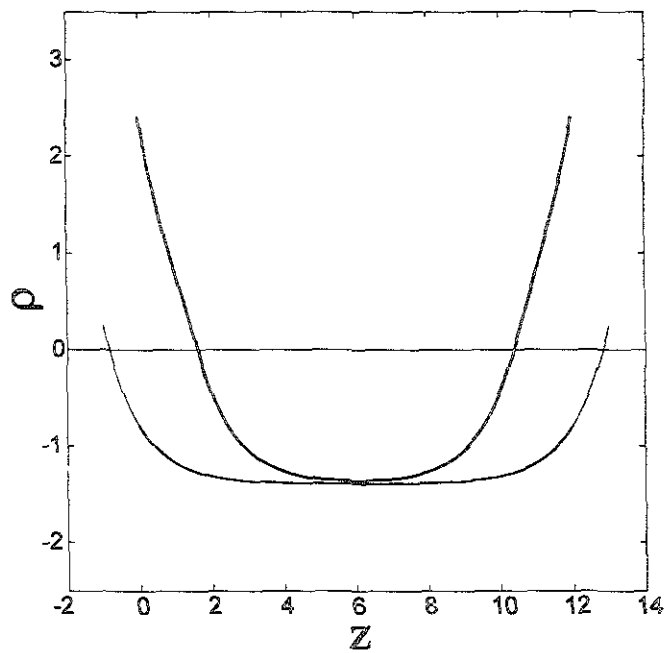


Figura 6.13: Coexistencia en el premojado desplazado (premojado en el capilar) que ilustra las capas de equilibrio que corresponden a  $\rho = 0$ . (Esta fig. es la misma que la fig. 6.5 para ilustrar las capas de equilibrio).

## Capítulo 7

# Fluctuaciones de la densidad en una intercara esférica

En este capítulo calculamos las fluctuaciones de la capa de premojado en una intercara esférica. En este caso la transición de mojado - como hemos visto- es desplazada por una transición delgada-gruesa similar a la de premojado [31, 33]. Entonces estudiaremos esta transición para  $\mu > 0$ . Usaremos la funcional de la densidad en campo medio con geometría esférica con una función de energía libre de doble parábola ambas definidas en el cap. 3 para el plano.

### Funcional de la densidad

Consideremos una esfera de radio  $R$  inmersa en un fluido. Un sistema con esta geometría puede ser estudiado con la funcional de la densidad de la forma:

$$\Omega(\rho) = \int_R^\infty \left[ f(\rho) - \mu\rho + \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr + \psi_1(\rho(R)) R^2. \quad (7.1)$$

$\rho(r)$  es el perfil de la densidad para  $r \geq R$ .  $\psi_1(\rho(R))$  es la contribución a la energía debido a la interacción entre el fluido y la superficie esférica y tiene la forma:

$$\psi_1(\rho(R)) = -\frac{g}{2}\rho^2(R) + (\mu - \mu_1)\rho(R), \quad (7.2)$$

con  $g$  el parámetro de exacerbadamiento,  $\mu$  el campo de bulto y  $\mu_1$  el campo que ejerce sobre el fluido la pared esférica.

La primera variación de la funcional nos proporciona la ecuación Euler-Lagrange para la geometría esférica:

$$f' - \mu - \frac{d^2\rho}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d\rho}{dr} = 0, \quad (7.3)$$

con la condición en la pared,

$$\left. \frac{-d\rho}{dr} \right|_{r=R} + \psi'_1(\rho)|_{r=R} = 0. \quad (7.4)$$

El perfil de densidad que satisface la ec. 7.3 con la condición en la frontera 7.4, es el perfil de equilibrio.

### Perfil de equilibrio

Sabemos que el perfil de equilibrio satisface la ec. 7.3 y la condición en la pared (ec. 7.4). Introduciendo el modelo de doble parábola el perfil de densidad queda determinado como

$$\rho(r) = \begin{cases} A_I \frac{e^{-r}}{r} + B_I \frac{e^r}{r} + \mu + 1, & R < r < R+l, \\ A_{II} \frac{e^{-r}}{r} + \mu - 1, & R+l < r. \end{cases} \quad (7.5)$$

El perfil de equilibrio y su derivada deben ser continuas en  $r = R+l$ , donde  $\rho = 0$ . Además con la condición en la pared se determinan las amplitudes  $A_I$ ,  $B_I$ ,  $A_{II}$  del perfil de equilibrio. En la fig. 7.1 se observa el perfil de equilibrio para los parámetros especificados.

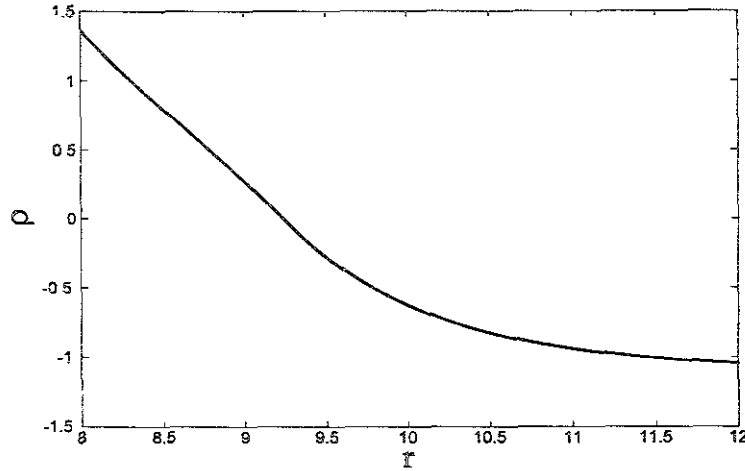


Figura 7.1: Perfil de equilibrio para un sustrato esférico con  $R = 8$ ,  $g = 0.3$ ,  $\mu_1 = 0.75$  y  $\mu = -0.1$ .

### Transición delgada-gruesa

Hemos aclarado que cuando dos perfiles correspondientes a una capa delgada y una capa gruesa coexisten con el mismo valor de  $\Omega$  con un campo de bulto  $\mu > 0$  ocurre una transición de una capa delgada a una gruesa.

Al igual que en los casos anteriores, para la intercara esférica construimos la curva de esta transición cuando igualamos el valor de  $\Omega$  de cada uno de los perfiles de equilibrio de la capa gruesa (ec. 7.5) y de la capa delgada:

$$\rho(r) = A_{II} \frac{e^{-r}}{r} + \mu - 1. \quad (7.6)$$

El perfil de la ec. 7.6, al igual que el de la ec. 7.5, satisface la ec. 7.3 y la condición en la pared (ec. 7.4).

Recordemos que el valor de equilibrio de  $\Omega$  es obtenido cuando introducimos el perfil de equilibrio en la funcional de la ec. 7.1 y restamos la energía libre de bulto. En la fig. 7.2 se observa la forma de la curva de premojado donde coexisten dos perfiles con el mismo valor de  $\Omega$ .

El comportamiento de la capa de mojado se puede entender mediante la figura 7.4. La curva, cercana al campo de bulto cero, tiene la forma  $\ln(R+l) = a_1 + b_1\mu$ , donde el valor de las constantes  $a_1$  y  $b_1$  son encontradas con un ajuste de datos. De aquí podemos encontrar que cuando  $\mu^- \rightarrow 0$ ,  $\ln(R+l) = a_1$  y  $l \sim \ln(R) - c$ , donde  $c$  es una constante.

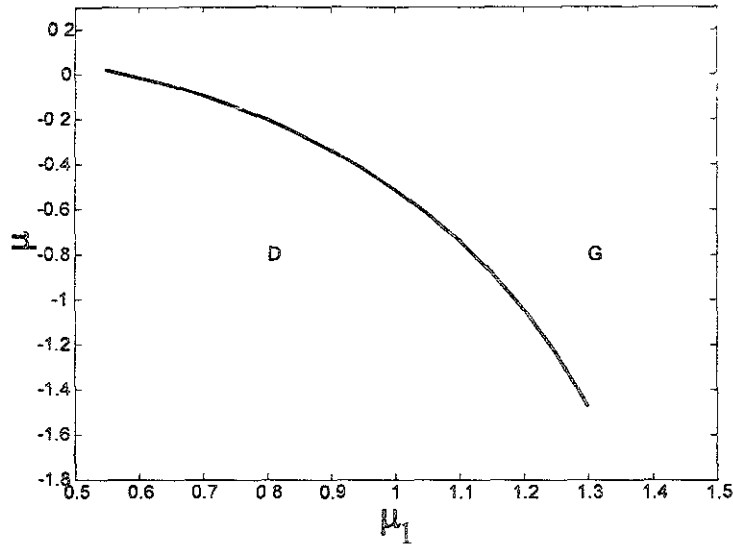


Figura 7.2: Diagrama de fases en el plano  $\mu_1, \mu$  donde coexisten dos fases correspondientes a una capa delgada y una gruesa ( $g = 0.5$  y  $R = 8$ ). La curva cruza en  $\mu = 0$  (notar que en el sistema semi-infinito la curva es tangente a la curva de coexistencia) y es definida en valores de  $\mu > 0$ .  $D$  y  $G$  señalan las regiones en las cuales la capa delgada y gruesa son estables respectivamente.

### Potencial efectivo $\Omega_\tau(l)$

La funcional de la densidad (ec. 7.1) nos permite calcular  $\Omega_\tau(l)$  para este caso, como

$$\Omega_\tau(l) = \int_R^\infty \left[ \omega(\rho) - \omega(\rho_b) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho(r;l)}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr + \psi_1(\rho(R;l)) R^2, \quad (7.7)$$

siendo

$$\omega(\rho) = f(\rho(r;l)) - \mu\rho(r;l). \quad (7.8)$$

$\omega(\rho_b)$  es el valor de  $\omega$  en la fase de bulto y ya la hemos definido.

