



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SUPERFICIES INMERSAS EN MEZCLAS
ANFIFÍLICAS: MOJADO Y FASES LAMELARES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. CONSUELO GARCÍA ALCÁNTARA

DIRECTOR DE TESIS: **DRA. CARMEN VAREA GILABERT**

MÉXICO, D. F.

2009



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.

Dedicatoria

Con todo mi cariño y de manera muy especial a las personas que son toda mi vida:

A Saúl Iván por su profundo amor, cuidado y entrega.

A mis queridos padres María Lázara y Jesús por todo su cariño y dedicación.

A mis hermanos:

A Sara por compartir tantos años cuando salimos a estudiar lejos de nuestra familia y nuestro pueblito.

A Juan, Alberto y José de Jesús, que aún con su arduo trabajo siempre tienen una sonrisa para conmigo.

A Raquel y Marisol que siempre las veré como las pequeñas niñas.

A mis preciosos sobrinos los cuales han sido el gran estímulo en mi vida por su inocencia, sonrisas y llantos:

Karym, Ana Laura, María Celeste, María Elena, Ana María, Raquel Adriana, Salvador, en especial a Evelyn, Jesús, Juan Antonio, Paulina, Luis Alberto, Diana y Nahomi.

A mis cuñados por su cariño y solidaridad: Marco Polo, Hugo, Sara, María Victoria y Marta Patricia.

A mi abue Macaria.

A Luis, María del Carmen, Alberto, Cereth, Andrés y Catalina por brindarme su apoyo al ser mi otra familia.

A mis grandes amigos Lourdes, Cosme, Jocelyn Astrid, Jessica y Jonathan.

A mis amigos de la universidad: en especial a Angeles, Elizabeth, Sherezhada, Marlon, José Antonio, Miguel Angel y Oscar.

A mis tíos María del Carmen, Francisco, y mis estimados primos Abraham, Paco, Mary y Rocío.

A los amigos solidarios: Carlos, Iván, Guevar y ahora Eduardo.

De manera especial a mis otros abues, Ernesto, Juan y Consuelo.

A mi prima Ma. Guadalupe y a mi tía Coco.

Y a la vida por darme esperanza.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Carmen Varea Gilabert. La Dra. Varea es reconocida por sus investigaciones en Mecánica Estadística, Estado sólido y Dinámica no Lineal. Quiero agradecerle profundamente que pese a días difíciles siempre se encontrara puntualmente dispuesta y entusiasta a discutir y avanzar en nuestro trabajo. Gracias por su paciencia y estímulos.

Deseo agradecer al Dr. Víctor Romero Rochín que siempre es un gran entusiasta en las investigaciones en Física Estadística de Fluidos. Le agradezco el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo y sus comentarios en los detalles de la teoría.

Agradezco también a la Dra. Jacqueline Quintana quien desde años ha sido una guía en esta área. La Dra. Quintana es una investigadora dedicada a trabajar los sistemas fluidos con simulaciones numéricas y es una persona abierta a discutir cuestiones de trabajo. Le agradezco la revisión de esta tesis.

Al Dr. José Campos Terán le agradezco de manera muy especial la revisión de la tesis. El Dr. Campos es un investigador muy dinámico en el área experimental. Sus comentarios en cuestiones de este tipo son muy estimulantes para la discusión.

Agradezco al Dr. Héctor Domínguez Castro su tiempo, revisión y comentarios a este trabajo. El Dr. Domínguez ha trabajado con simulaciones en sistemas anfifílicos y sus comentarios me han brindado la oportunidad de profundizar en otros aspectos del trabajo.

De manera muy especial quiero agradecer al Dr. Alberto Robledo Nieto con quien empecé a trabajar en la Mecánica Estadística de Fluidos desde modelos de microemulsiones hasta fluidos confinados. Al igual que la Dra. Varea el Dr. Robledo es reconocido por sus contribuciones en esta área y en la Dinámica del Caos. Muchas gracias por su apoyo y paciencia.

Agradezco al Dr. Miguel Costas Basin y al Dr. Luis Felipe del Castillo sus observaciones, como miembros de mi Comité Tutorial.

Agradezco también al Dr. Roberto Zenit, Gerardo Carmona y Guillermo Ramírez sus discusiones sobre el Proyecto como parte del sínodo del Examen de Candidatura.

Quiero agradecer al Dr. Ricardo Vera Graziano su gran apoyo como Coordinador del Posgrado y al actual Coordinador Tatsuo Akachi. Así como a Lili y Gris. Agradezco también a la Dra. Rocío Jaúregui por sus consejos en momentos difíciles.

Y agradezco al CONACYT por brindarme la beca durante mis estudios de Doctorado.

Consuelo García Alcántara

Resumen

Estudiamos los efectos cuando partículas esféricas y cilíndricas son inmersas en mezclas ternarias de agua, aceite y anfifilo. Usamos un funcional de la densidad de Ginzburg-Landau con un modelo parabólico por partes y un modelo continuo para la energía libre en bulto respectivamente. Para el caso de esferas estudiamos el fenómeno de mojado donde encontramos que existen diversas estructuras estabilizadas debido al mojado de la esfera por el fluido. Calculamos estas transiciones de casi-mojado para dos conjuntos de parámetros para los cuales el sistema presenta una fase de microemulsión. Para estos dos casos las transiciones son de primer orden entre una capa delgada y una gruesa y no encontramos transiciones continuas. Cuando existen soluciones de microemulsión metaestable en el bulto, la capa de mojado correspondiente a la fase de aceite tiene un comportamiento no-monótono conforme el radio de la esfera crece. En el caso de sustratos cilíndricos estudiamos los efectos cuando estas partículas son inmersas en fases lamelares estables. Aquí resolvemos los casos de uno y dos cilindros inmersos en una fase lamelar y un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada por dos paredes planas. Encontramos una configuración estacionaria de lamelas curvadas cuando un cilindro es inmerso en la fase lamelar. Calculamos la energía de interacción entre dos cilindros cuando la distancia de separación entre ellos cambia. Esta energía tiene un periodo de una ó media longitud de onda correspondiente a aquélla de la fase lamelar en bulto. Además calculamos la energía de interacción entre una pared plana y el cilindro conforme la distancia entre las superficies cambia. Esta energía muestra una periodicidad asociada a media longitud de onda correspondiente a la de la fase lamelar en bulto. Además resolvemos sistemas similares con paredes planas donde obtenemos también energías de interacción oscilatorias con periodos correspondientes a los de la fase lamelar en bulto.

Abstract

We study the effects when spherical and cylindrical particles are immersed in ternary mixtures of oil, water and amphiphile. We use a Ginzburg-Landau functional with a piece-wise parabolic model and a continuous model for the bulk free energy respectively. In the case of spheres we treat the wetting phenomena where we find that there are different structures stabilized when the sphere is wetted by the liquid. We calculate these quasi-wetting transitions for two set of parameters which are known to show microemulsion behavior. For these two sets, the surface transitions are thin-thick first order transitions and the continuous transitions are absent. When there are microemulsion metastable solutions in bulk, the behavior of the thickness of the wetting layer of the oil phase as the radius of the spherical particle gets larger is non-monotonic. In the case of cylinders, these substrates are immersed in stable lamellar phases. We solve several systems corresponding to one and two cylinders immersed in the lamellar fluid and one cylinder immersed in a lamellar phase confined by two planar walls. We find that if we start with a cylindrical structure immersed in a lamellar phase with a wave length associated to this phase in bulk, the final configuration shows curved lamellas. We calculate the interaction energy between two cylinders when the distance between them changes. The energy is a function with a periodicity associated to one or half wave length that corresponds to that of the lamellar structure in bulk. In the last case we calculate the interaction energy when a cylinder approaches a planar surface. This function has a periodicity associated to a half wave length that corresponds to that of the lamellar phase in bulk. In comparison with the cylindrical system, we solve similar planar surfaces where we obtain oscillatory interaction energies associated with wave lengths that correspond to that of the lamellar structures in bulk.

Índice general

1. Introducción	3
2. Mezclas Aceite-Agua-Anfifilo	10
2.1. Moléculas anfifílicas y sus propiedades	10
2.2. Fases de microemulsión y lamelares	11
2.3. Diagramas de fases	13
2.4. Determinación experimental de las fases	16
2.5. Modelos teóricos de sistemas anfifílicos	19
2.5.1. Modelo de Ginzburg-Landau	19
2.5.2. Hamiltoniano de Helfrich y propiedades elásticas de las monocapas	29
3. Transiciones de Fase en Superficies	32
3.1. Transición de mojado	32
3.2. Modelos y diagramas de fase	35
3.2.1. Teoría de Cahn	35
3.2.2. Teoría de Landau	37
3.3. Transiciones de superficie en una esfera inmersa en un fluido .	40
3.3.1. Resultados teóricos	42
3.4. Dos esferas inmersas en un fluido	45
3.5. Hamiltoniano efectivo interfacial	46
3.6. Interfases y superficies en sistemas anfifílicos	50
3.6.1. Teorías de Ginzburg-Landau y transiciones de mojado .	53
4. Superficies Esféricas y Mojado	63
4.1. Modelo	63
4.2. Intercara pared-microemulsión	67
4.2.1. Perfiles de la densidad	67

4.2.2.	Diagramas de fase	71
4.2.3.	Potencial efectivo interfacial	74
4.3.	Intercara pared-fase rica en agua	79
4.3.1.	Perfiles de la densidad	79
4.3.2.	Comportamiento de las fases	82
4.3.3.	Potencial efectivo	84
4.3.4.	Comportamiento de la capa de mojado	89
5.	Superficies Planas y Cilíndricas en Fases Lamelares	91
5.1.	Funcional de la densidad	92
5.2.	Solución mediante el método del elemento finito	92
5.3.	Paredes planas	95
5.4.	Solución en dos dimensiones: Cilindros	106
5.4.1.	Caracterización de los parámetros de bulbo	106
5.4.2.	Caracterización de los parámetros de superficie	106
5.4.3.	Interacción entre dos cilindros	110
5.4.4.	Cilindro inmerso en una fase lamelar confinada	119
5.4.5.	Solución alternativa: discretización del funcional	128
6.	Conclusiones	136
	Apéndices	144
A.	Ecuación de Euler-Lagrange y las Condiciones en la Superficie	145
B.	Método del Elemento Finito	148
B.1.	1 dimensión	148
B.2.	2 Dimensiones	150
	Bibliografía	150

Capítulo 1

Introducción

Los sistemas ternarios anfílicos formados por agua-aceite y anfífilo han sido estudiados durante mucho tiempo, por lo que existe una gran producción de trabajo experimental y teórico [1]-[5]. Estos materiales forman estructuras diversas caracterizadas por regiones separadas por monocapas de anfífilo. De esta forma sus propiedades se deben en gran parte a la actividad de los anfífilos en las intercaras lo que implica cambios en la tensión interfacial. Dentro de estas estructuras se encuentran las microemulsiones [1, 6] las cuales están formadas por dominios desordenados de agua y aceite o por micelas esféricas o cilíndricas.

Las microemulsiones tienen un amplio intervalo de aplicación ya sea en la recuperación de petróleo [7], en síntesis de nanopartículas, como membranas líquidas, etc, [8]. Otro tipo de estructura corresponde a fases lamelares las cuales se constituyen como arreglos ordenados de planos alternados con aceite y agua y se identifican con un ordenamiento a largo alcance.

Estos sistemas han sido abordados con teorías de Ginzburg-Landau [1], las cuales han permitido encontrar soluciones correspondientes a los perfiles de la densidad asociados a microemulsiones y fases lamelares además de las fases agua-aceite entre otras, cuya estabilidad se representa en los diagramas de fase en bulto. Además, con estos modelos se han calculado fluctuaciones en las intercaras anfílicas con geometría plana, esférica y cilíndrica [9, 10], donde se han identificado regiones de estabilidad para estructuras lamelares y micelares entendiendo los mecanismos de inestabilidad como la nucleación en micelas, el desdoblamiento de lamelas y la ondulación de estructuras cilíndricas.

En otro contexto y debido al comportamiento particular de los fluidos anfífilos en las intercaras, éstos están relacionados con fenómenos superficiales como el mojado [11], donde es importante entender los mecanismos implicados en estos procesos para lograr aplicaciones tecnológicas. Este fenómeno es común en la naturaleza y se manifiesta cuando una capa líquida macroscópica se forma en una intercara sólido-vapor (mojado superficial) y en las intercaras líquido-líquido ó líquido-vapor (mojado interfacial) [12].

Existen diversas teorías con las cuales podemos estudiar esta transición de superficie [12]-[15]. Estas teorías implican el uso de funcionales de la densidad del parámetro de orden, como la de Cahn [16] y Landau [17] con las cuales se ha tratado el mojado de una superficie plana por un fluido simple donde la capa de mojado crece a infinito en la transición. Estos modelos han generado diagramas de fase superficiales donde se definen las regiones de mojado de primer orden, transiciones continuas y transiciones entre capas de mojado delgadas y gruesas, asociadas a transiciones de premojado (otro tipo de transición superficial) [12].

En el caso de sustratos curvados como las intercaras esféricas o cilíndricas, el mojado es importante en la estabilidad de coloides y emulsiones y en aplicaciones tecnológicas como en los lubricantes, en discos de grabaciones magnéticas y en la industria textil [12]. Para estas geometrías, el mojado ha sido estudiado también con funcionales de la densidad [18]-[24]. En el caso de las esferas las transiciones son de naturaleza distinta a las ocurridas en un plano, debido a la contribución positiva de la energía interfacial ya que ésta aumenta con el radio de la superficie [12]. Por lo tanto la capa de mojado no crece a un valor infinito sino a uno finito determinado por el crecimiento logarítmico en función del radio de la esfera. Entonces, las transiciones de mojado son suprimidas cambiando a transiciones del tipo delgada-gruesa en similitud al premojado. Estas transiciones también son conocidas como transiciones de casi-mojado [24] y han sido observadas en varios experimentos [12, 25].

La interacción de los sistemas anfífilos con superficies se ha estudiado para paredes planas y se han realizado varios experimentos con mezclas anfífilas donde se observó un ordenamiento lamelar en la cercanía con la pared de una solución micelar [26] y se encontró la estructura en una microemulsión en la intercara sólido-líquido [27]. Además se han realizado estudios teóricos [28] en un sistema de agua, aceite y anfífilo confinado entre paredes hidrofílicas en la cercanía de la coexistencia de las fases lamelares y fases de agua y aceite, lo que refleja fenómenos de compresión y descompresión de las lame-

las relacionado al cambio en la separación entre paredes. En este sentido se han encontrado dominios con distintas orientaciones en fases lamelares confinadas en capilares [29]. Por otro lado se estudiaron los efectos del confinamiento de una microemulsión donde las transiciones son observadas en las discontinuidades de las fuerzas entre las paredes [30] .

En cuanto al fenómeno de mojado, dicha transición en sistemas anfífilos se ha estudiado con teorías de Ginzburg-Landau con un modelo por partes para la energía libre en bulto. Con este modelo, Gompper y Zschocke [31] estudiaron el mojado de una pared plana por una mezcla agua-aceite-anfifilo introduciendo un potencial de superficie. Las transiciones de mojado resultan ser de la misma naturaleza que en fluidos simples, donde se estudia el mojado en la intercara sólido-fase rica en aceite por la fase lamelar y por la fase rica en agua. Este mismo problema pero ahora en la intercara sólido-fase rica en anfifilo, lo resolvieron Clarysse y Boulter [32]-[34] encontrando transiciones continuas y de primer orden, además de transiciones delgada-gruesa determinadas por los parámetros de superficie. La contribución interesante de este segundo trabajo es el cálculo de un hamiltoniano efectivo con constantes elásticas dependientes de la capa de mojado.

Debido al hallazgo de estructuras esféricas estables en el trabajo de C. Varea y A. Robledo [9] en los sistemas ternarios con anfifilos usando las mismas teorías de Ginzburg-Landau, es importante estudiar el sistema de una esfera sólida inmersa en un fluido anfifílico ya que podemos entender los mecanismos de estabilidad de estructuras micelares esféricas a través del efecto del mojado. Este problema tiene gran relevancia en experimentos que implican estructuras globulares como micelas y coloides.

Entonces en esta tesis, estudiamos el mojado de un sustrato esférico por un fluido anfifílico para dos casos, uno donde la fase de microemulsión es estable y otro donde es metaestable. La metodología que usamos es la misma que introdujeron Gompper y Zschocke [31] y Clarysse y Boulter [32], con modificaciones basadas en los trabajos de C. Varea y A. Robledo [9, 10]. Es decir, usamos un funcional de la densidad con un parámetro de orden. Este funcional contiene dos funciones por partes asociadas a la energía libre en bulto [modelo parabólico por partes (TPM)] y a una función que determina la estructura del fluido, lo cual nos permite encontrar los perfiles de la densidad. Con estos perfiles encontramos la energía libre y calculamos los diagramas de fase superficiales donde se definen transiciones de primer orden de casi-mojado entre capas delgadas y gruesas. Además calculamos el potencial efectivo mediante la introducción de un valor de corte en la densidad [10]

lo cual es una técnica distinta a la propuesta por Clarysse y Boulter [32].

Otro aspecto interesante en los sistemas anfílicos es la formación de estructuras estables cuando esferas o cilindros son inmersos en una fase lamelar y cuando dos superficies de este tipo interactúan entre ellas, lo que promueve el estudio de varias características de estos sistemas incluyendo el confinamiento. Por ejemplo, se ha medido experimentalmente la fuerza de interacción en función de la separación entre dos superficies cilíndricas de mica inmersas en una fase lamelar liotrópica de un sistema ternario anfílico [35]. La periodicidad de esta fuerza tiene que ver con la longitud de onda de la fase lamelar en bulto a distancias grandes, disminuyendo a distancias cortas.

Por otro lado, la interacción entre este tipo de superficies tiene que ver con el entendimiento de varios procesos implicados en la formación de estructuras en fluidos complejos como coloides, cristales líquidos y en sistemas biológicos. Específicamente se han calculado las interacciones entre partículas esféricas inmersas en cristales líquidos nemáticos, en donde interviene el mojado además de las interacciones elásticas y en donde se observan defectos en las estructuras [36]. Además se ha calculado la energía asociada a la inclusión de partículas coloidales en una fase lamelar de un cristal líquido esméctico [37]. En este sentido, se ha medido experimentalmente la fuerza en función de la separación entre partículas cilíndricas inmersas en dos sistemas de soluciones micelares. En el primer sistema se observa que a separaciones grandes entre las partículas, la fuerza es oscilatoria y cuando la separación es pequeña las fuerzas corresponden al tipo de doble capa [38]. Para el segundo caso la fuerza tiene una periodicidad asociada al radio de las micelas [39]. Además se ha medido experimentalmente la fuerza entre una esfera coloidal y una superficie plana [40] en función de su separación en soluciones acuosas, lo cual coincide con teorías de coloides correspondientes a fuerzas de doble capa, pero a distancias pequeñas existen desviaciones posiblemente debidas a fuerzas de hidratación o a las características de la pared.

Teniendo en cuenta lo anterior además del mojado por sistemas anfílicos en una esfera (donde la fase micelar es estable o metaestable), estudiamos el efecto en las estructuras lamelares cuando superficies cilíndricas son introducidas y cuando dos superficies de este tipo interactúan entre ellas. De esta forma trabajamos con un sistema de cilindros inmersos en fases lamelares estables usando el mismo funcional de la densidad de Ginzburg-Landau, donde ahora la función de energía libre en bulto y la función que describe la estructura del fluido son funciones continuas del parámetro de orden y

corresponden al modelo ϕ^6 [1].

Para comprender mejor dichos efectos tratamos como punto de partida la inmersión de paredes planas, para lo cual introducimos el caso de una y dos paredes de un determinado espesor inmersas en fases lamelares además del caso de una pared inmersa en una fase lamelar confinada. Entonces abordamos los sistemas análogos para el caso de la simetría cilíndrica. Es decir, resolvemos el sistema de partículas cilíndricas inmersas en el fluido anfifílico incluyendo los efectos en las fases lamelares de uno y dos cilindros y el caso de un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada por paredes planas. La solución de estos problemas se lleva a cabo encontrando los perfiles de la densidad estacionarios asociados a la ecuación cinética de Landau [41, 42], usando el método del elemento finito [43, 44]. Los sistemas se resuelven con una malla en una y dos dimensiones para paredes planas y cilíndricas respectivamente. Para el caso de dos paredes planas calculamos las interacciones entre éstas a través de la energía y la fuerza como función de la distancia de separación. Cuando tratamos el caso de los cilindros encontramos de igual manera la energía de interacción entre las dos superficies. Para el caso de un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada, calculamos la energía de interacción entre un cilindro y una pared conforme cambia su distancia de separación.

Proporcionamos además una solución alternativa del caso de cilindros inmersos en fases lamelares mediante la discretización del funcional de la densidad y la energía libre de bulbo correspondiente al modelo ϕ^6 . Esto implica introducir las versiones discretas del laplaciano y gradiente cuadrado con interacciones a primeros vecinos. La ecuación de Euler-Lagrange con las condiciones en la superficie, se resuelve con una cinética de Landau mediante el método de Euler. Los resultados de éste cálculo permiten comparar con las propiedades generadas mediante el método del elemento finito y definir las ventajas de cada uno de ellos.

En este trabajo encontramos diversas estructuras cuya estabilidad es promovida por el mojado de una partícula esférica. Calculamos los diagramas de superficie con características similares a las ya identificadas en el mojado en paredes planas, donde se manifiestan transiciones de primer orden entre una capa delgada y gruesa (transición de casi-mojado) con ocurrencia de puntos críticos de superficie y puntos triples, con la ausencia de transiciones de mojado continuas. Encontramos el límite del comportamiento de las transiciones para el plano cuando el radio de la esfera tiende a infinito y calculamos los potenciales efectivos de las interfases lo cual detalla las carac-

terísticas de los fenómenos superficiales en estos líquidos. Además obtenemos los comportamientos de la capa de mojado en función del radio de la esfera.

Por otro lado encontramos perfiles estacionarios asociados a estructuras lamelares en interacción con una partícula cilíndrica. Aquí obtenemos las energías de interacción entre estructuras de este tipo a través de funciones caracterizadas por determinada periodicidad asociada a la longitud de onda de la fase lamelar en bulto.

Estos cálculos aportan detalles en el entendimiento de los mecanismos de estabilidad de estructuras de microemulsión micelares y fases lamelares a través del mojado y las energías de interacción, cuando estas estructuras interaccionan con sustratos curvados como esferas y cilindros debido a la riqueza de comportamientos generados en los diagramas de fase.