$\Omega_\tau(l)$  puede ser obtenido de manera analítica al integrar la ecuación 7.7, resultando

$$\Omega_\tau(l) = \begin{cases} \Omega_\tau^{(G)}, & l > 0, \\ \Omega_\tau^{(D)}, & l < 0, \end{cases} \quad (7.9)$$

con

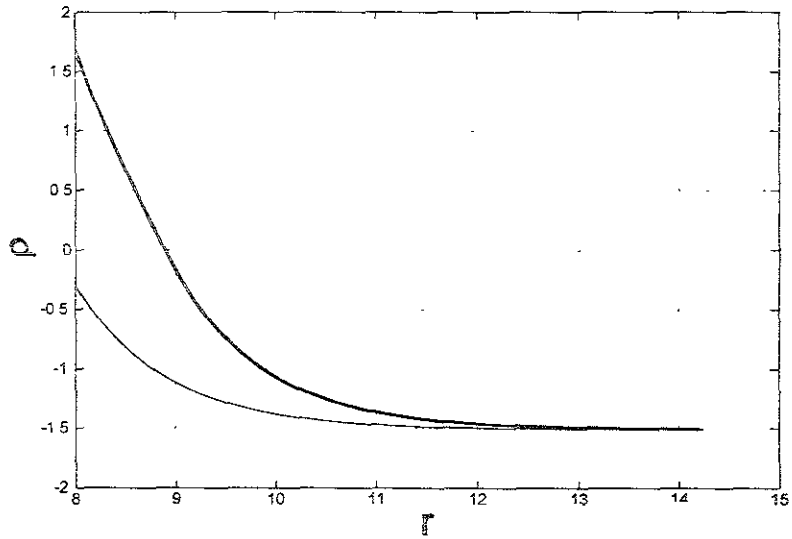


Figura 7.3: Perfiles de la densidad correspondientes a la capa delgada y gruesa que coexisten con  $\mu_1 = 1.0$ ,  $\mu = -0.512$ ,  $g = 0.5$ ,  $R = 8$ . El corte de los perfiles con  $\rho = 0$  corresponde a los valores de las capas delgada y gruesa en equilibrio, es decir son los mínimos de  $\Omega_\tau(l)$ .

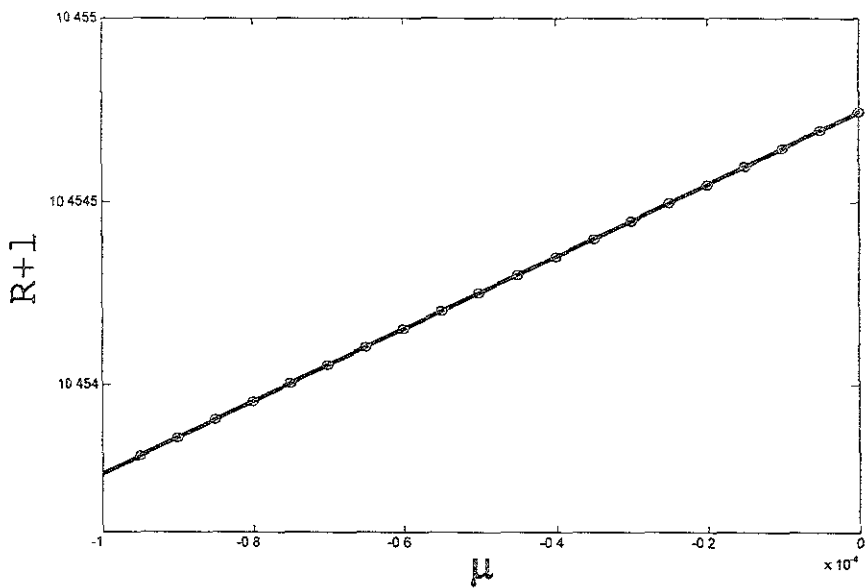


Figura 7.4: Comportamiento de la capa de mojado en una trayectoria de campo de pared constante. Cuando  $\mu^- \rightarrow 0$ , la capa tiende a un valor finito. La línea continua es el ajuste de la ec. logarítmica explicada en el texto.

$$\begin{aligned}
\Omega_\tau^{(G)} = & -\frac{A_I^2}{2}e^{-2(R+l)}\left(1+\frac{1}{R+l}\right) + \frac{B_I^2}{2}e^{2(R-l)}\left(1-\frac{1}{R+l}\right) \\
& -\frac{A_I B_I}{R+l} + \frac{A_{II}^2}{2}e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}\right) - \frac{B_I^2}{2}e^{2R}\left(1-\frac{1}{R}\right) + \frac{A_I B_I}{R} \\
& + \frac{A_{II}^2}{2}e^{-2(R+l)}\left(1+\frac{1}{R+l}\right) + (\omega_m - \omega_e)\frac{1}{3}[(R+l)^3 - R^3] \\
& + \psi_{1>}(\rho(R;l))R^2,
\end{aligned} \tag{7.10}$$

$$\Omega_\tau^{(D)} = \frac{A_{II}^2}{2}e^{-2R}\left(1+\frac{1}{R}\right) + \psi_{1<}(\rho(R;l))R^2, \tag{7.11}$$

donde

$$\omega_e = \mu\left(1 - \frac{1}{2}\mu\right), \tag{7.12}$$

$$\omega_m = -\mu\left(1 + \frac{1}{2}\mu\right) \tag{7.13}$$

y

$$\psi_{1,G,D}(\rho_{G,D}(R;R+l)) = -\frac{g}{2}\rho_{G,D}^2(R;l) + (\mu - \mu_1)\rho_{G,D}(R;l). \tag{7.14}$$

$\rho_{G,D}$  es el perfil de capa gruesa y delgada que corresponde a las ecs. 7.5 y 7.6, respectivamente. Las amplitudes de los perfiles en función de la capa  $l$  quedan determinadas como:

$$\begin{aligned}
A_I &= e^{(R+l)}[1 - \mu(R+l)], \\
B_I &= -e^{-(R+l)}[1 + R+l], \\
A_{II} &= (R+l)(1 - \mu)e^{(R+l)}.
\end{aligned} \tag{7.15}$$

$\Omega_\tau^{(G)}$  y  $\Omega_\tau^{(D)}$  son las contribuciones al potencial efectivo de la capa gruesa y delgada respectivamente.

Para calcular  $\Omega_\tau(l)$  situamos la capa delgada dentro de la esfera, como el equivalente del plano cuando definimos  $l < 0$ . Este argumento es claro cuando sustituimos la variable de integración  $r$  por  $r' = r - R$  y la integral de la ec. 7.7 es definida con el límite inferior cero.

### Límite $R \rightarrow \infty$ (esfera $\rightarrow$ plano)

De acuerdo con la forma de  $\Omega_\tau(l)$  (ec. 7.9) correspondiente al sustrato esférico, en la transición delgada-gruesa podemos discutir qué sucede cuando el radio de la esfera tiende a infinito. Esperamos que  $\Omega_\tau(l)$  converja al potencial efectivo definido en el premojado del sistema planar (ver cap. 4). En el primer capítulo discutimos este hecho cuando en el análisis de las tensiones asociadas a cada intercara obtuvimos la ec. de Antonov para el plano (ec. 1.10).

Nuestra suposición es confirmada cuando en la contribución al potencial efectivo del perfil de capa delgada  $\Omega_\tau^{(D)}(l)$ ,



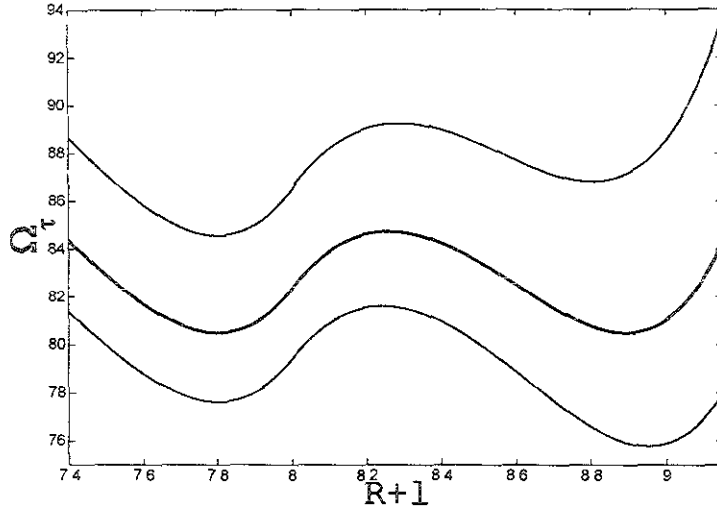


Figura 7.5: Potencial efectivo  $\Omega_\tau(l)$  correspondiente a distintos valores del campo de bulto para un valor fijo del campo de pared ( $\mu_1 = 1$ ). Podemos observar los estados en coexistencia (fig. 7.3) asociados a los mínimos a la misma altura de  $\Omega_\tau(l)$  (curva gruesa).

$$\frac{\Omega_\tau^{(D)}(l)}{R^2} = \frac{A_{II}^2 e^{-2R}}{2 R^2} \left(1 + \frac{1}{R}\right) + \psi_{1<}(\rho(R; l)), \quad (7.16)$$

(normalizada con el área de la esfera) definimos el límite cuando el radio  $R$  tiende a infinito. Si introducimos la forma del coeficiente  $A_{II}(l)$  del perfil delgado (ec. 7.15) podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_\tau^{(D)}(l)}{R^2} &= \frac{1}{2} \frac{(R+l)^2}{R^2} (1-\mu)^2 e^{2(R+l)} e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R}\right) \\ &+ \psi_{1D}(\rho_D(R; l)). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Desarrollando el primer término obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_\tau^{(D)}(l)}{R^2} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2l}{R} + \frac{l^2}{R^2}\right) \left(1 + \frac{1}{R}\right) (1-\mu)^2 e^{2l} \\ &+ \psi_{1D}(\rho_D(R; l)). \end{aligned} \quad (7.18)$$

Cuando  $R \rightarrow \infty$  resulta

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\Omega_\tau^{(D)}(l)}{R^2} = \frac{1}{2} (1-\mu)^2 e^{2l} + \lim_{R \rightarrow \infty} \psi_{1D}(\rho_D(R; l)), \quad (7.19)$$

que corresponde a la contribución del perfil de capa delgada al potencial efectivo en el caso del sistema semi-infinito (ec. 4.22). Lo mismo podemos hacer con la contribución del perfil de capa gruesa y demostrar que el  $\lim_{R \rightarrow \infty} \Omega_\tau^{(G)}(l)/R^2$  corresponde al término del potencial efectivo

asociado al perfil de capa gruesa en el caso del plano (sistema semi-infinito). De acuerdo con el resultado anterior el problema de la intercara esférica es reducido al caso de la intercara plana en el límite  $R \rightarrow \infty$

En la fig. 7.6, mostramos secciones del diagrama de fases para el caso de una pared esférica con distintos radios del sustrato (curvas gruesas) y el caso de un plano (curva delgada). Podemos notar que cuando el radio de la pared esférica crece la curva se asemeja al diagrama de fases de premojado con simetría planar.