Esta tesis se organiza de la siguiente forma, en el capítulo 2 se describen los sistemas ternarios anfifílicos y sus propiedades en bulto. Se definen también los modelos teóricos que reproducen gran parte de estas propiedades y se introduce la caracterización mediante experimentos. Por último se describen las constantes elásticas de las interfases anfifílicas lo cual está contenido en la teoría fenomenológica del hamiltoniano de Helfrich.

En la primera parte del capítulo 3, se introduce el fenómeno de mojado para fluidos simples en planos y superficies curvadas y las teorías de los potenciales efectivos interfaciales. En las secciones posteriores se describe el comportamiento de los sistemas anfifílicos ternarios con superficies planas y se introducen las teorías de Ginzburg-Landau que generan diagramas de fases superficiales.

En el capítulo 4 se introduce el modelo usado para estudiar el mojado en una esfera por las mezclas anfifílicas y contiene los resultados de los cálculos de las transiciones de mojado en una esfera por un fluido anfifílico para dos casos de estudio, una intercara pared-microemulsión y una intercara pared-fase rica en agua. En cada caso se calculan diagramas de fase de superficie y los potenciales efectivos. Además en la intercara pared-microemulsión, se calculan las transiciones de mojado para distintos radios de la esfera obteniendo el límite de la transición para un plano. Para el segundo caso se estudia el comportamiento del grosor de la capa de mojado en función del radio de la esfera.

En el capítulo 5 se presentan los resultados del efecto de superficies planas y cilíndricas inmersas en fases lamelares de las mezclas agua-aceite-anfífilo. Cuando consideramos paredes planas se obtienen las energías y fuerzas de interacción en función de la distancia entre las paredes. En el caso de paredes cilíndricas, se obtienen las energías en función de la distancia de separación entre las superficies. Además se introduce un método alternativo de solución partiendo del funcional de la densidad discretizado usando el método de Euler y se obtienen los perfiles de la densidad estacionarios.

Por último se mencionan las conclusiones del trabajo y algunos apéndices correspondientes a la derivación de la ecuación de Euler-Lagrange y las condiciones en las superficies para el modelo de Ginzburg-Landau y a la descripción del método del elemento finito.

Cabe mencionar que parte de los resultados de esta tesis han sido publicados en el artículo: *Quasiwetting on spherical solid surfaces by oil-water-amphiphile mixtures* [C. García-Alcántara, C. Varea, Phys. Rev. E 74, 031603, (2006)].

Capítulo 2

Mezclas Aceite-Agua-Anfifilo

2.1. Moléculas anfifílicas y sus propiedades

Las moléculas anfifílicas están formadas de dos partes distintas, una cabeza polar hidrofílica que tiene afinidad por el agua y una cola hidrocarbonada (grupo hidrofóbico) que prefiere el aceite (Fig. 2.1). Existen varias clases de anfifilos como los iónicos, por ejemplo, el dodecil sulfato de sodio (SDS) y el estereato de sodio, y los no-iónicos, como la series C_iE_j (ver Tab. 2.1), entre otros. El tamaño de la parte hidrocarbonada -del orden de 6 a 20 átomos de carbono- y la componente polar determinan sus propiedades. Una de estas propiedades es la capacidad de reducir la tensión superficial y crear películas en las intercaras agua-aceite, de ahí que podamos llamarles surfactantes. Es decir, agregando una cantidad apropiada de anfifilo a una mezcla de aceite y agua, estos dos líquidos que, en principio, son inmiscibles se mezclan debido a la actividad superficial de la molécula.

Grupos hidrofílicos	Grupos hidrofóbicos
R-SO ₃ ⁻ M ⁺ (sulfonato)	CH ₃ (CH ₂) _n n = 12 – 18
R-OSO ₃ ⁻ M ⁺ (sulfato)	CH ₃ (CH ₂) _n CH ₃ n = 8 – 20
R-COO ⁻ M ⁺ (carboxilato)	CH ₃ (CH ₂) _n CH=CH ₂
R-OPO ₃ ⁻ M ⁺ (fosfato)	
R-OCH ₂ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	

Cuadro 2.1: Grupos moleculares (hidrofílicos e hidrofóbicos) los cuales pueden formar anfifilos.

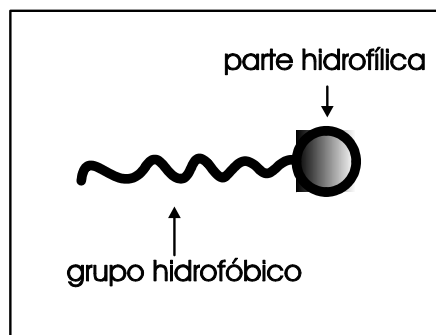


Figura 2.1: Representación esquemática de la estructura molecular de un anfifilo: cabeza polar (parte hidrofílica) y cola hidrocarbonada.

Esta propiedad genera una gran variedad de estructuras diversas y complejas [1, 4]. Por ejemplo, los anfifilos disueltos en agua o en aceite, forman micelas esféricas o cilíndricas, las cuales son agregados de anfifilos. Cuando se mezclan cantidades comparables de aceite y agua con el anfifilo se forma una microemulsión, la cual en general constituye una estructura de canales de agua y aceite interconectados y separados por monocapas. A altas concentraciones de anfifilo se forman estructuras ordenadas con correlaciones de largo alcance [4]. Estas estructuras son las fases cúbicas, hexagonales y fases lamelares. Las fases cúbicas son arreglos de micelas esféricas dispuestos en una red cúbica. Las fases hexagonales son estructuras compuestas de cilindros de agua o aceite rodeados por capas de surfactante ordenados en una red hexagonal. Las fases lamelares se componen de planos de aceite y agua alternados y separados por películas de anfifilo. En suma, se forman otras estructuras altamente complejas, como son las fases cúbicas bicontinuas, de esponja, de diamante y giroide [1], entre otras.

2.2. Fases de microemulsión y lamelares

Las microemulsiones son definidas como fluidos termodinámicamente estables las cuales son diferenciadas de las soluciones comunes de tres componentes, por la separación de aceite y agua mediante dominios coherentes con un tamaño aproximado de 10-100 nm . Éstas, son ópticamente transparentes pero tienen una estructura definida a nivel microscópico por lo que poseen

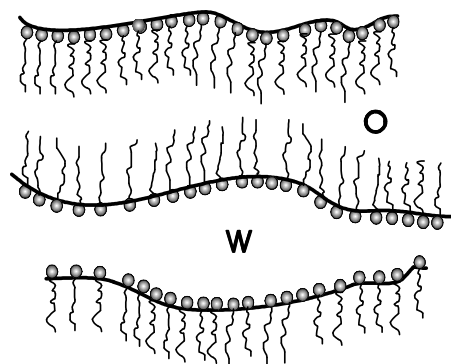


Figura 2.2: Fase de microemulsión bicontinua, donde existen canales desordenados de agua (W) y aceite (O) separados por monocapas de anfifilo.

un orden de alcance intermedio [1]. La escala de longitud medida a través de la longitud de correlación ξ tiene que ver con la reducción de la tensión interfacial a valores muy pequeños (del orden de 10^{-2} mN/m), ya que la tensión varía con la temperatura y con ξ en la forma $\sigma \sim T/\xi^2$.

Las microemulsiones pueden identificarse por arreglos de aceite o agua, formando canales desordenados [1]. A esta fase se le llama bicontinua o fase intermedia y es ilustrada en la Fig. 2.2. Por otro lado, las microemulsiones pueden ser formadas por estructuras globulares donde el agua o el aceite están dispersos y donde las monocapas de anfifilos separan los dos solventes. Dentro de éstas, las microemulsiones esféricas (Fig. 2.3) se forman de agregados micelares ("micelas hinchadas"), donde la película de anfifilo forma una coraza, que en el caso de las microemulsiones aceite en agua (O-W), separa el aceite del agua y en el caso contrario (W-O), el agua se dispersa en aceite.

La formación espontánea de agregados se debe a la competencia entre la entropía de formación y la energía interfacial. Uno de los parámetros de esta energía es la curvatura espontánea c_0^1 , la cual, es la tendencia intrínseca de la película de anfifilo de curvarse hacia la regiones de agua o de aceite de la intercara. El cambio en esta propiedad, está relacionada con el grado de salinidad lo cual afecta el apantallamiento de la cabeza polar [4].

Cuando las regiones de aceite y agua son ordenadas y separadas por monocapas de anfifilo se forman planos que definen una fase lamelar (ver

¹Esta propiedad se define mas adelante cuando se introducen los modelos teóricos para sistemas anfifílicos.

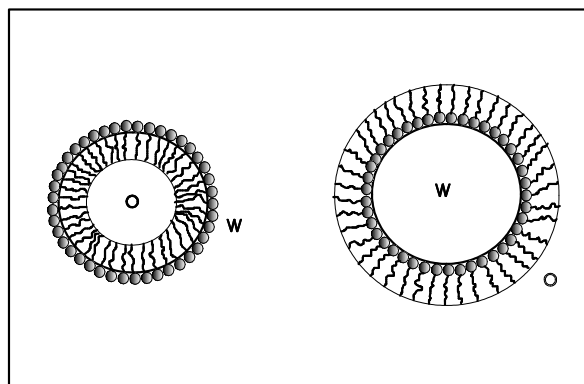


Figura 2.3: Fases de microemulsion globulares (micelas hinchadas O-W y W-O).

Fig. 2.4). Esta fase se caracteriza por una longitud de onda determinada por la distancia interplanar.

2.3. Diagramas de fases

Las fases que presentan los sistemas ternarios anfífilicos varían desde fases globulares a baja concentración hasta fases ordenadas a alta concentración de surfactante (fases hexagonales, fases cúbicas, lamelares, etc.). Las fases de microemulsión son determinadas mediante un balance en concentración entre el aceite y el agua. La generación de las fases está determinado por la temperatura en el caso de anfífilos no iónicos y por la curvatura espontánea a través del cambio en salinidad, para surfactantes iónicos.

En el caso de sistemas ternarios con anfífilos no iónicos, se estudian los diagramas de fase representados con la temperatura T y la composición c_i de cada componente. A temperatura constante obtenemos una representación de las fases con los campos de concentración (o las fracciones de volumen) en el plano (c_a, c_w, c_o) con c_a, c_w y c_o la concentraciones del anfífilo, agua y aceite (Fig. 2.5) respectivamente.

Un diagrama de fases representativo de dichos sistemas se ilustra en la Fig. 2.5, donde las fases aparecen con el cambio en la temperatura. Comúnmente el anfífilo es soluble en agua a bajas temperaturas. A temperaturas más altas la solubilidad decrece hasta que se produce una separación de fases en una

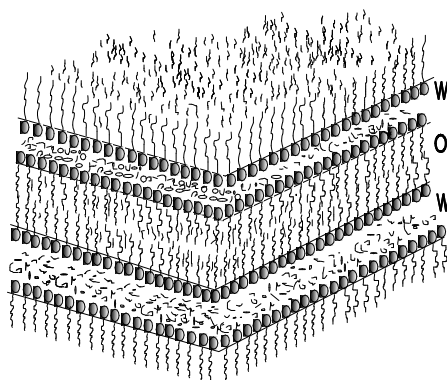


Figura 2.4: Fase lamelar definida por planos alternados de aceite (O) y agua (W). En esta estructura se identifica una distancia entre planos.

fase rica en aceite y una fase de microemulsión de gota (O-W) [Fig. 2.5 (a), (b)]. Con el cambio en temperatura, aparece una tercera fase, en la cual la densidad es intermedia entre la fase rica en agua y la fase rica en aceite [Fig. 2.5 (b), (c) y (d)]. Ésta es la fase intermedia o microemulsión bicontinua. De esta forma, el anfífilo ha incrementado su solubilidad en aceite. Conforme se sigue incrementando la temperatura, la composición de la fase intermedia llega a ser similar a la de la fase rica en aceite, y a una cierta temperatura, existe equilibrio de dos fases entre una fase micelar (W-O) y una fase rica en agua [Fig. 2.5 (e) y (f)].

En el plano (T, c_a) (Fig. 2.6) encontramos la coexistencia de una, dos y tres fases donde existen regiones de estabilidad de las fases de microemulsión, fases ricas en aceite y agua y fases lamelares. La presencia de fases lamelares en el sistema se debe al aumento en el tamaño de las cadenas hidrocarbonadas. Con las estructuras lamelares se genera una diversidad en el comportamiento de fases contribuyendo a la coexistencia de cuatro fases en suma a la de dos y tres fases.

En estos diagramas podemos estudiar la naturaleza de las transiciones de fase. De acuerdo con la clasificación de las transiciones, éstas pueden ser de primer orden o continuas [45], en función del parámetro de orden. Entonces las transiciones entre fases lamelares, bicontinuas y fases ricas en agua y aceite pueden clasificarse de esta forma estudiando el comportamiento de las concentraciones en función de la temperatura o de otros parámetros.

En cuanto al comportamiento crítico, además de los puntos críticos donde

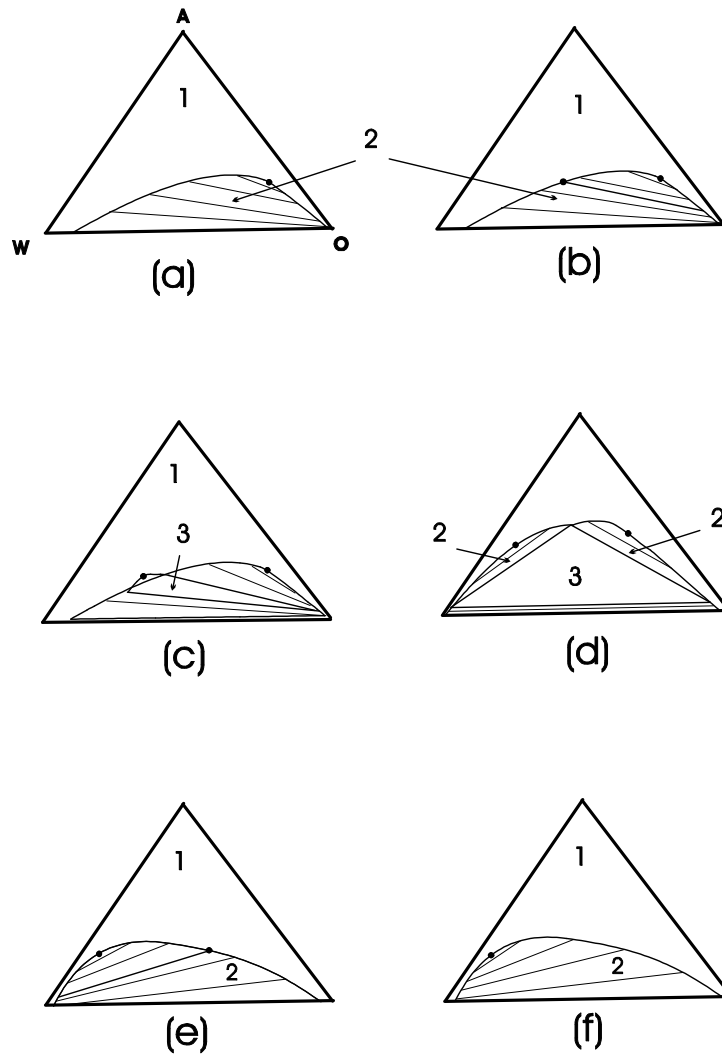


Figura 2.5: Evolución de los diagramas de fase con la temperatura en el plano de las concentraciones (A=anfilo, W=agua, O=aceite). Cuando las concentraciones de agua y aceite son equivalentes surge la fase de microemulsión [Fig. (b)]. Los diagramas contienen además puntos críticos (\cdot). 1, 2 y 3 indica el número de fases que coexisten.

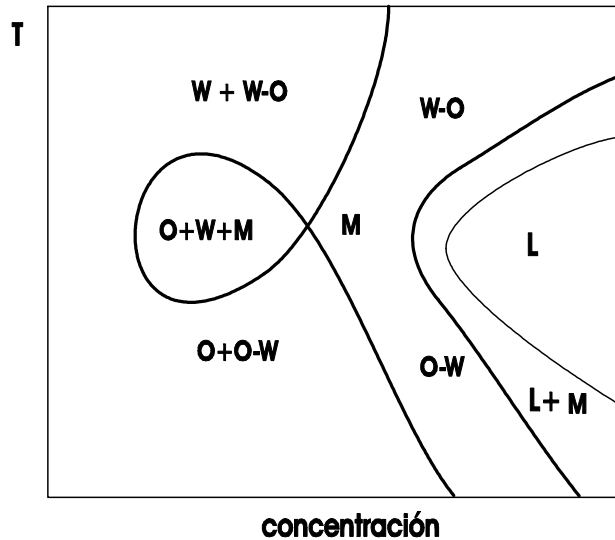


Figura 2.6: Diagrama de fases en el plano $(T, \text{concentración})$ donde aparecen 1, 2 y tres fases en coexistencia. Existen regiones donde coexisten las fases W-O/O-W y la fase rica en agua o aceite (W/O). También existen regiones de estabilidad para las fases de microemulsión (M) y lamelar (L).

dos fases se convierten en una sola fase, aparecen puntos tricríticos [46, 47], donde tres fases se convierten en una sola y estados tricríticos de Lifshitz [48] donde cuatro fases se convierten en una sola fase.

2.4. Determinación experimental de las fases

La estructura de los agregados esféricos en las microemulsiones W-O y O-W se ha determinado mediante la técnica de dispersión de neutrones (SANS). Conociendo la composición, el radio de las gotas pueden ser calculado usando la relación

$$R = \frac{\phi}{3c_a A_a}, \quad (2.1)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de la fase dispersada, A_a es el área interfacial por molécula de anfifilo y c_a es el número de moléculas de surfactante por unidad de volumen. El radio de estas estructuras se encuentra en el in-

tervalo de 5 a 20 *nm*. [4]. Un parámetro característico de las estructuras es A_a , que para el caso del SDS tiene un valor de 0.06 *nm*².

Además de la dispersión de neutrones, se usan rayos X para estudiar la fase de microemulsión bicontinua. Debido a la intensidad de luz dispersada se obtienen factores de estructura agua-agua y surfactante-surfactante. Los factores de estructura muestran un pico en un vector de onda q distinto de cero, lo que indica la existencia de una estructura con longitud de onda $2\pi/q$, lo cual se encuentra en la escala de 40 *nm* para el sistema de la Fig. 2.7. Si se aumenta la concentración de anfífilo el vector de onda en el pico se incrementa y la magnitud del pico decrece. Para vectores de onda grandes la función de estructura agua-agua decae como q^{-4} .

La expresión del factor de estructura que se ajusta a los datos experimentales se debe al modelo propuesto por Teubner y Strey [49],

$$S(\mathbf{q}) = (a + g_0q^2 + cq^4)^{-1}, \quad (2.2)$$

con $g_0 < 0$, el cual es un parámetro que tiene que ver con la estructura del anfífilo y las cantidades a y c son coeficientes del ajuste. Cuando el valor de g_0 es pequeño se obtiene la función de correlación mediante una transformada de Fourier,

$$G(r) = \frac{\xi\lambda}{32\pi^2cr} e^{-r/\xi} \sin \frac{2\pi r}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Con esta función podemos definir las características de las fases de microemulsión, el arreglo alternante de los dominios de aceite y de agua y la ausencia de orden a largo alcance. La longitud de onda λ proporciona el tamaño del dominio de las regiones de aceite y de agua. En una sección anterior se introdujo ξ como la longitud de correlación que caracteriza el decaimiento del orden local.

Por otro lado, la fase bicontinua se estudia midiendo la conductividad de la muestra. Con este método se pueden identificar las regiones ricas en agua debido al cambio en esta propiedad. Las estructuras se caracterizan también midiendo la difusividad del aceite, del agua y del anfífilo. Además, mediante un microscopio de barrido con la técnica de fractura en frío [5] se obtienen estructuras de la fase de microemulsión [ver Fig. 2.8] [50].

Otras técnicas experimentales que permiten estudiar las estructuras de microemulsión son el microscopio electrónico, la resonancia magnética nuclear (NMR), la resonancia paramagnética electrónica, (EPR), etc. [5].

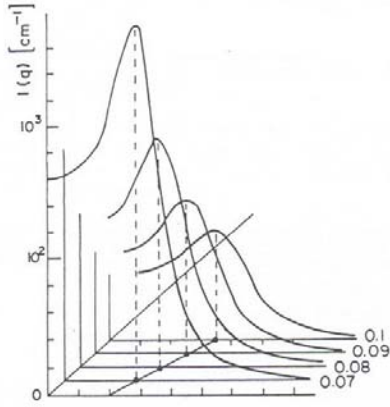


Figura 2.7: Intensidad obtenida en función de q para el sistema anfifílico que contiene SDS, agua y tolueno. Las curvas corresponden a distintas concentraciones del surfactante en el intervalo $[0.07, 0.1]$. Esta intensidad es proporcional al factor de estructura agua-agua $S(q)$ [1].



Figura 2.8: Imagen obtenida con la técnica de fractura en frío, donde se identifica la estructura de microemulsión bicontinua correspondiente a una muestra que contiene $C_{12}E_5$ y cantidades iguales de agua y octano. Ésta fue obtenida de la ref. [50].

La fase lamelar se describe mediante la distancia interplanar d . Por ejemplo, el sistema ternario agua-pentanol-SDS presenta una fase lamelar estable a baja concentración de anfifilo y la distancia máxima entre los planos tiene un valor aproximado de 10 *nm* [51]. Estas fases lamelares se caracterizan mediante experimentos de dispersión con rayos X, dispersión de neutrones y con técnicas de dispersión de luz dinámica. La información de la estructura se determina con la intensidad $I(q)$ y la distancia d se obtiene de la relación $q_0 = 2\pi/d$ (pico de máxima intensidad). Con estas técnicas también pueden obtenerse las constantes elásticas de la fase lamelar y coeficientes de relajación.