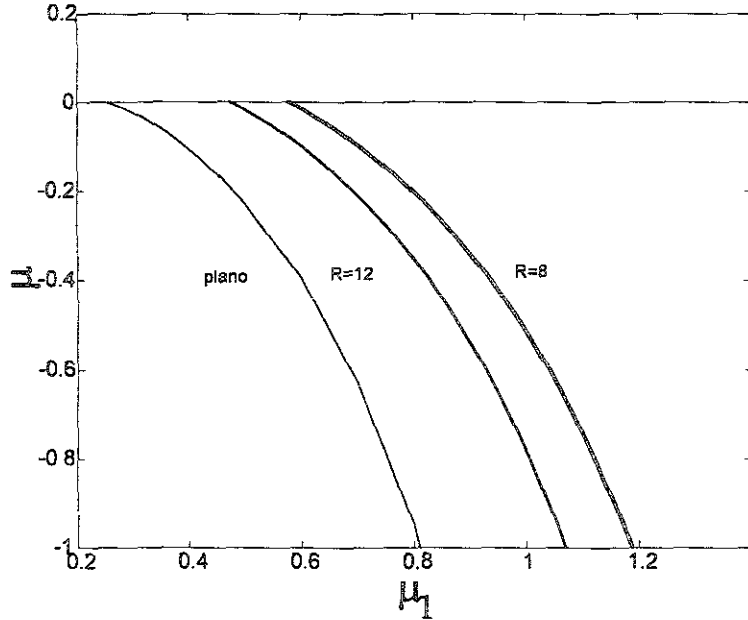


Figura 7.6: Secciones de los diagramas de fase de premojado en el plano  $\mu_1, \mu$ . Las curvas gruesas corresponden al sustrato esférico para distintos radios de la esfera y la curva delgada corresponde al plano.

En la siguiente sección encontraremos también la situación del límite planar al estudiar las fluctuaciones de la capa de mojado.

## Fluctuaciones

En esta parte nos interesa encontrar las fluctuaciones en el radio de la intercara esférica para lo cual obtenemos la segunda variación de la funcional de la densidad. Consideraremos que el perfil varía sólo en dirección radial y entonces estudiaremos las fluctuaciones en la localización de la capa de mojado, con la segunda variación de la funcional de la densidad,

$$\delta^2 \Omega[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 dr \left( \omega''(\rho) \delta\rho \delta\rho + \frac{d(\delta\rho)}{dr} \frac{d(\delta\rho)}{dr} \right) + \frac{R^2}{2} \psi''(\rho) \Big|_{r=R} \delta\rho_R \delta\rho_R, \quad (7.20)$$

donde  $\delta\rho_R = \delta\rho|_{r=R}$ . Integrando, obtenemos

$$\begin{aligned}\delta^2\Omega &= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 dr \delta\rho \left( \omega''(\rho) \delta\rho - \frac{d^2(\delta\rho)}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d(\delta\rho)}{dr} \right) \\ &\quad + \frac{R^2}{2} \psi_R'' \delta\rho_R \delta\rho_R - \frac{R^2}{2} \frac{d(\delta\rho)}{dr} \Big|_{r=R} \delta\rho_R.\end{aligned}\quad (7.21)$$

Sabemos que  $\delta\rho$  contribuye a la segunda variación del funcional, ya que ésta puede expresarse en términos de las eigenfunciones  $\varphi_n(r)$  que son soluciones de la ecuación de Schrödinger:

$$\omega''(\rho) \varphi_n(r) - \frac{d^2(\varphi_n(r))}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d(\varphi_n(r))}{dr} = \varepsilon_n \varphi_n(r). \quad (7.22)$$

Entonces  $\omega''(\rho)|_{\rho=\rho_c} = V(r)$  es el potencial delta de simetría radial identificado como la segunda derivada de la función de energía libre evaluada en el perfil de equilibrio.

En la pared las eigenfunciones satisfacen:

$$\psi_R'' \varphi_n(r)|_{r=R} - \frac{d\varphi_n(r)}{dr} \Big|_{r=R} = 0. \quad (7.23)$$

En general la ecuación de Schrödinger radial es escrita como

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \varphi_{n,l}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \varphi_{n,l}(r) = [V(r) - \varepsilon_{n,l}] \varphi_{n,l}(r), \quad (7.24)$$

que se reduce a la ec. 7.22 cuando  $l = 0$ .

Además las funciones totales se escriben como

$$\Psi_{n,l}(r, \theta, \phi) = \varphi_{n,l}(r) P_l^m(\theta, \phi), \quad (7.25)$$

donde  $\varphi_{n,l}(r)$  son combinaciones de funciones esféricas de Bessel y  $P_l^m(\theta, \phi)$  son los polinomios de Legendre [42].

La eigenfunción que satisface la ec. 7.22 la escribimos como

$$\varphi_n(r) = \begin{cases} A_{n,(I)} \frac{e^{-kr}}{r} + B_{n,(I)} \frac{e^{kr}}{r}, & R < r < R+l, \\ A_{n,(II)} \frac{e^{-kr}}{r}, & R+l < r. \end{cases} \quad (7.26)$$

Las eigenfunciones,  $\varphi_n(r)$  satisfacen la ec. 7.24 con el potencial de simetría radial escrito como

$$V(r) = 1 - 2\delta(r - (R+l)). \quad (7.27)$$

Además satisfacen las condición de continuidad  $\varphi_{n,(I)}(R+l) = \varphi_{n,(II)}(R+l)$ , y cuando  $r = R+l$  se cumple,

$$\frac{d\varphi_{n,(I)}(r)}{dr} \Big|_{r=R+l} - \frac{d\varphi_{n,(II)}(r)}{dr} \Big|_{r=R+l} = \frac{-2\varphi_n(R+l)}{\left| \frac{d\rho}{dr} \Big|_{R+l}}. \quad (7.28)$$

En la frontera la condición es,

$$-g \varphi_n(r)|_{r=R} - \left. \frac{d\varphi_n(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0. \quad (7.29)$$

El único estado localizado (ver fig. 7.7) representa una fluctuación en la localización de la capa de mojado. Es decir, es producto de la traslación de la capa de mojado.

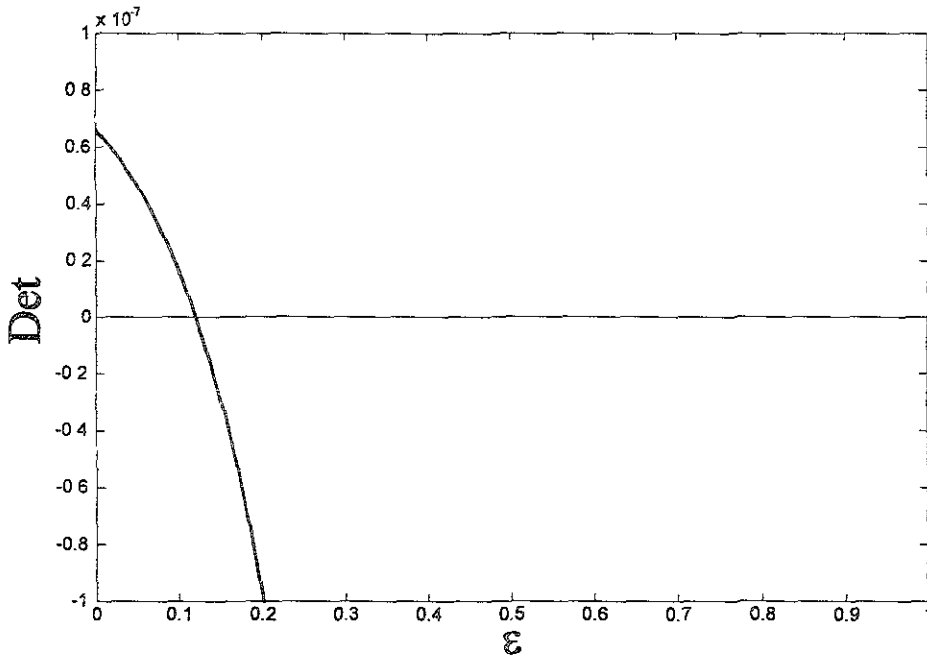


Figura 7.7: Espectro de eigenvalores correspondiente al perfil de la fig. 7.1. Un eigenvalor es identificado cuando  $\text{Det}=0$ .

Cuando analizamos el comportamiento del estado con energía más baja encontramos que cuando variamos el campo de pared  $\mu_1$  para distintos valores de  $R$ , específicamente cuando  $R \rightarrow \infty$  el eigenvalor tiende al valor encontrado en el caso del sistema semi-infinito (plano) con los mismos valores de los parámetros. Éste análisis se encuentra en las figuras 7.9 y 7.10.

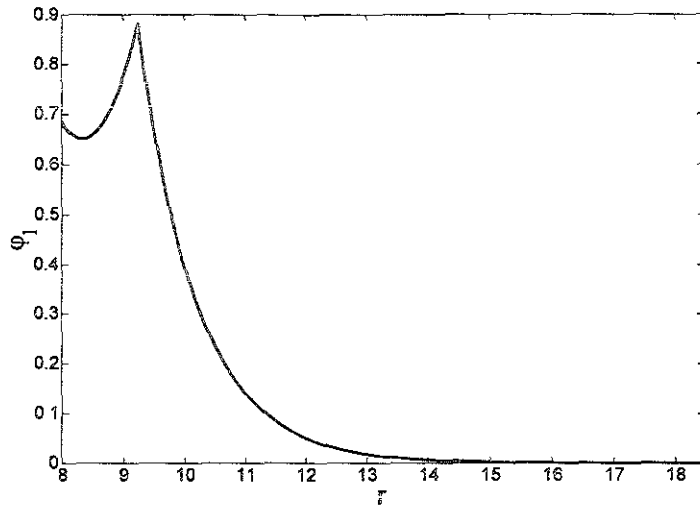


Figura 7.8: Eigenfunción asociada al eigenvalor discreto del espectro de la fig. 7.7.

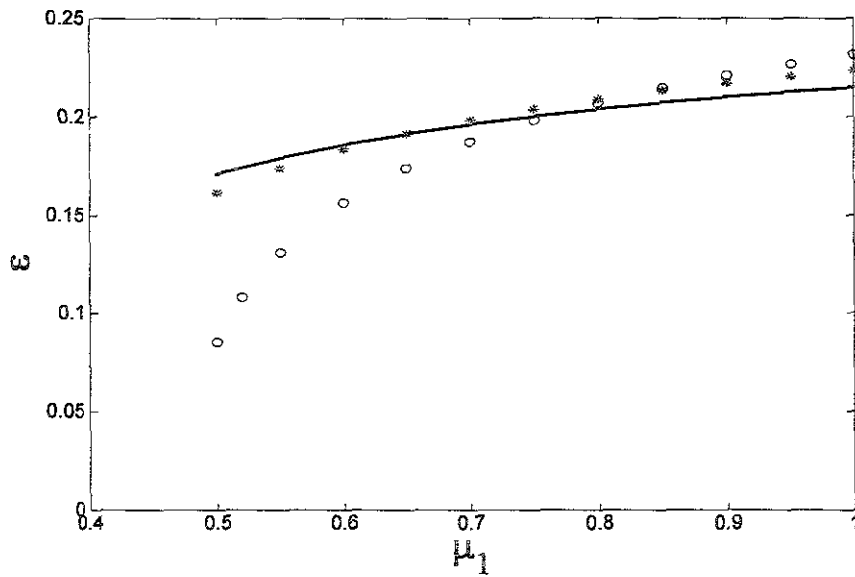


Figura 7.9: Comportamiento del eigenvalor de energía más baja conforme el campo de pared  $\mu_1$  crece. Las curvas de círculos y asteriscos corresponden a  $R = 8$  y  $R = 12$ , respectivamente, la continua a  $R = 16$ .

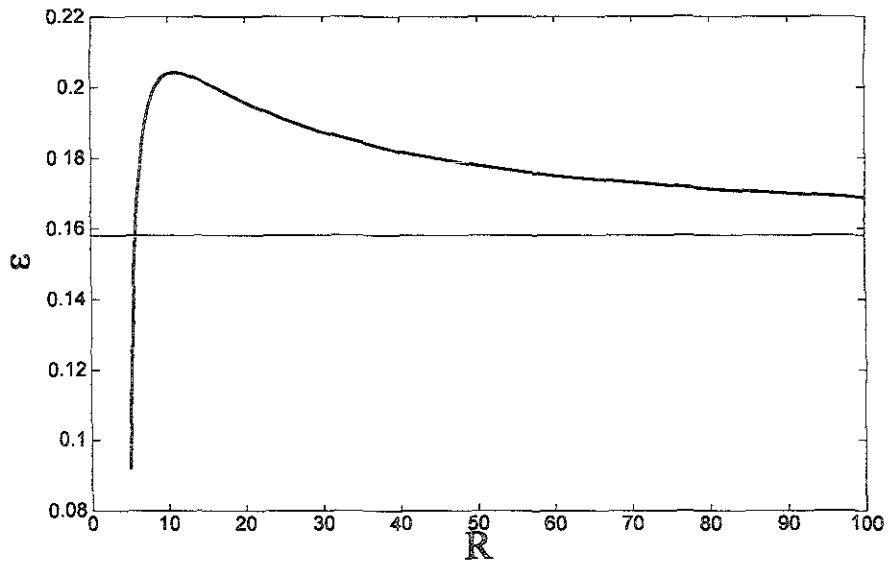


Figura 7.10: Cálculo del comportamiento del eigenvalor de baja energía conforme el radio de la esfera  $R$  crece. Los parámetros son  $g = 0.5$ ,  $\mu_1 = 0.75$  y  $\mu = -0.1$ . Mediante un análisis obtenemos que cuando  $R \rightarrow \infty$ , el eigenvalor tiende al eigenvalor obtenido en un análisis del espectro para un estado de equilibrio del sistema semi-infinito con los mismos valores de los parámetros (línea horizontal).

# Conclusiones

Hemos obtenido el espectro discreto de eigenvalores y las eigenfunciones asociadas para analizar las fluctuaciones en la densidad de varios sistemas: el sistema semi-infinito, el fluido confinado por paredes idénticas y opuestas (capilar) y el fluido en presencia de una pared esférica. El análisis lo llevamos a cabo con una funcional de la densidad en campo medio con gradiente cuadrado introduciendo dos formas simples de la energía homogénea. En todos los sistemas que analizamos usamos el modelo de doble parábola. En particular, en el sistema semi-infinito y en el capilar de paredes opuestas, además del modelo DP, comparamos nuestros resultados con los obtenidos al introducir el modelo TP.

En el sistema semi-infinito estudiamos la coexistencia de fases en premojado para  $\mu < 0$ . Para la fase de capa gruesa, con el modelo DP, encontramos dos estados localizados. El de más baja energía corresponde a un desplazamiento rígido del perfil, el de alta energía es asociado a la presencia de la pared. Conforme nos alejamos de la curva de coexistencia del bulto, encontramos un solo estado discreto de energía baja. Introduciendo el modelo TP encontramos un estado localizado asociado a una fluctuación en el ancho del perfil, además del estado de más baja energía y el correspondiente a la pared. Observamos que conforme nos alejamos del mojado (como en el caso anterior) los estados de alta energía desaparecen y sólo permanece el de más baja energía.

En el capilar de paredes opuestas, el estado de equilibrio es un perfil interfacial (por arriba de la transición de mojado del sistema semi-infinito) que existe para  $\mu = 0$ . Aquí encontramos tres estados discretos, con el modelo DP. Uno de ellos, el de más baja energía, corresponde a un desplazamiento rígido del perfil cuando  $L \rightarrow \infty$ . Los dos estados de energía alta son cuasi-degenerados y son asociados a la presencia de las paredes. Al igual que en el caso semi-infinito, cuando comparamos con el modelo TP, encontramos un cuarto estado de alta energía asociado a la fluctuación en el ancho del perfil.

En el capilar de paredes idénticas, la coexistencia de fases por debajo de la transición de mojado ocurre para  $\mu < 0$  en la condensación capilar. Para los dos estados de equilibrio líquido-vapor encontramos dos estados cuasi-degenerados de mediana energía que corresponden a fluctuaciones debido a la presencia de las paredes. En otros casos, estudiamos la condensación capilar por arriba de la transición de mojado y el premojado en el capilar. En el primero de ellos, para el perfil análogo al de la fase de capa gruesa de premojado, encontramos dos estados cuasi-degenerados de mediana energía asociados a las paredes.

En el sustrato esférico, analizamos una transición análoga a la de premojado en los sistemas en el plano y encontramos un solo estado discreto de baja energía.

En las intercaras planas, investigamos las correlaciones a través del factor de estructura total y presentamos resultados para el caso semi-infinito y el capilar de paredes opuestas donde encontramos un comportamiento OZ, para  $Q$  pequeña, tanto en las paredes como lejos de éstas. Con los dos modelos de energía homogénea no hubo diferencia en este comportamiento. En los dos sistemas la contribución al factor de estructura de las fluctuaciones que surgen por la presencia de las superficies es grande en las paredes ( $z = 0, L$ ). Lejos de las paredes, la fluctuación de energía más baja proporciona una gran contribución a éste.

En cuanto al capilar de paredes idénticas encontramos que, para el caso de condensación capilar bajo la transición de mojado el factor de estructura tiene un comportamiento OZ para  $Q$  pequeña, tanto en las paredes como en la mitad del capilar. Sin embargo, por arriba de la transición de mojado, para el perfil análogo al de premojado (capa gruesa), encontramos una desviación de este comportamiento en las paredes y en la mitad del capilar el comportamiento es OZ. En los dos casos las únicas contribuciones del espectro discreto al factor de estructura provienen de los estados cuasi-degenerados de superficie.

Notemos que pueden existir muchas variantes al comportamiento de las correlaciones (en particular si presentan comportamiento OZ o no) ya que el cálculo involucra los campos  $\mu_0$ ,  $\mu_L$ ,  $\mu$ , el ancho del capilar  $L$ , el parámetro de exacerbadamiento  $g$  y el parámetro  $B$  cuyas variaciones producen diversidad en las transiciones de superficie. También podemos encontrar varias situaciones cuando calculamos las correlaciones en la cercanía de un punto crítico de mojado o de premojado o en cualquier otra región aún también en el caso del vector de onda  $Q$  pequeño o grande.

En suma, los resultados de esta investigación comprueban las características de las fluctuaciones en fluidos en presencia de paredes que han sido encontradas en recientes publicaciones con modelos en campo medio. Nuestros cálculos proporcionan información adicional sobre el comportamiento de las fluctuaciones de las estructuras de equilibrio de estos sistemas y sobre todo dan pie a la discusión de las correlaciones en las paredes y lejos de éstas, particularmente en el comportamiento OZ del factor de estructura.



# Apéndices

## A. Termodinámica y mecánica estadística de intercara

### Intercara plana

Cuando dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  son separadas mediante una intercara las funciones termodinámicas como la energía interna, la energía libre de Helmholtz y la energía de Gibbs son modificadas al introducir un término de trabajo asociado con un incremento en el área  $\mathcal{A}$  superficial.

Esto significa que la energía interna es

$$dU = -pdV + TdS + \mu dN + \gamma d\mathcal{A}. \quad (\text{A.1})$$

Como  $F = U - TS$ ,

$$dF = -pdV + \mu dN - SdT + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{A.2})$$

y entonces  $\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}\right)_{V,T,N}$ .

Para el caso de un sistema abierto es conveniente trabajar con el gran potencial  $\Omega = F - \mu N$  y

$$d\Omega = -pdV - SdT - Nd\mu + \gamma d\mathcal{A} \quad (\text{A.3})$$

con  $\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{A}}\right)_{V,T,\mu}$ .

Siendo  $F$  extensiva, entonces

$$F = -pV + \mu N + \gamma \mathcal{A}. \quad (\text{A.4})$$

En las fases homogéneas en bulto tenemos

$$F_\alpha = -pV_\alpha + \mu N_\alpha, \quad (\text{A.5})$$

$$F_\beta = -pV_\beta + \mu N_\beta. \quad (\text{A.6})$$

Lo mismo podemos obtener para  $\Omega$ , si de la ec. A.4

$$\Omega = -pV + \gamma \mathcal{A} \quad (\text{A.7})$$

y entonces,

$$\Omega_\alpha = -pV_\alpha, \quad (\text{A.8})$$

$$\Omega_\beta = -pV_\beta. \quad (\text{A.9})$$

Las funciones de exceso resultan

$$F^{ex} = \gamma\mathcal{A} + \mu N^{ex}, \quad (\text{A.10})$$

$$\Omega^{ex} = \gamma\mathcal{A}. \quad (\text{A.11})$$

Si  $N^{ex} = 0$ ,  $\gamma = F^{ex}/\mathcal{A}$ . Además

$$\begin{aligned} d\Omega^{ex} &= -S^{ex}dT - N^{ex}d\mu + \gamma d\mathcal{A} \\ &= \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A}d\gamma, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

de acuerdo con la ec. A.11. De tal manera que podemos escribir la ecuación de Gibbs de una intercara plana como

$$S^{ex}dT + N^{ex}d\mu + \mathcal{A}d\gamma = 0, \quad (\text{A.13})$$

que por unidad de área superficial es

$$sdT + \Gamma d\mu + d\gamma = 0. \quad (\text{A.14})$$

### Transición de fase en la superficie

El gran potencial de bulo por unidad de volumen es definido mediante la ec.:

$$\omega_b(T, \mu) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \left( \frac{\Omega}{V} \right) \equiv -p_b(T, \mu), \quad (\text{A.15})$$

siendo  $p_b$  la presión en el bulo. El potencial de exceso es definido como

$$\omega^{ex}(T, \mu; V_p) \equiv \lim_{\mathcal{A} \rightarrow \infty} \left( \frac{\Omega - \omega_b}{\mathcal{A}} \right), \quad (\text{A.16})$$

donde  $V_p$  es el potencial externo ejercido por la pared en las partículas del fluido.