2.5. Modelos teóricos de sistemas anfifílicos

2.5.1. Modelo de Ginzburg-Landau

El modelo de Ginzburg-Landau con un parámetro de orden ha generado varias de las propiedades de las mezclas ternarias anfifílicas. Este modelo se origina en el desarrollo en gradientes de la energía libre [52, 53],

$$\begin{aligned} \Omega[\phi(\mathbf{r})] = & \int [a_0 + a_1\phi(\mathbf{r}) + a_2\phi^2(\mathbf{r}) + a_3\phi^3(\mathbf{r}) + \dots] \\ & + c_1 |\nabla\phi(\mathbf{r})|^2 + c_2 |\nabla^2\phi(\mathbf{r})|^2 + \dots\phi^2(\mathbf{r}) |\nabla\phi(\mathbf{r})|^2 + \dots] d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Si consideramos este funcional usando los términos que contienen el gradiente cuadrado y laplaciano cuadrado, podemos estudiar el sistema anfifílico. De esta forma se propuso el funcional $\Omega[\phi(\mathbf{r})]$ del gran potencial como [31],

$$\Omega[\phi(\mathbf{r})] = \int \{f(\phi(\mathbf{r})) + g(\phi)(\nabla\phi(\mathbf{r}))^2 + c(\nabla^2\phi(\mathbf{r}))^2 - \mu\phi(\mathbf{r})\} d^3\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Donde $\phi(\mathbf{r})$ es el parámetro de orden el cual representa la diferencia local en la concentración entre los dos solventes (agua y aceite en este caso). La función $f(\phi)$ es la densidad de energía libre del sistema uniforme, $g(\phi)$ define la estructura del fluido de acuerdo con los resultados experimentales [49] y μ es el potencial químico. Para garantizar la estabilidad del sistema $c > 0$. La función g y el parámetro c fueron definidos cuando introducimos el factor de estructura en la Ec. (2.2).

Existe una variante del modelo de Ginzburg-Landau donde se usa un funcional con dos parámetros de orden. La concentración de anfífilo es descrito con un parámetro de orden escalar y los grados de libertad del anfífilo con un parámetro de orden vectorial [54].

El funcional de la densidad de la Ec. (2.5), se puede escribir en términos de las cantidades $A(\phi)$ y $B(\phi)$ [9, 10] las cuales están relacionadas con las funciones de correlación directa. La forma del funcional es idéntica a la Ec. (2.5) con los coeficientes c y g definidos como $B = -4c$ y $A = 2g$.

La coexistencia de las fases homogéneas, la fase rica en aceite, la fase rica en agua y la fase de microemulsión (fase rica en anfífilo) implica que la densidad de energía libre $f(\phi)$ tiene tres mínimos. Para tal caso se usan dos modelos para la energía en bulto, uno es el modelo parabólico por partes y otro el modelo ϕ^6 .

Modelo parabólico por partes

El modelo parabólico por partes (*TPM*), es descrito en términos de parábolas que se cruzan en los valores ϕ_1 y ϕ_2 . Es conveniente usarlo ya que nos permite encontrar las soluciones con métodos analíticos. La energía libre es definida por la expresión

$$f(\phi) = \begin{cases} \lambda_o (\phi - \phi_o)^2, & \phi > \phi_1, \\ \lambda_a \phi^2 + f_0, & \phi_2 < \phi < \phi_1, \\ \lambda_w (\phi - \phi_w)^2, & \phi < \phi_2. \end{cases} \quad (2.6)$$

Los valores ϕ_w y ϕ_o son las densidades de bulto de las fases en equilibrio cuando $\mu = 0$ y λ_α para $\alpha = o, a, w$, son constantes. La profundidad del mínimo central es determinado por el parámetro f_0 . Se ha interpretado que una disminución en f_0 equivale a un aumento en la concentración de anfífilo. Si $f_0 = 0$, el mínimo en $\phi = 0$, corresponde a una solución en equilibrio rica en anfífilo.

La función $g(\phi)$ está dada por,

$$g(\phi) = \begin{cases} g_o > 0, & \phi > \phi_1, \\ g_a < 0, & \phi_2 < \phi < \phi_1, \\ g_w > 0, & \phi < \phi_2. \end{cases} \quad (2.7)$$

La forma de $g(\phi)$ es determinada mediante los experimentos en estos sistemas donde se muestra que existe un pico pronunciado en la intensidad de dispersión, para un vector de onda $q \neq 0$ en la microemulsión. Para las fases ricas en agua y aceite existe un pico para $q = 0$. Esto implica que $g(\phi)$ es negativo en la fase de microemulsión y positivo en las otras dos fases homogéneas.

El perfil del parámetro de orden ϕ , el cual minimiza el funcional de la energía libre [Ec. (2.5)] es determinado con la ecuación de Euler-Lagrange (ver apéndice A):

$$2c\nabla^4\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi - g'(\phi)(\nabla\phi)^2 + f'(\phi) - \mu = 0. \quad (2.8)$$

Esta ecuación puede resolverse para interfases planas, esféricas y cilíndricas.

Intercaras planas Para el caso de una intercara plana los perfiles del parámetro de orden para las interfases aceite-agua, aceite-microemulsión y microemulsión-agua, pueden ser calculados con el modelo parabólico por partes. La solución para el perfil entre el aceite y la microemulsión, está dada como,

$$\phi(z) = \begin{cases} A_1 e^{-k_{o1}z} + A_2 e^{-k_{o2}z} + \phi_o, & z > 0, \\ B_1 e^{k_{a1}z} + B_2 e^{k_{a2}z}, & z < 0, \end{cases} \quad (2.9)$$

donde k_{oi} y k_{ai} con $i = 1, 2$ son las raíces de las ecuaciones

$$ck_o^4 - g_o k_o^2 + \lambda_o = 0, \quad (2.10)$$

$$ck_a^4 - g_a k_a^2 + \lambda_a = 0. \quad (2.11)$$

Para $g_i > (4c\lambda_i)^{1/2}$, las soluciones $k_{\alpha i}$ ($\alpha = o, a; i = 1, 2$) son reales, mientras que para $g_i < g_{do,i}$ las soluciones son complejas diferenciándose únicamente por el signo de sus partes reales e imaginarias. En la fase homogénea de microemulsión la condición, $g_a = g_{do,a}$ determina la curva de desorden (DOL).

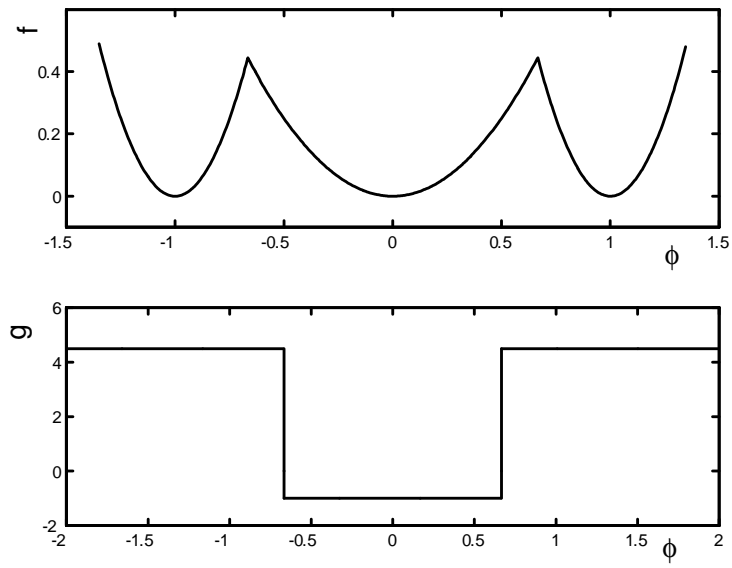


Figura 2.9: Modelo TPM con $f(\phi)$ y $g(\phi)$ determinados con los parámetros $c = 1.0$, $\lambda_w = \lambda_o = 4.0$, $\lambda_a = 1.0$, $f_0 = 0$, $g_o = g_w = 4.5$ y $g_a = -1.0$, $\phi_1 = -\phi_2 = 0.66$.

Esto significa que la función de correlación en el bulto cambia de un comportamiento monótono a una oscilación amortiguada lo cual distingue un fluido ordinario de uno estructurado. Cuando g_a decrece a cero el pico en el factor de estructura se mueve del valor en $q = 0$. El valor de $g_a = 0$ corresponde a la línea de Lifshitz (LL), donde la fase desordenada tiene más estructura que en la curva de desorden.

Los coeficientes del perfil de la Ec. (2.9) son determinados por la continuidad de $\phi(z)$ y sus primeras dos derivadas en $z = 0$, y con la condición $\phi(0) = \phi_1$.

Para la intercara aceite-agua el perfil es de la forma

$$\phi(z) = \begin{cases} A_1 e^{k_{o1}z} + A_2 e^{k_{o2}z} + \phi_o, & z < z_1, \\ B_1 e^{k_{a1}z} + B_2 e^{k_{a2}z} + B_3 e^{-k_{a1}z} + B_4 e^{-k_{a2}z}, & z_1 < z < z_2, \\ C_1 e^{-k_{w1}z} + C_2 e^{-k_{w2}z} + \phi_w, & z > z_2. \end{cases} \quad (2.12)$$

Siendo k_{wi} solución de la ecuación $ck_w^4 - g_a k_w^2 + \lambda_w = 0$ y las cantidades $k_{\alpha i}$ ($\alpha = o, a; i = 1, 2$) soluciones de las Ecs. (2.10) y (2.11). Los coeficientes A_i , B_i y C_i son obtenidos en términos de z_1 y z_2 con $\phi(z_1) = \phi_1$ y $\phi(z_2) = \phi_2$. Para estos valores del parámetro de orden, el perfil y sus dos primeras derivadas cumplen con las condiciones de continuidad. La tercera derivada cumple las ecuaciones,

$$\left. \frac{d^3 \phi_w}{dz} \right|_{z_2} - \left. \frac{d^3 \phi_a}{dz} \right|_{z_2} = \frac{1}{4c} \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z_2} (g_a - g_w), \quad (2.13)$$

$$\left. \frac{d^3 \phi_a}{dz} \right|_{z_1} - \left. \frac{d^3 \phi_o}{dz} \right|_{z_1} = \frac{1}{4c} \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z_1} (g_o - g_a). \quad (2.14)$$

Las Ecs. (2.9) y (2.12) son resueltas numéricamente usando las condiciones (2.13) y (2.14) y su solución corresponde a $\phi(z)$ calculado en la Fig. 2.10 para las intercara microemulsión-agua [Ec. (2.9)] y aceite-agua [Ec. (2.12)]. Una vez que se encuentran estos perfiles, podemos definir el comportamiento de las fases al encontrar su energía con la Ec. (2.5). De esta forma se calcula el diagrama de fases con los parámetros f_0 y g_a (Fig. 2.11), donde además de las fases homogéneas de aceite, agua y microemulsión el modelo de Ginzburg-Landau genera varias fases moduladas como las fases lamelares, que son estables a valores negativos de g_a .