Si consideramos el sistema inhomogéneo

$$\Omega = -p_b V + \omega^{ex} \mathcal{A}, \quad (\text{A.17})$$

podemos identificar la siguiente relación (en comparación con la ec. A.7)

$$\omega^{ex} = \gamma. \quad (\text{A.18})$$

Además de acuerdo con la ec. A.14  $s = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\mu$  y  $\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_T$ .

Entonces la absorción queda definida como

$$\Gamma = \frac{1}{A} \int dr(\rho(r) - \rho_b), \quad (\text{A.19})$$

y podemos escribir la ecuación de Clapeyron para el caso de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , como

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{(s_\alpha - s_\beta)}{\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta}. \quad (\text{A.20})$$

En una descripción de campo medio de una transición de primer orden superficial  $\Gamma(\mu)$  se comporta como en el caso de las isothermas de van der Waals:

$$-\gamma(\mu) = -\gamma(\mu_0) + \int_{\mu_0}^{\mu} d\mu' \Gamma(\mu'). \quad (\text{A.21})$$

### Fluido confinado

Consideremos un fluido confinado en un capilar de paredes planas paralelas de área superficial  $A$ . El sistema se encuentra en equilibrio con una separación  $L$  entre las paredes mediante una fuerza externa  $fA$ . Si las paredes se repelen  $f > 0$ . El fluido se encuentra en contacto con un reservorio a  $(T, \mu)$  fijos y  $V$  es el volumen disponible por el fluido.

Un nuevo término de trabajo aparece en las funciones termodinámicas por lo que,

$$d\Omega = -pdV - SdT - Nd\mu + 2\gamma dA - (Af)dL. \quad (\text{A.22})$$

De tal manera que la tensión interfacial pared-fluido del fluido confinado es:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V, T, \mu, L}. \quad (\text{A.23})$$

Ahora consideremos un sistema en bulto con el mismo valor del volumen y del potencial químico pero sin paredes. Si se identifican superficies divisorias en las paredes las funciones de exceso son:

$$\Omega^{ex} = \Omega - \Omega_b = 2\gamma A, \quad S^{ex} = S - S_b \equiv 2As, \quad N^{ex} = N - N_b \equiv A\Gamma. \quad (\text{A.24})$$

Así

$$d\Omega^{ex} = -(2As)dT - (A\Gamma)d\mu + 2\gamma dA - (Af)dL. \quad (\text{A.25})$$

Como  $\Omega^{ex} = 2\gamma A$ , la ec. anterior puede ser escrita como la ecuación de Gibbs modificada

$$2d\gamma + 2sdT + \Gamma d\mu + fdL = 0, \quad (\text{A.26})$$

entonces obtenemos las siguientes ecuaciones para la adsorción de Gibbs, la entropía de exceso por unidad de área y la fuerza por unidad de área respectivamente:

$$\Gamma = -2 \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{L,T}, \quad s = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{L,\mu}, \quad f = -2 \left( \frac{\partial \gamma}{\partial L} \right)_{T,\mu} \quad (\text{A.27})$$

y las relaciones de Maxwell superficiales son

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \mu} \right)_{T,L} = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_{L,\mu}, \quad (\text{A.28})$$

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_{L,\mu} = 2 \left( \frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{L,T}, \quad (\text{A.29})$$

$$2 \left( \frac{\partial s}{\partial L} \right)_{\mu,T} = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\mu,L}. \quad (\text{A.30})$$

El equilibrio de fases del fluido confinado es discutido a través de la ecuación

$$2(s_\alpha - s_\beta)dT + (\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta)d\mu + (f_\alpha - f_\beta)dL = 0 \quad (\text{A.31})$$

y las ecuaciones de Clapeyron

$$\left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\mu = - \frac{2(s_\alpha - s_\beta)}{f_\alpha - f_\beta}, \quad (\text{A.32})$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_L = - \frac{2(s_\alpha - s_\beta)}{\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta}, \quad (\text{A.33})$$

$$\left( \frac{\partial L}{\partial \mu} \right)_T = - \frac{(\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta)}{f_\alpha - f_\beta}. \quad (\text{A.34})$$

Estas ecuaciones describen los efectos del confinamiento (tamaño finito) en las transiciones de fase de primer orden.

### Intercara esférica

En el caso de la intercara esférica, por ejemplo una gota líquida (fase  $\alpha$ ) inmersa en vapor (fase  $\beta$ ) la función de energía libre está definida como

$$dF = -SdT - P_\beta dV_\beta - P_\alpha dV_\alpha + \gamma dA + Cdr + \mu dN. \quad (\text{A.35})$$

El coeficiente  $C$  es la curvatura y lo identificamos como

$$C = A \left( \frac{d\gamma}{dr} \right). \quad (\text{A.36})$$

En general la tensión interfacial  $\gamma$  depende del radio  $r$  y podemos escribir la ec. generalizada de Laplace como

$$P_\alpha - P_\beta = \frac{2\gamma}{r} + \left( \frac{d\gamma}{dr} \right). \quad (\text{A.37})$$

Cuando la tensión superficial es referida a una superficie divisoria (superficie de tensión) localizada en  $r = r_s$ ,

$$\left. \frac{d\gamma}{dr} \right|_{r=r_s} = 0, \quad (\text{A.38})$$

es decir, la tensión evaluada en  $r_s$  es un mínimo.

Al obtener un cambio en  $dF$  a temperatura constante

$$\begin{aligned} (dF)_T &= -P_\beta (dV_\beta)_T - P_\alpha (dV_\alpha)_T + \gamma (d\mathcal{A})_T \\ &\quad + \mathcal{A} \left( \frac{d\gamma}{dr} \right) (dr)_T + \mu (dN)_T \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

y conociendo que en cada fase en bulto la energía libre es

$$(dF_\alpha)_T = -P_\alpha (dV_\alpha)_T + \mu (dN_\alpha)_T, \quad (\text{A.40})$$

$$(dF_\beta)_T = -P_\beta (dV_\beta)_T + \mu (dN_\beta)_T, \quad (\text{A.41})$$

obtenemos la energía libre en exceso,

$$(dF^{ex})_T = \gamma (d\mathcal{A})_T + \mathcal{A} \left( \frac{d\gamma}{dr} \right) (dr)_T + \mu (dN^{ex})_T. \quad (\text{A.42})$$

Siendo

$$F = -P_\beta V_\beta - P_\alpha V_\alpha + \gamma d\mathcal{A} + \mu N, \quad (\text{A.43})$$

entonces

$$F^{ex} = \gamma \mathcal{A} + \mu N^{ex} \quad (\text{A.44})$$

y

$$(dF^{ex})_T = \gamma (d\mathcal{A})_T + \mathcal{A} (d\gamma)_T + \mu (dN^{ex})_T + N^{ex} (d\mu)_T. \quad (\text{A.45})$$

Entonces identificamos la relación

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\gamma}{dr} \right) &= \left( \frac{d\gamma}{dr} \right)_T + \frac{N^{ex}}{\mathcal{A}} \left( \frac{d\mu}{dr} \right)_T \\ &= \left( \frac{d\gamma}{dr} \right)_T + \Gamma \left( \frac{d\mu}{dr} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Si  $\left(\frac{d\gamma}{dr}\right) = 0$ , la adsorción en la superficie es

$$\Gamma_s = -\left(\frac{\partial\gamma_s}{\partial\mu}\right)_T. \quad (\text{A.47})$$

Al usar el modelo de la funcional del gradiente cuadrado para describir la intercara esférica, podemos averiguar cómo está definida la tensión interfacial y podemos comprobar si tal definición es consistente con la teoría de campo medio.

Para esto, requerimos introducir el tensor de esfuerzos para calcular la presión y establecer la consistencia con la mecánica estadística y en particular con nuestro modelo.

El tensor de esfuerzos está dado en la forma

$$\tilde{p} = p_N(r) [\mathbf{e}_r \mathbf{e}_r] + p_T(r) [\mathbf{e}_\theta \mathbf{e}_\theta + \mathbf{e}_\phi \mathbf{e}_\phi], \quad (\text{A.48})$$

donde  $p_N$  es la componente normal y  $p_T$  es la componente tangencial.

La ecuación de continuidad en un fluido sugiere que,

$$\nabla \cdot \tilde{p} = \rho \nabla v. \quad (\text{A.49})$$

En ausencia de potencial externo la ecuación anterior es cero y de acuerdo con la forma del tensor, la ec. A.49 es

$$\frac{d}{dr} [r^n p_N(r)] = r^{n-1} [(n-2)p_N(r) + 2p_T(r)], \quad (\text{A.50})$$

válida para toda  $n$ .

La ec. A.50 se simplifica como

$$\frac{dp_N(r)}{dr} = \frac{2}{r} (p_T(r) - p_N(r)). \quad (\text{A.51})$$

Si integramos la ec. anterior siendo  $L$  el tamaño del sistema obtenemos

$$\begin{aligned} \int_0^L \frac{dp_N(r)}{dr} dr &= p_N(L) - p_N(0), \\ &= p(L) - p(0). \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

Si comparamos con la ecuación de Laplace

$$p(L) - p(0) = -\frac{2\gamma}{R}, \quad (\text{A.53})$$

entonces identificamos la tensión interfacial como

$$\gamma = R \int_0^L \frac{p_N - p_T}{r} dr. \quad (\text{A.54})$$

La fuerza en el sistema se obtiene al integrar la ec.A.50 para  $n = 2$ ,

$$\int_0^L p_T(r)rdr = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{d}{dr} (r^2 p_N(r)) dr, \quad (\text{A.55})$$

$$F = \frac{1}{2}L^2 p_N(L) = \frac{1}{2}L^2 p(L). \quad (\text{A.56})$$

Si la ecuación de Laplace la escribimos como

$$-\gamma R - \frac{1}{2}R^2 (p(L) - p(0)) = 0, \quad (\text{A.57})$$

podemos entonces, sumar la ec. A.57 a la ec. A.56 sin que se altere, y entonces la fuerza queda expresada como

$$F = \frac{1}{2} (L^2 - R^2) p(L) + \frac{1}{2}R^2 p(0) - \gamma R, \quad (\text{A.58})$$

donde identificamos los productos de las áreas interna y externa con las presiones interna y externa respectivamente:

$$F = A_{ext}P_{ext} + A_{int}P_{int} - \gamma R. \quad (\text{A.59})$$

Ahora calculamos el momento de la fuerza aplicando la ec. A.50 para  $n = 3$ ,

$$\int_0^L \frac{d}{dr} (r^3 p_N(r)) dr = \int_0^L r^2 (p_N(r) + 2p_T(r)) dr. \quad (\text{A.60})$$