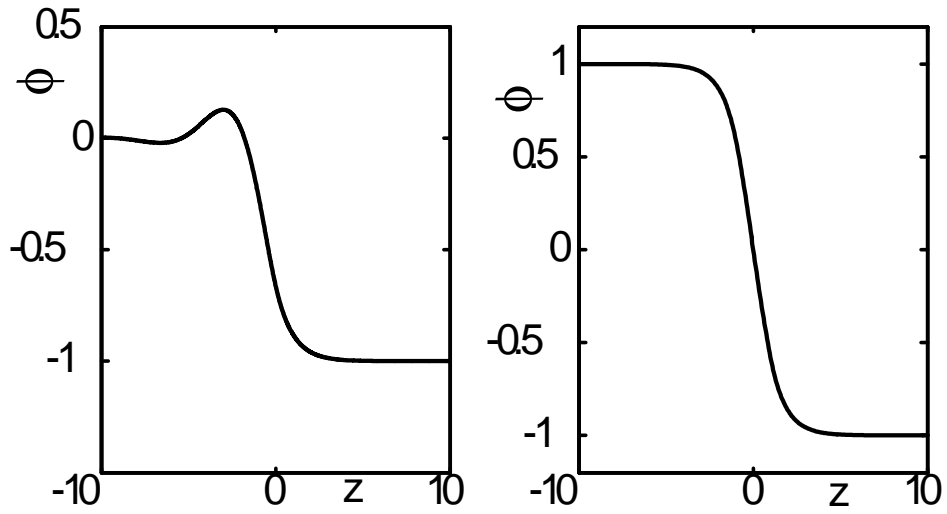


Figura 2.10: Perfiles de la densidad correspondientes a la solución de las ecuaciones de Euler-Lagrange para el modelo parabólico por partes. El perfil de la izquierda es la solución de la intercara microemulsión-agua y el de la derecha corresponde a la interfase aceite-agua. Para el caso de la intercara microemulsión-agua se pueden observar las oscilaciones en $\phi(z)$ alrededor del cero. Los valores de los parámetros de las Ecs. (2.6) y (2.7) son $\phi_o = -\phi_w = 1.0$, $g_o = g_w = 4.5$, $g_a = -1.0$, $\lambda_o = \lambda_w = 4.0$, $f_0 = 0$.

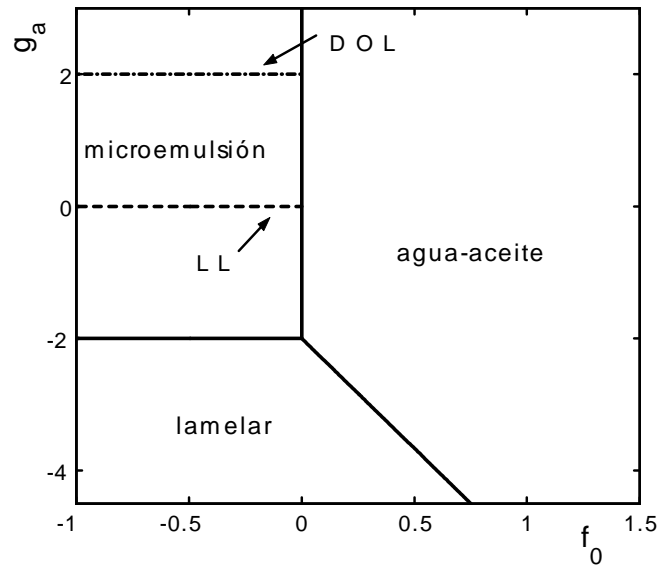


Figura 2.11: Diagrama de fases generado por el modelo TPM en términos de los parámetros f_0 y g_a . D O L es la línea de desorden donde la función de correlación cambia de un comportamiento oscilatorio a un comportamiento asintótico y LL es la línea de Lifshitz donde $g_a = 0$.

El modelo explica la transición de las fases de aceite-agua a las fases lamelares mediante dos mecanismos físicos, la reducción de la tensión interfacial de la intercara aceite-agua y la interacción entre estas intercaras [1].

Intercaras esféricas El modelo de Ginzburg-Landau muestra que existen gotas estables de aceite en agua y viceversa cuando la tensión superficial es pequeña debido al efecto de los anfifilos [31]. La estabilidad de estas estructuras se puede estudiar al resolver la Ec. (2.8) en coordenadas esféricas, y encontrar la energía de éstas. Esta ecuación tiene una solución para $\phi(r)$ dada como,

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} [A_1 \sinh(k_{o1}r) + A_2 \sinh(k_{o2}r)] + \phi_o, & 0 < r < r_1, \\ \frac{1}{r} [B_1 e^{k_{a1}r} + B_2 e^{-k_{a1}r} + B_3 e^{k_{a2}r} + B_4 e^{-k_{a2}r}], & r_1 < r < r_2, \\ \frac{1}{r} [C_1 e^{-k_{w1}r} + C_2 e^{-k_{w2}r}] + \phi_w, & r_2 < r < \infty. \end{cases} \quad (2.15)$$

Los coeficientes se obtienen de la misma manera que para la intercara plana, con las condiciones de continuidad del perfil en r_1 y r_2 y con la continuidad en la primera y segunda derivadas. Estos quedan determinados en términos de los radios r_1 y r_2 , por lo que se usa la condición de discontinuidad en la tercera derivada [Ec. (2.13) y (2.14)].

La Fig 2.11 muestra el diagrama de fases para el caso de simetría aceite-agua $\phi_o = -\phi_w = 1$. Aquí en suma a la fase de microemulsión y las fases agua-aceite, aparece la fase lamelar. Cuando se rompe la simetría ($\phi_o \neq -\phi_w$), aparecen otras fases moduladas como una fase hexagonal de cilindros de aceite en agua ó agua en aceite y cristales cúbicos de micelas hinchadas [31].

Es interesante estudiar la estabilidad de las fases usando este mismo modelo de energía libre. La estabilidad se define determinando las fluctuaciones de la densidad a través de la segunda variación de la Ec. (2.5),

$$\delta^2\Omega = \frac{1}{2} \int \delta\phi(\mathbf{r}) \frac{\delta^2\Omega}{\delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

donde $\delta\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \phi_s(\mathbf{r})$ es una pequeña fluctuación del perfil, siendo $\phi_s(\mathbf{r})$ el perfil estacionario. Esta variación define la ecuación,

$$\begin{aligned} & \left. \frac{d^2 f}{d\phi^2} \right|_{\phi_s} \varphi_n(\mathbf{r}) - 2g \nabla^2 \varphi_n(\mathbf{r}) - 2 \frac{dg}{d\phi} [\nabla^2 \phi_s(\mathbf{r})] \varphi_n(\mathbf{r}) + 2c \nabla^4 \varphi_n(\mathbf{r}) \\ & - 2 \frac{dg}{d\phi} \nabla \phi_s(\mathbf{r}) \cdot \nabla \varphi_n(\mathbf{r}) - \frac{d^2 g}{d\phi^2} [\nabla \phi_s(\mathbf{r})]^2 \varphi_n(\mathbf{r}) \\ & = 2\varepsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde ε_n y $\varphi_n(\mathbf{r})$ son los eigenvalores y eigenfunciones respectivamente. Resolviendo esta ecuación con las condiciones de frontera establecidas por el modelo, se determina el espectro de energías asociadas a cada $\varphi_n(\mathbf{r})$, donde

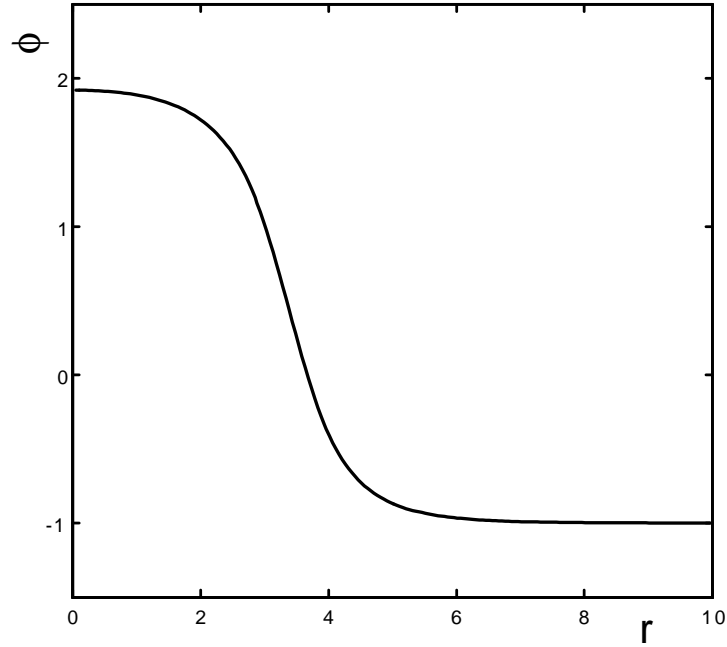


Figura 2.12: Perfil esférico correspondiente a la Ec. (2.15). $\phi_w = -1.0$ y $\phi_o = 2.0$

se encuentran intervalos de estabilidad para estructuras lamelares y esféricas en equilibrio. Estos cálculos también permiten encontrar propiedades de inestabilidad en estos sistemas como dobleces en la lamelas, la ondulación de los cilindros y la nucleación de las micelas [9].

Modelo ϕ^6

El modelo ϕ^6 tiene que ver con la expansión de f y g en potencias del parámetro de orden ϕ , donde

$$f(\phi) = \sum_{n=2}^6 a_n \phi^n, \quad (2.18)$$

$$g(\phi) = \sum_{n=2}^6 g_n \phi^n. \quad (2.19)$$

Una vez definidos los coeficientes a_n y g_n las funciones quedan expresadas como,

$$f(\phi) = \lambda(\phi - \phi_o)^2 (\phi^2 + f_0) (\phi - \phi_w)^2, \quad (2.20)$$

$$g(\phi) = g_0 + g_2\phi^2. \quad (2.21)$$

El parámetro f_0 tiene el mismo significado que en el modelo parabólico por partes y g_0 tiene que ver con la magnitud de la cadena del anfillo. La cantidad g_2 es escrita como

$$g_2 = 4(1 + f_0)^{1/2} - g_0 + 0.01, \quad (2.22)$$

lo cual asegura que la función de correlación en las fases ricas en aceite y agua decaiga de manera monótona.

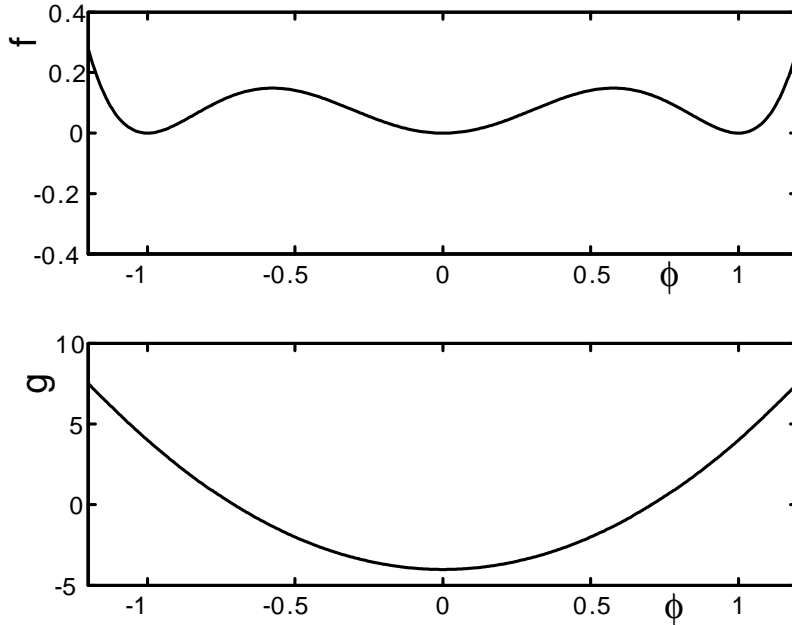


Figura 2.13: Función de la energía libre $f(\phi)$ y función $g(\phi)$ correspondiente al modelo ϕ^6 [Ecs. (2.20) y (2.21)]. Los parámetros del modelo son $\phi_o = -\phi_w = 1.0$, $f_0 = 0$ y $g_0 = -4.0$.