Una vez que integramos y sumamos a cada lado de la ecuación el término

$$\int_0^L r^2 p_T(r) dr, \quad (\text{A.61})$$

el momento de la fuerza es dado por

$$\int_0^L r^2 p_T(r) dr = \frac{L^3 p(L)}{3} + \frac{1}{3} \int_0^L (p_T(r) - p_N(r)) r^2 dr. \quad (\text{A.62})$$

Por otro lado si en la ec. de Laplace (ec. A.53) multiplicamos cada lado por  $R^3/3$ , obtenemos

$$\frac{2}{3}\gamma R^2 + \frac{R^3}{3} (p(L) - p(0)) = 0. \quad (\text{A.63})$$

De igual forma como obtuvimos una expresión para la fuerza, en la ec. para el momento (ec. A.62) sumamos la ec. de Laplace (ec. A.63),

$$\int_0^L r^2 p_T(r) dr = \frac{L^3 p(L)}{3} - \frac{2}{3} \gamma R^2 - \frac{R^3}{3} (p(L) - p(0)) + \frac{1}{3} \int_0^L (p_T(r) - p_N(r)) r^2 dr. \quad (\text{A.64})$$

De tal manera que podemos expresar la tensión superficial como

$$\gamma = \frac{1}{R^2} \int_0^L (p_N(r) - p_T(r)) r^2 dr. \quad (\text{A.65})$$

El momento de la fuerza se escribe como

$$\int_0^L r^2 p_T(r) dr = \frac{L^3 - R^3}{3} p(L) + \frac{R^3}{3} p(0) + \gamma R^2, \quad (\text{A.66})$$

donde, de igual forma que para la fuerza lo escribimos como

$$\tau = V_{ext} P_{ext} + V_{int} P_{int} - \gamma R^2. \quad (\text{A.67})$$

Además, de la ec. A.65,

$$\int_0^L r^2 p_N(r) dr = \frac{L^3 - R^3}{3} p(L) + \frac{R^3}{3} p(0). \quad (\text{A.68})$$

De este modo queda definida la tensión en la intercara esférica mediante las ec. A.65 y A.54.

En la aproximación gradiente cuadrado, cada una de las componentes del tensor de esfuerzos es dado como

$$p_T = -\omega, \quad (\text{A.69})$$

$$p_N = -\omega + A (\nabla \rho)^2, \quad (\text{A.70})$$

donde  $\omega$  es el gran potencial y el coeficiente del gradiente cuadrado ya ha sido definido en el cap. 3. Entonces podemos escribir

$$\int_0^L r^2 p_N dr = \int_0^L -\omega r^2 dr + \int_0^L A (\nabla \rho)^2 r^2 dr, \quad (\text{A.71})$$



por lo que

$$\int_0^L A (\nabla \rho)^2 r^2 dr + \int_0^L r^2 p_T dr = \int_0^L r^2 p_N dr \quad (\text{A.72})$$

y de acuerdo con la ec. A.65

$$\frac{1}{R^2} \int_0^L A (\nabla \rho)^2 r^2 dr = \gamma. \quad (\text{A.73})$$

### Límite planar

Si en la ec. A.65,  $R$  es muy grande recuperamos la definición de la tensión para el plano. Para aclarar este hecho definimos el cambio de variable  $r = R + z$  donde  $R \gg z$  y  $\gamma$  en la ec. A.65,

$$\gamma = \int_{-R}^{L-R} (p_N - p_T) \frac{(R+z)^2}{R^2} dz, \quad (\text{A.74})$$

para  $R \gg z$

$$\gamma \cong \int_{-R}^{L-R} (p_N - p_T) dz, \quad (\text{A.75})$$

que es la tensión interfacial en una intercara plana.

## B. Equivalencia entre el modelo en malla y el modelo continuo

El objetivo de este apéndice es establecer la equivalencia del parámetro de exacerbamiento  $g$  y el coeficiente  $B$  que caracteriza las fluctuaciones en dirección perpendicular a la intercara con sus similares en malla. Esto lo hacemos a partir de la equivalencia establecida entre un modelo discreto de Ising con el modelo continuo (en lenguaje magnético) usado en el presente trabajo.

Si consideramos una malla cúbica el funcional de la densidad en campo medio que describe la variación del parámetro de orden en un capilar de ancho  $L$  es escrita como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}(m_{i,j,k}) = & \sum_{ijk} f - Jm_{i,j,k}m_{i+1,j,k} - Jm_{i,j,k}m_{i,j+1,k} \\
 & - Jm_{i,j,k}m_{i,j,k+1} - h_1m_{1,j,k} - h_2m_{L,j,k} - hm_{i,j,k} \\
 & - J_s m_{1,j,k}m_{1,j+1,k} - J_s m_{1,j,k}m_{1,j,k+1} \\
 & - J_s m_{L,j,k}m_{L,j+1,k} - J_s m_{L,j,k}m_{L,j,k+1}.
 \end{aligned} \tag{B.76}$$

La funcional de la densidad corresponde al modelo de Ising en una malla.  $m_{i,j,k}$  es la magnetización asociada a cada sitio en la malla,  $J$  es la interacción de intercambio y  $J_s$  es identificado como el valor del campo de acoplamiento en la superficie. Además,  $h$  es el campo de bulto y  $h_1, h_2$  son los campos en cada una de las paredes. Identificamos los equivalentes de  $m, h, h_1, h_2$  en el modelo con la densidad  $\rho$ , y los campos  $\mu, \mu_0$  y  $\mu_L$  respectivamente.

La variación de la funcional igualada a cero  $\delta\mathcal{F} = 0$  produce las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\begin{aligned}
 h = & \frac{\partial f}{\partial m_{i,j,k}} - Jm_{i+1,j,k} - Jm_{i-1,j,k} - Jm_{i,j+1,k} - Jm_{i,j-1,k} \\
 & - Jm_{i,j,k+1} - Jm_{i,j,k-1},
 \end{aligned} \tag{B.77}$$

$$\begin{aligned}
 h_1 = & \frac{\partial f}{\partial m_{1,j,k}} - J_s m_{i,j-1,k} - J_s m_{i,j+1,k} - J_s m_{i,j,k+1} - J_s m_{i,j,k-1} \\
 & - Jm_{2,j,k},
 \end{aligned} \tag{B.78}$$

$$\begin{aligned}
 h_2 = & \frac{\partial f}{\partial m_{L,j,k}} - J_s m_{L,j+1,k} - J_s m_{L,j-1,k} - J_s m_{L,j,k-1} - J_s m_{L-1,j,k} \\
 & - J_s m_{L,j,k+1}.
 \end{aligned} \tag{B.79}$$

Si en las ecuaciones anteriores restamos la ecuación B.78 de la ec. B.77 (con  $i = 1$ ), resulta

$$h_1 - h = Jm_{0,j,k} + (J - J_s)(m_{1,j+1,k} + m_{1,j-1,k} + m_{1,j,k+1} + m_{1,j,k-1}). \tag{B.80}$$

Al usar la definición de la derivada en malla:

$$m_{1,j,k} - m_{0,j,k} = \frac{dm_{1,j,k}}{dx} a, \tag{B.81}$$

siendo  $a$  la constante de la red, obtenemos la relación,

$$h_1 - h = Jm_{1,j,k} - J \frac{dm_{1,j,k}}{dx} a + (J - J_s)(m_{1,j+1,k} + m_{1,j-1,k} + m_{1,j,k+1} + m_{1,j,k-1}). \quad (\text{B.82})$$

Para la geometría discreta identificamos la ecuación

$$m_{1,j+1,k} + m_{1,j-1,k} + m_{1,j,k+1} + m_{1,j,k-1} = z_{\perp} m_{1,j,k}, \quad (\text{B.83})$$

$z_{\perp}$  nos indica el número de vecinos en las direcciones perpendiculares a la dirección en la cual varía el perfil, en este caso en la dirección  $i$ .

Entonces la ecuación B.82 es

$$m_{1,j,k} - \frac{dm_{1,j,k}}{dx} a + \frac{(J - J_s)}{J} z_{\perp} m_{1,j,k} + \frac{h - h_1}{J} = 0. \quad (\text{B.84})$$

Arreglando términos resulta

$$-\frac{dm_{1,j,k}}{dx} a + m_{1,j,k} \left( \frac{(J - J_s)}{J} z_{\perp} + 1 \right) = \frac{h_1 - h}{J}. \quad (\text{B.85})$$

La funcional de la densidad en el espacio continuo en el lenguaje magnético es de la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(m) = & \int_0^L \int_0^L [f + A(\nabla m)^2] dx + \int \left[ \psi_0(m_0) + \frac{B}{2} (\nabla_{\perp} m_0)^2 \right] dR \\ & + \int \left[ \psi_L(m_L) + \frac{B}{2} (\nabla_{\perp} m_L)^2 \right] dR, \end{aligned} \quad (\text{B.86})$$

cada uno de los términos corresponden al modelo continuo usado en el presente trabajo sustituyendo la magnetización  $m$  en el lugar de la densidad  $\rho$ . Después de minimizar la funcional obtenemos las ecuaciones de Euler-Lagrange y, la condición en una de las paredes es de la forma

$$-\left. \frac{dm}{dx} \right|_{x=0} - gm(0) = \mu_0 - \mu. \quad (\text{B.87})$$

El análogo de la ecuación anterior en la malla es la ec. B.85. Si comparamos los términos podemos identificar el parámetro  $g$ <sup>1</sup> como

$$g = \left( \frac{J_s - J}{J} \right) z_{\perp} - 1. \quad (\text{B.88})$$

Hemos supuesto que el perfil varía en una sola dirección, entonces podemos estudiar fluctuaciones en su posición. Sin embargo cuando el perfil cambia en las direcciones paralelas a la intercara introducimos fluctuaciones de onda capilar. Al respecto, usaremos las relaciones válidas para la geometría cúbica que involucran las segundas derivadas en las direcciones  $x$  y  $y$ :

<sup>1</sup>En la malla la transición de mojado es continua cuando  $J_s < 1.25 J$  y de primer orden cuando  $J_s > 1.25 J$ . Entonces  $g > 0$  y  $g < 0$  corresponden a una transición de primer y segundo orden respectivamente, de acuerdo con los diagramas globales de Nakanishi y Fisher [16].

$$m_{1,j+1,k} + m_{1,j-1,k} = \frac{d^2 m_{1,j,k}}{dy^2} a^2 + 2m_{1,j,k}. \quad (\text{B.89})$$

$$m_{1,j,k+1} + m_{1,j,k-1} = \frac{d^2 m_{1,j,k}}{dz^2} a^2 + 2m_{1,j,k}. \quad (\text{B.90})$$

En este caso de la ec. B.82 obtenemos la relación

$$\begin{aligned} \frac{h_1 - h}{J} = & m_{1,j,k} \left( 1 + \frac{(J - J_s)}{J} z_{\perp} \right) - \frac{dm_{1,j,k}}{dx} a \\ & + \frac{(J - J_s)}{J} \left( \frac{d^2 m_{1,j,k}}{dy^2} a^2 + \frac{d^2 m_{1,j,k}}{dz^2} a^2 \right). \end{aligned} \quad (\text{B.91})$$

Esta ecuación es la generalización de la ec. B.85 cuando el perfil varía en las tres coordenadas. En el caso continuo cuando el perfil cambia en las direcciones  $x, y, z$ , la condición en la pared es de la forma<sup>2</sup>,

$$-\nabla m|_{x=0} - gm(0) - B\nabla_{\perp}^2 m(0) = \mu_0 - \mu. \quad (\text{B.92})$$

Donde el laplaciano  $\nabla_{\perp}^2$  es calculado en las direcciones  $y, z$ . Como consecuencia podemos comparar la ec. B.92 con la ecuación B.91 y obtener el coeficiente  $B$ ,

$$B = \frac{(J - J_s)}{J}. \quad (\text{B.93})$$

Entonces al obtener  $g$  establecemos la relación con  $B$  de la forma

$$B = \frac{g + 1}{4}. \quad (\text{B.94})$$

En la otra pared  $i = L$ , podemos hacer lo mismo usando las ecuaciones B.90 con la definición de la derivada,

$$m_{L+1,j,k} = m_{L,j,k} + \frac{dm_{L,j,k}}{dx} a \quad (\text{B.95})$$

y obtener las mismas relaciones para  $B$  y  $g$  cuando comparemos con la condición en  $x = L$ ,

$$\nabla m|_{x=L} - gm(L) - B\nabla_{\perp}^2 m(L) = \mu_L - \mu.$$

---

<sup>2</sup>En el caso continuo una de las paredes se encuentra en  $z = 0$ . En la malla la pared se localiza en el sitio  $i = 1$ .

## C. Hamiltonianos efectivos y ondas capilares

Estudios basados en hamiltonianos interfaciales representan una herramienta poderosa en el análisis de los efectos de las fluctuaciones en la intercara. Han sido implementados en la fluctuación inducida térmicamente de alguna estructura interfacial intrínseca y también son incorporados en la teoría del mojado en intercaras y membranas.

Usando hamiltonianos efectivos no intentamos describir las variables microscópicas reales de un fluido inhomogéneo, es decir, las variaciones del perfil de densidad, sino describir las posibles configuraciones por ejemplo, de una película de mojado en términos de la distancia instantánea de la intercara  $l(\mathbf{R})$  por arriba del sustrato  $l = 0$ . En el caso de una pared y un fluido,  $l(\mathbf{R})$  es la separación entre la intercara líquido-vapor y la pared inerte y es una función univaluada del vector  $\mathbf{R}$  ( $d - 1$  dimensional) que es medido paralelo a la pared.

El hamiltoniano estándar para intercaras es de la forma

$$H[l(\mathbf{R})] = \int \left( \frac{\Sigma(l)}{2} \nabla l(\mathbf{R})^2 + \mathcal{W}(l(\mathbf{R})) \right) d\mathbf{R}, \quad (\text{C.96})$$

$l(\mathbf{R})$  es una coordenada colectiva que describe la posición de una intercara fluctuante.  $\Sigma(l)$  es el coeficiente de rigidez interfacial y  $\mathcal{W}(l)$  es el potencial efectivo de interacción entre la intercara y la pared.

El potencial puede ser construido usando las teorías de campo medio o una funcional de la densidad y en general es de la forma:

$$\mathcal{W}(l) = \begin{cases} a(T)hl + b(T)e^{-l/\xi_b} + c(T)e^{-l/2\xi_b}, & l > 0, \\ \infty, & l < 0, \end{cases} \quad (\text{C.97})$$

donde  $a, b, c$  son coeficientes positivos y  $h$  es el campo de bulbo

En un contexto mas extenso el objetivo central en la derivación de un hamiltoniano efectivo es integrar sobre los grados de libertad. En el caso de sistemas clásicos una coordenada colectiva puede ser definida vía una constricción que satisface alguna clase de distribución del parámetro de orden. En términos del hamiltoniano efectivo es mucho más fácil calcular una expresión para la energía libre debido a que la coordenada colectiva es usualmente de una dimensionalidad más baja que el parámetro de orden.

Esperamos que la parte singular de la energía libre aproximada calculada usando un hamiltoniano efectivo sea la misma que aquélla que corresponde a la energía libre exacta derivada de un hamiltoniano microscópico, es decir ambos modelos permanecen en la misma clase de universalidad.

### Fluctuaciones de ondas capilares

El hamiltoniano de la ec. C.96 puede reducirse a un hamiltoniano de onda capilar usado para estudiar el problema de la localización de una intercara "libre" con un campo gravitacional [37, 45]:

$$H_{cw} = \gamma \int \left[ \left( 1 + \left( \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} l(\mathbf{R}) \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] d\mathbf{R} + \frac{1}{2} mg (\rho_l - \rho_g) \int l^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (\text{C.98})$$

El modelo de ondas capilares considera un fluido  $d$  dimensional con volumen  $L^d$  en un campo gravitacional externo  $mgz$ . La posición de la intercara entre las fases que coexisten (líquido-vapor) es descrita por la superficie divisoria de Gibbs y es localizada en  $z = 0$ . El trabajo

requerido para llevar a cabo una distorsión de longitud de onda grande contiene dos contribuciones. La primera es igual al cambio en el área superficial multiplicada por la tensión superficial y la segunda involucra el trabajo realizado contra el campo gravitacional.

Mediante el desarrollo del primer término en la ec. C.98 obtenemos

$$H_{cw} = \frac{1}{2} \int \left[ \gamma \left( \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} l(\mathbf{R}) \right)^2 + mg(\rho_l - \rho_g) l^2(\mathbf{R}) \right] d\mathbf{R}. \quad (\text{C.99})$$

$\gamma$  es la tensión interfacial macroscópica apropiada para longitudes de onda grandes y distorsiones de pequeña amplitud. Identificamos a  $H_{cw}$  como el factor de peso de Boltzman (distribución gaussiana) describiendo fluctuaciones excitadas térmicamente de la superficie divisoria. Los grados de libertad de longitud de onda corta han sido integrados y las distorsiones con longitudes de onda menores que  $\xi_b$  no pueden ser descritas por este hamiltoniano.

Esperamos que el hamiltoniano efectivo describa el desplazamiento de la intercara si ésta es asociada con fluctuaciones de longitud de onda grande, pero no la estructura ‘intrínseca’ de la intercara que está en la escala del orden de la longitud de correlación de bulto. Entonces  $H_{cw}$  no puede ser usado para calcular las propiedades interfaciales en la cercanía del punto crítico donde la longitud de correlación tiende al infinito.

Si  $l$  es

$$l(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{Q}}^{Q_{\max}} \tilde{l}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{C.100})$$

donde  $Q_{\max} \approx \pi/\xi_b$ , el cual es el valor máximo permitido del número de onda, entonces  $H_{cw}$  es escrito en el espacio de Fourier como

$$H_{cw}(\tilde{l}(\mathbf{Q})) = \frac{1}{2} \gamma L^{d-1} \sum_{\mathbf{Q}}^{Q_{\max}} \tilde{l}(\mathbf{Q}) \tilde{l}(-\mathbf{Q}) [Q^2 + L_c^{-2}], \quad (\text{C.101})$$

$L_c = \left( \frac{\gamma}{mg(\rho_l - \rho_g)} \right)^{\frac{1}{2}}$  es la longitud capilar. El hamiltoniano efectivo tiene una forma cuadrática simple tal que el principio de equipartición produce el promedio del ensamble:

$$\langle \tilde{l}(\mathbf{Q}) \tilde{l}(-\mathbf{Q}) \rangle = k_{\beta} T [\gamma L^{d-1} (Q^2 + L_c^{-2})]^{-1} \delta_{\mathbf{Q}, -\mathbf{Q}}. \quad (\text{C.102})$$

De esta forma la función de correlación es

$$G(\mathbf{R}) = \frac{k_{\beta} T}{\gamma (2\pi)^{d-1}} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R})}{Q^2 + L_c^{-2}} d\mathbf{Q}. \quad (\text{C.103})$$

Una medida del ancho interfacial es la raíz cuadrática media de la fluctuación, es decir  $W^2 \equiv G(0)$  tal que

$$W^2 \sim \begin{cases} L_c^{3-d}/\beta\gamma, & d < 3, \\ \ln L_c/\beta\gamma, & d = 3, \\ \frac{\xi_b^2}{\beta\gamma\xi_b^{d-1}}, & d > 3. \end{cases} \quad (\text{C.104})$$

Para  $d > 3$ ,  $W$  es independiente de  $L_c$ . Alternativamente podemos tener  $g = 0$  y  $L_c^{-2} = 0$  con  $L$  finita.

## D. Fluctuaciones en el sistema infinito

Por comparación con el estudio de fluctuaciones de fluidos simples en presencia de paredes consideremos un fluido no confinado y que no presenta transición superficial como el mojado o premojado. Aquí también usamos la función de energía libre de doble parábola en la aproximación de gradiente cuadrado.

Entonces al considerar una intercara plana sin paredes la funcional de la densidad se escribe como

$$\Omega(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\mathbf{R} \left[ f(\rho) + \frac{1}{2} (\nabla\rho)^2 \right]. \quad (\text{D.105})$$

La primera variación es

$$\delta\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\mathbf{R} [f'(\rho) \delta\rho + \nabla\rho \cdot \nabla\delta\rho] \quad (\text{D.106})$$

y la ecuación de Euler-Lagrange es

$$f'(\rho) - \nabla^2\rho = 0. \quad (\text{D.107})$$

El perfil de equilibrio satisface la ec. de Euler-Lagrange con las condición en las fronteras  $\rho(\infty) = -\rho(-\infty) = \rho_b = \pm 1$  (valor de la densidad en el bulto). Entonces el perfil es de la forma

$$\rho = \begin{cases} A_I e^z + \rho_b, & z < -z_0, \\ A_{II} e^{-z} - \rho_b, & z_0 < z. \end{cases} \quad (\text{D.108})$$

El punto  $z_0$  es el punto donde la densidad es cero.

Para estudiar las fluctuaciones obtenemos la segunda variación del funcional de la densidad,

$$\delta^2\Omega(\rho) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\mathbf{R} [f''(\rho) \delta\rho\delta\rho + \nabla\delta\rho \cdot \nabla\delta\rho]. \quad (\text{D.109})$$

De manera similar como tratamos el problema en el fluido confinado éste tiene un análogo mecánico-cuántico al saber que las variaciones del perfil pueden desarrollarse en función de las eigenfunciones que satisfacen la ecuación de Schrödinger. Por tanto cada eigenfunción contribuye con un eigenvalor a la segunda variación.