El perfil de equilibrio $\phi(\mathbf{r})$ es solución de la Ec. de Euler-Lagrange [Ec. (2.8)]. En este caso no existe solución analítica y ésta puede ser aproximada mediante un desarrollo en series de los perfiles $\phi(z)$ (para el caso de una dimensión) en un conjunto completo ortogonal de polinomios p con una función de peso $w(x)$ [55],

$$\phi(z) = \frac{\phi_o + \phi_w}{2} + \frac{\phi_w - \phi_o}{2} \tanh(z/\xi) + w(x) \sum_{i=1}^{n_{\text{máx}}} a_i p_i. \quad (2.23)$$

Las cantidades $\phi_{o,w}$ son las densidades en bulto de la fase rica en aceite y agua respectivamente, y los coeficientes a_i son constantes. De otra forma, la ecuación se resuelve numéricamente.

Una vez que obtenemos los perfiles de la densidad encontramos la tensión superficial y podemos calcular el diagrama de la Fig. 2.14. La línea de desorden (DOL), para este modelo depende de f_0 . La transición de la fase lamelar a la fase de microemulsión es de segundo orden y está localizada en $g_0 = -2(1 - 2f_0)^{1/2}$.

Para este modelo además de las fases homogéneas de aceite, agua y microemulsión se encuentran fases cúbicas bicontinuas metaestables. Conforme la transición de la fase lamelar a la de microemulsión es aproximada, las fases ordenadas bicontinuas, llegan a tener la misma energía que la fase lamelar y al parecer la fase de microemulsión es la fase bicontinua.

2.5.2. Hamiltoniano de Helfrich y propiedades elásticas de las monocapas

Las interfases o intercaras curvadas pueden estudiarse con otro tipo de teorías fenomenológicas que consideran a las intercaras anfífilas como membranas caracterizadas por radios de curvatura [56]. Estas membranas se distinguen por el módulo de curvatura κ , la tensión interfacial σ y la curvatura espontánea c_0 . El valor del módulo κ se encuentra en el intervalo $1 - 20 kT$ (con $T = 300K$) y un valor aproximado para c_0 se ha estimado en 0.5 nm^{-1} .

Un modelo de este tipo consiste en un hamiltoniano de Helfrich [1] donde se supone que el aceite y el agua son virtualmente inmiscibles y los anfifilos forman una monocapa en las intercaras aceite-agua. Suponiendo que las monocapas son incompresibles entonces su área es constante y por lo tanto las fluctuaciones son determinadas por la energía elástica de curvatura

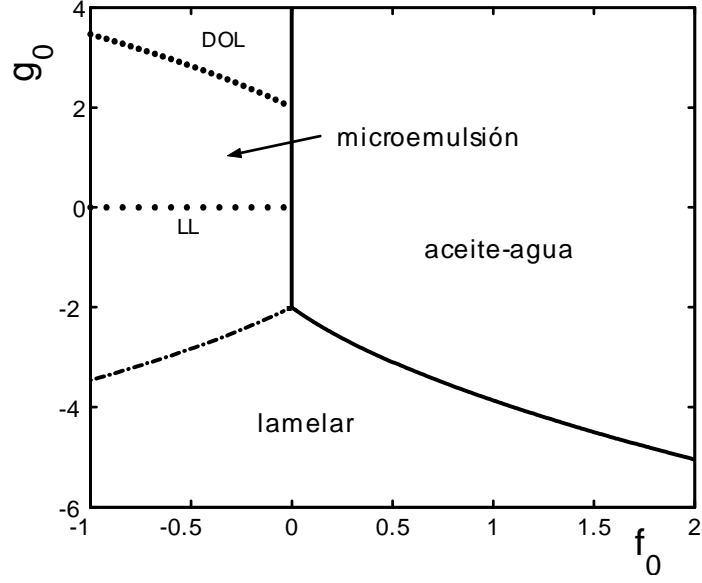


Figura 2.14: Diagrama de fases generado por el modelo ϕ^6 . La curva $(- . - . -)$ que separa las fases de microemulsión y lamelar define transiciones continuas. Las curvas continuas corresponden a transiciones de primer orden. Las curvas DOL y LL corresponden a la líneas de desorden y de Lifshitz respectivamente.

calculada mediante la energía libre de Helfrich,

$$F_H = \int d\mathbf{S} [\sigma - 2\kappa c_0 J + \kappa J^2 + \bar{\kappa} K], \quad (2.24)$$

donde $d\mathbf{S}$ es el elemento de área, $J = (c_1 + c_2)/2$, es la curvatura media y $K = c_1 c_2$, es la curvatura Gaussiana de la superficie o intercara, donde $c_i = 1/R_i$ con R_i el radio de curvatura. Las cantidades σ y c_0 , son respectivamente, la tensión interfacial y la curvatura espontánea. Además κ y $\bar{\kappa}$ son los módulos elásticos que determinan la curvatura de rigidez de la monocapa. Para valores fijos de estos coeficientes la forma de equilibrio de la película interfacial es obtenida minimizando F_H sobre todas la formas de superficies disponibles. Existen las siguientes posibilidades, si $\kappa + 0.5\bar{\kappa} > 0$ y $\bar{\kappa} < 0$ la fase lamelar es estable y si $\kappa + 0.5\bar{\kappa} < 0$ y $\bar{\kappa} < 0$ la fase estable es la globular.

La energía libre de una micela esférica obtenida del funcional de la densidad, es descrita en términos del hamiltoniano de Helfrich de las monocapas

de surfactante y las constantes elásticas pueden ser calculadas a partir del perfil del parámetro de orden de la intercara plana aceite-agua [1]. Esto es, partiendo del funcional de la densidad en coordenadas esféricas el perfil $\Phi_s(r)$, es aproximado por el perfil plano a nivel local $\Phi(r - R)$. Una vez que se sustituye esta solución en el funcional de la densidad, se realiza una aproximación en potencias de R^{-1} y se compara con la energía de Helfrich para una esfera,

$$F_s = \sigma R^2 - 4\kappa c_0 R + 2\kappa + \bar{\kappa}. \quad (2.25)$$

De esta forma se obtienen las propiedades elásticas en términos del perfil solución para el modelo parabólico por partes [Ecs. (2.6) y (2.7)].

Se ha demostrado que para esferas y cilindros estables, las expresiones para κ y $\bar{\kappa}$ proporcionan resultados confiables para la energía libre, en el caso de la coexistencia de fases. Fuera de la coexistencia se debe tomar en cuenta la distorsión del perfil debido a la curvatura finita de la intercara. Este análisis se ha llevado a cabo para discutir en términos de las constantes elásticas la generación de las fases, ya que no solamente se contempla la elasticidad de curvatura sino la interacción entre monocapas que, en el caso del modelo de Ginzburg-Landau, es atractiva [31].

Por otro lado se puede obtener la energía libre de Helfrich a partir de una teoría del funcional de la densidad mediante la optimización parcial del funcional del gran potencial en el subespacio de perfiles del parámetro de orden con un valor fijo de la posición R_n de la intercara [10]. Este procedimiento produce un potencial efectivo interfacial que para valores grandes de R_n (curvatura pequeña) se aproxima al hamiltoniano de Helfrich. Esto ha permitido estudiar intercara anfífilas con el modelo TPM y se han obtenido propiedades de equilibrio como el tensor de presiones, la tensión interfacial, la posición de la superficie divisoria de Gibbs, los modos de fluctuaciones y la matriz de estabilidad del parámetro de orden [9].

Capítulo 3

Transiciones de Fase en Superficies

3.1. Transición de mojado

Es común el hecho de que un líquido sea esparcido sobre una superficie sólida, formando gotas o películas [11]. Este fenómeno es conocido como mojado y depende de las propiedades físico-químicas de las intercaras sólido-líquido. En situaciones prácticas es importante entender las propiedades de los líquidos y sólidos para lograr procesos eficientes de mojado o secado en la manufactura de pinturas y lubricantes, en el manejo de superficies libres de polvo o en la mejor adherencia de tintas. De esta forma conocemos distintos líquidos que no mojan un sólido, por ejemplo el caso del mercurio en vidrio (ver Tab. 3.1). Esto depende de las interacciones moleculares que existen en los líquidos en bulto y las interacciones de éstos con la superficie.

Líquido	Sólido	θ
Agua	parafina	110
	polietileno	103
	grafito	86
	platino	40
Mercurio	vidrio	128 – 148
Benceno	parafina	0

Cuadro 3.1: Angulos de contacto para distintos sistemas sólido-líquido.

Para entender este fenómeno podemos usar el punto de vista físico introduciendo las tensiones interfaciales [57]. Supongamos que una gota de líquido con un cierto ángulo de contacto θ , se forma en la intercara entre dos fases líquido-vapor que coexisten y un sólido (Fig. 3.1). En el equilibrio mecánico identificamos las tensiones interfaciales (energía por unidad de área) de las intercaras sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente como σ_{SV} , σ_{SL} y σ_{LV} . Si las tensiones interfaciales satisfacen la relación, $\sigma_{SV} < \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta$, cuando $\theta < 180^\circ$, se relaciona con un mojado parcial. En otro caso, cuando el líquido se esparce por completo en el sólido $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, $\theta = 0^\circ$ y se forma una capa macroscópica lo cual se identifica como un mojado completo. Si $\theta = 180^\circ$ el líquido no moja el material sólido y se denomina secado.

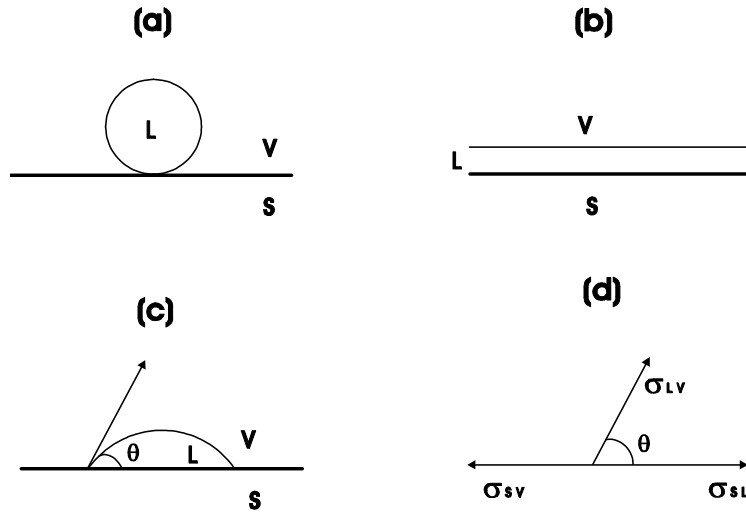


Figura 3.1: Mojado en una superficie plana por un fluido simple. (a) Secado ($\theta = 180^\circ$), (b) mojado ($\theta = 0^\circ$), (c) mojado parcial ($\theta < 180^\circ$) y (d) diagrama de las tensiones interfaciales.

La transición de mojado se manifiesta con el cambio en temperatura. Si tenemos dos fases fluidas que coexisten, como el vapor y el líquido y aumentamos la temperatura manteniendo la diferencia en potencial químico $\Delta\mu$ constante, antes de alcanzar la temperatura crítica T_c , se formará una capa de líquido en la temperatura de transición de mojado T_W . Para $T < T_W$ la superficie no es mojada y para $T > T_W$ es mojada. En la Fig. 3.2 (a) se

observa una transición de mojado de primer orden donde la capa de líquido cambia de manera discontinua. Si el grosor l de la capa crece de manera continua la transición es de segundo orden [Fig. 3.2 (b)].