En este caso las eigenfunciones son de la forma

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} A_{n,(I)} e^{k_n z}, & z < -z_0, \\ A_{n,(II)} e^{-k_n z}, & z_0 < z. \end{cases} \quad (\text{D.110})$$

Las eigenfunciones son continuas en el punto donde se cruzan las parábolas en la función de energía libre. Su derivada es discontinua en este punto, por tanto cumplen las condiciones:

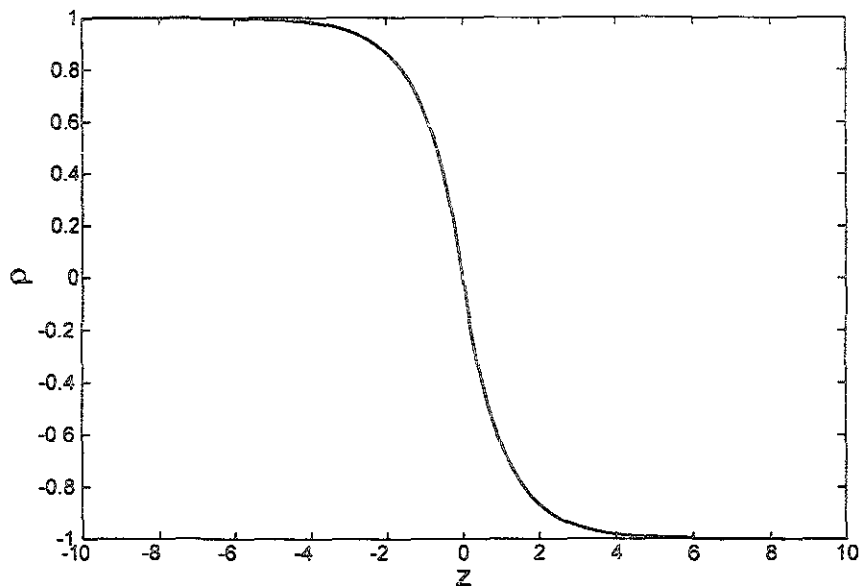


Figura 8.1: Perfil en equilibrio asociado a una intercara libre con  $\mu = 0$ . Las densidades en el bulto son  $\pm 1$  y  $z_0 = 0$ .

$$\varphi_{n,(I)}(z_0) = \varphi_{n,(II)}(z_0), \quad (\text{D.111})$$

$$\left. \frac{d\varphi_{n,(I)}}{dz} \right|_{z=z_0} - \left. \frac{d\varphi_{n,(II)}}{dz} \right|_{z=z_0} = - \frac{2\varphi_n(z_0)}{\left| \left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=z_0} \right|}, \quad (\text{D.112})$$

$$\varphi_I(-\infty) = \varphi_{II}(\infty) = 0. \quad (\text{D.113})$$

El determinante del sistema de ecuaciones generado por estas condiciones deber ser cero para que exista solución. En este caso encontramos un solo eigenvalor que corresponde a una fluctuación de desplazamiento rígido del perfil y es proporcional a  $\rho'(z)$ .

De esta forma corroboramos la existencia de un solo estado discreto para el potencial  $V(z)$  del modelo DP en el caso del sistema infinito. Como vimos en presencia de paredes obtuvimos más de un eigenvalor correspondiente a los efectos de la superficie o en el caso de un capilar estados de mediana energía cuasi-degenerados.



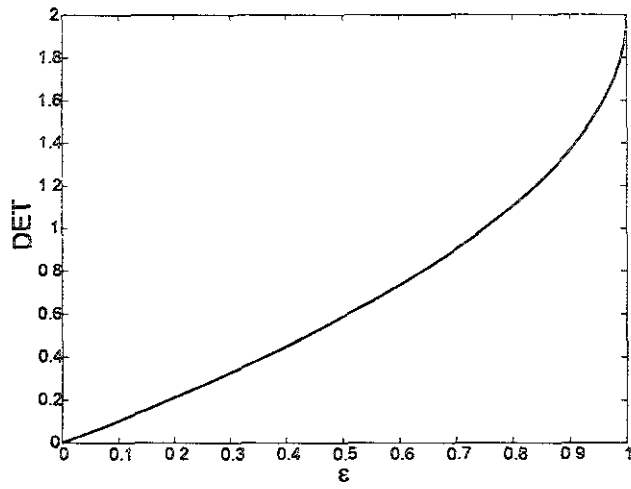


Figura 8.2: Espectro de eigenvalores correspondiente al perfil de equilibrio. Encontramos un sólo estado discreto donde  $DET=0$

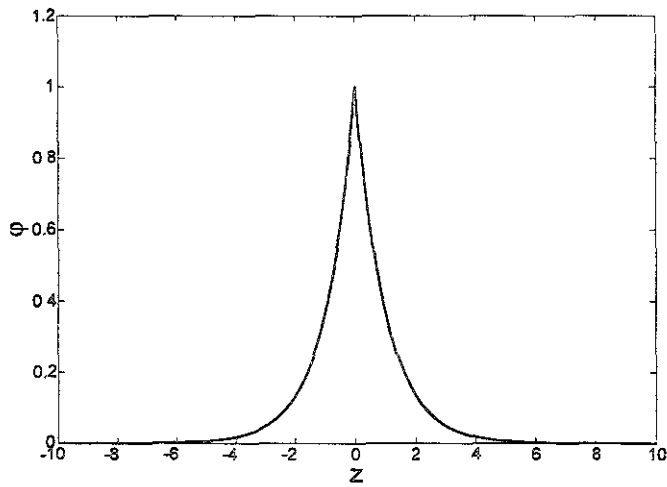


Figura 8.3: Eigenfunción asociada al eigenvalor  $\epsilon = 0$  del espectro de energía.

# Bibliografía

- [1] H. E., Stanley, *Introduction to the Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, 1971, cap. 7.
- [2] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group (Frontiers in Physics)*, Addison-Wesley, 1992.
- [3] D. J. Bukman, A. B. Kolomeisky y B. Widom, *Colloids Surf. A* 128 (1997) 119.
- [4] C. Varea y A. Robledo, *Physica A* 255 (1998) 269.
- [5] C. Varea y A. Robledo, *Physica A* 268 (1999) 391.
- [6] K. Binder, D. P. Landau y A. M. Ferrenberg, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 298.
- [7] A. O. Parry y C. J. Boulter, *J. Phys. A* 27 (1994) 1877.
- [8] Para una revisión de la transición de mojado consultar:
  - S. Dietrich en *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 12 ed. C. Domb y J. Lebowitz (London Academic, 1988).
  - D. E. Sullivan y M. M. Telo da Gama en *Fluid Interfacial Phenomena*, ed. C. A. Croxton (New York, Wiley 1986).
  - H. Hauge y W. Wortis, en *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VI*, ed. por E. G. D. Cohen (Publicaciones Elsevier Science, 1985).
  - A. Robledo, *Ciencia* 35 (1984) 143.
  - M. M. Telo da Gama, *J. Phys. : Condens. Matter* 2 (1990) SA417
  - J. S. Rowlinson y B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford Univ. Press, London 1982.
  - R. Pandit y M. Wortis, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3226.
  - H. W. Diehl, en *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 10, ed. C. Domb y J. Lebowitz (London Academic, 1988).
- [9] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3667.
- [10] C. Ebner y W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 1486.
- [11] M. R. Moldover y J. W. Cahn, *Science* 207 (1980) 1073.
- [12] R. Evans, *Microscopic Theories of Simple Fluids and Their Interfaces (Les Houches Session XLVIII)*, ed. J. Charvolin, J. F. Joanny y J. Zinn-Justin (Elsevier Science, Publishers 1989) y referencias ahí citadas.
- [13] J. O. Indekeu, *Europhys. Lett.* 10 (1989) 165.
- [14] J. E. Rutledge y P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 937; G. Mitsura, H. C. Lee y H. M.W. Chan, *J. Low. Temp. Phys.* 96 (1994) 221.
- [15] T. Young, *Philos. Trans.* 95 (1805) 65.
- [16] H. Nakanishi y M. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1565.
- [17] A. O. Parry y R. Evans, *Physica A* 181 (1992) 250.
- [18] E. Carlon y A. Drzewinski, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1591.
- [19] M. R. Swift, A. L. Owczarek y J.O. Indekeu, *Europhys. Lett.* 14 (1991) 475; *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2174.
- [20] K. Binder, R. Evans, D. P. Landau y A. M. Ferrenberg, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 5023.
- [21] K. Binder, D. P. Landau y A. M. Ferrenberg, *Phys. Rev. E* 51 (1995) 2823.
- [22] R. Evans, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1990) 8989.
- [23] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi y P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2376.
- [24] H. T. Dobbs, G. A. Darbellay y J. M. Yeomans, *Europhys. Lett.* 18 (1992) 439; H. T. Dobbs y J. M. Yeomans, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 10133.
- [25] K. Binder y D. P. Landau, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1444.
- [26] M. E. Fisher y H. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5857; H. Nakanishi y M. E. Fisher *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3279.
- [27] A. M. Ferrenberg, D. P. Landau y K. Binder, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 3353.
- [28] M. Müller, K. Binder y E. V. Albano, *Physica A* 279 (2000) 188.
- [29] M. P. Gelfand y R. Lipowsky, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 8725.

- [30] R. Holyst y A. Poniewierski, Phys. Rev. B 36 (1987) 5628; Physica A 149 (1988) 622.
- [31] P. J. Upton, J. O. Indekeu y J. M. Yeomans, Phys. Rev. B 40 (1989) 666.
- [32] I. Hadjiagapiou, J. Chem. Phys. 105 (1996) 2927.
- [33] T. Bieker y S. Dietrich, Physica A 252 (1998) 85.
- [34] A. Robledo y C. Varea, J. Stat. Phys. 89 (1997) 273.
- [35] D. J. Bukman y B. Widom, Physica A 251 (1998) 27.
- [36] B. Widom, Mol. Phys. 96 (1999) 1019.
- [37] R. Evans, Mol. Phys. 42 (1981) 1169.
- [38] M. E. Fisher y A. J. Jin, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 792.
- [39] A. O. Parry y R. Evans, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 439.
- [40] C. J. Boulter y A. O. Parry, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3403.
- [41] A. O. Parry y C. J. Boulter, Physica A 218 (1995) 77.
- [42] G. Arfken, *Métodos Matemáticos para Físicos*, Edit. Diana, 1981, pág. 860.
- [43] J. O. Indekeu, J. Mod. Phys. B 8 (1994) 309; M. E. Fisher y A. J. Jin, Phys. Rev. B 44 (1991) 1430.
- [44] A. O. Parry y R. Evans, Mol. Phys. 78 (1993) 1527.
- [45] D. Bedeaux y J. D. Weeks, J. Chem. Phys. 82 (1985) 972.