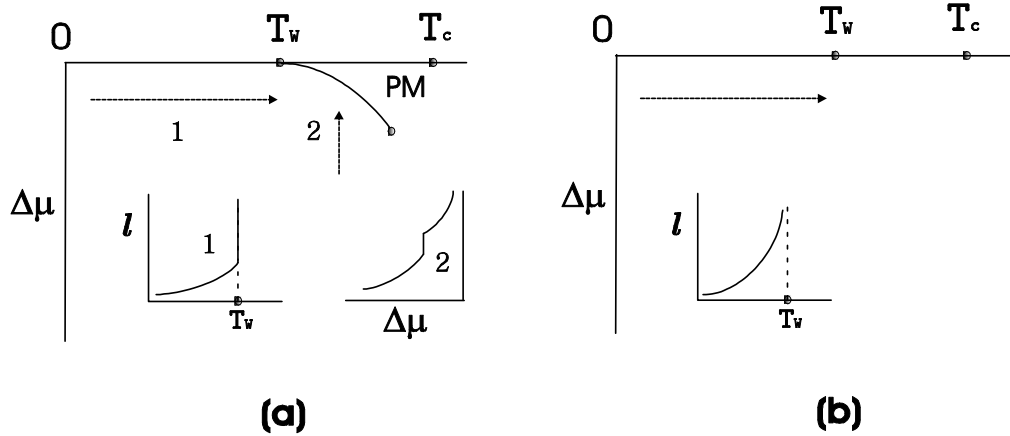


Figura 3.2: Transición de mojado en $T = T_W$ en la cercanía del punto crítico ($T = T_c$) de la coexistencia de fases fluidas. (a) Transición de primer orden donde la capa de mojado l crece de manera discontinua en la trayectoria (1) con $\Delta\mu$ constante. Aquí PM es la curva de premojado donde una capa gruesa y una delgada coexisten. La transición entre estas dos capas aparece en la trayectoria (2). (b) Transición de mojado de segundo orden donde la capa de mojado crece de manera continua hasta infinito en $T = T_W$.

Cuando la transición de mojado es de primer orden existe una transición de premojado la cual es una extensión de la curva de mojado, en la región de una fase en bulto y fuera de la coexistencia [Fig. 3.2 (a)]. El premojado es un fenómeno que se presenta cuando un sustrato tiene preferencia por la fase líquida, la cual se encuentra en la fase de vapor debido a la presencia de un campo de bulto. De esta forma la capa de mojado no puede ser macroscópica ya que el líquido no es estable en bulto, y el campo impone la formación de una capa de grosor finito. Este fenómeno se ha observado en experimentos con ${}^4\text{He}$ en cesio donde la curva de premojado interseca a la de mojado en $T_W = 1.95\text{K}$ y termina en un punto crítico $T_c = 2.5$ [58].

En la práctica es conveniente trabajar con el sistema de tres fases: sólido-líquido A -líquido B ó superficie libre-líquido A -líquido B , donde A y B son dos fases que coexisten en una mezcla binaria (Fig. 3.3). Moldover y Schmidt

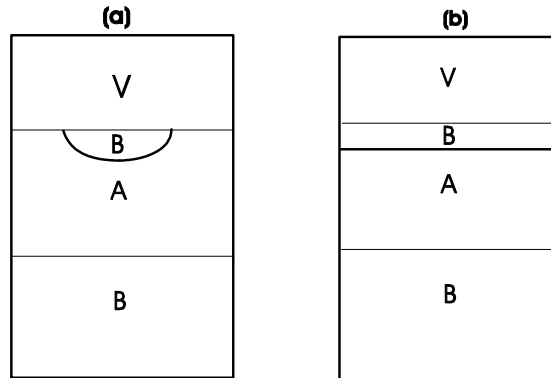


Figura 3.3: Mojado en mezclas binarias. (a) Una gota de la fase B se encuentra en equilibrio con la intercara líquido-vapor (mojado parcial). (b) Cuando la fase B moja la intercara se forma una capa de mojado.

[59] han reportado medidas experimentales con mezclas de alcohol y fluorocarbono en una superficie libre, donde existe una transición de mojado para $T_W = 311 K$, siendo $T_c = 363 K$ la temperatura crítica de la mezcla. De este modo se forma una capa de mojado de la fase rica en fluorocarbono.

3.2. Modelos y diagramas de fase

El fenómeno de mojado ha sido estudiado con teorías de campo involucrando funcionales de la densidad en sistemas fluidos y magnéticos [12, 13], [14]-[17]. En esta sección describimos los modelos de Cahn y Landau para una superficie plana.

3.2.1. Teoría de Cahn

La transición de mojado fué predicha por Cahn [16] para un sistema sólido-líquido-vapor. En este modelo se describe la intercara líquido-sólido mediante una teoría continua donde la densidad $\phi(z)$ varía como función de la distancia z medida desde la superficie sólida. Las fuerzas entre el sólido y el líquido son de corto alcance (del orden de la distancia intermolecular). De esta forma las interacciones pueden ser descritas mediante un potencial de contacto en la pared $\Omega_s(\phi_s)$, donde ϕ_s es la densidad del líquido en la super-

ficie y $\Omega_s(\phi_s) \simeq \Omega_0 - \Omega_1\phi_s + \frac{1}{2}\Omega_2\phi_s^2$. El término Ω_1 describe la atracción del líquido por el sólido y Ω_2 implica una reducción de las interacciones atractivas líquido-líquido cerca de la superficie. Esta reducción es una consecuencia del hecho de que una molécula del líquido que permanece en la superficie, no interactúa de la misma forma con otras moléculas como lo hiciera en el bulto.

El fluido es tratado mediante campo medio y el funcional de la densidad es $\Omega(\phi) = \Omega_b(\phi) + \Omega_s(\phi_s)$, siendo Ω_b la contribución del bulto a la energía libre y Ω_s la contribución de la superficie. Ω_b es

$$\Omega_b(\phi) = \int \left\{ \frac{1}{2}C \left[\frac{d\phi}{dz} \right]^2 + \omega(\phi) \right\} dz, \quad (3.1)$$

donde

$$\omega(\phi) = f(\phi) - \mu\phi - P. \quad (3.2)$$

La función f es la densidad de energía libre del fluido en bulto y $\omega(\phi)$ tiene dos mínimos para ϕ_L y ϕ_V . Aquí μ es el potencial químico y P es la presión cuyos valores corresponden a la coexistencia del líquido y el vapor. C es un coeficiente que determina la estabilidad del sistema.

Para encontrar el perfil de la densidad minimizamos el funcional de la densidad de energía libre de bulto Ω_b y obtenemos

$$C \frac{d^2\phi}{dz^2} - \frac{d\omega}{d\phi} = 0. \quad (3.3)$$

Integrando la Ec (3.3) resulta

$$\frac{1}{2}C \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 = \omega(\phi). \quad (3.4)$$

La Ec. (3.4) nos permite escribir la energía en términos de la densidad en la forma,

$$\Omega_b(\phi_s, \phi_b) = \int_{\phi_b}^{\phi_s} C \frac{d\phi}{dz} d\phi = \int_{\phi_b}^{\phi_s} [2C\omega(\phi)]^{1/2} d\phi. \quad (3.5)$$

Al minimizar el funcional de la densidad total $\Omega(\phi)$ se obtiene la ecuación

$$[2C\omega(\phi_s)]^{1/2} = - \left. \frac{d\Omega_s}{d\phi} \right|_{\phi_s} = \Omega_1 - \Omega_2\phi_s, \quad (3.6)$$

cuya solución determina las densidades en la superficie. En la Fig (3.4) se muestra la construcción que genera dichas soluciones.

Cuando ocurren transiciones de primer orden, Ω_2 es pequeña y la Ec. (3.6) genera cuatro raíces (Fig. 3.4). Las raíces ϕ_A y ϕ_B son estables, mientras que ϕ_0 y ϕ_1 son máximos de la energía libre. Entonces existe una competencia entre un estado que describe una pared seca en contacto con el vapor siendo $\phi_s = \phi_A$ y un estado que representa una pared mojada por el líquido, $\phi_s = \phi_B > \phi_L$. Las energías de estos perfiles se obtienen sustituyendo en $\Omega(\phi)$ los valores de ϕ_A y ϕ_B resultando que $\Omega(\phi_V, \phi_A) = \Omega_b(\phi_V, \phi_A) + \Omega_s(\phi_A) = \Omega_{SV}$ y $\Omega(\phi_L, \phi_B) = \Omega_b(\phi_L, \phi_B) + \Omega_s(\phi_B) = \Omega_{SL}$. Por otro lado calculamos la energía de la intercara líquido-vapor como $\Omega_b(\phi_L, \phi_V) = \Omega_{LV}$. Con estas cantidades podemos definir el coeficiente $S = \Omega_{SV} - \Omega_{SL} - \Omega_{LV} = S_1 - S_2$. De tal manera que S es la diferencia de áreas en la construcción de Cahn (Fig. 3.4). Para $T < T_W$, $S_2 > S_1$ y $S < 0$. Si $T = T_W$, entonces $S = 0$ y el mojado es completo. Si $T > T_W$, $S > 0$, lo que corresponde a una situación de no-equilibrio.

Si escogemos una forma apropiada para $\omega(\phi)$ obtenemos las transiciones de primer orden cuando se cumplen las condiciones anteriores (Fig. 3.5).

Para el caso de transiciones continuas, Ω_2 es grande en todo el intervalo de temperaturas y se encuentra solamente una raíz en la construcción de la Fig. 3.6. A bajas temperaturas, $\phi_s < \phi_L$ y existe un perfil que se incrementa desde ϕ_s a ϕ_L , el cual describe la intercara sólido-líquido. La intercara sólido-vapor tiene que ver con un perfil que decrece desde ϕ_s a un valor ϕ_V . A altas temperaturas $T > T_W$ existe solamente un perfil identificado con el valor $\phi_s > \phi_L$ y en la intercara sólido-vapor se ha formado una capa de grosor l macroscópica. La transición continua corresponde al valor $T = T_W$ en $\phi_s = \phi_L$.

3.2.2. Teoría de Landau

Si generalizamos la teoría de Cahn e introducimos un lenguaje magnético en el funcional de la densidad podemos estudiar el comportamiento de fases de un fluido y una superficie [14]-[17]. Entonces consideremos el funcional de

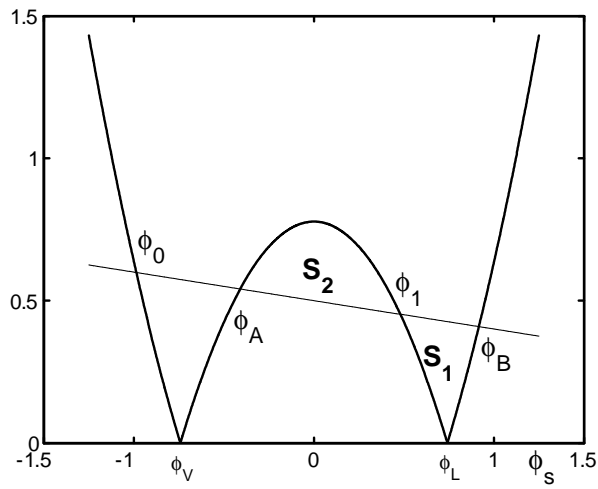


Figura 3.4: Construcción de Cahn correspondiente a la solución gráfica de la Ec. 3.6. La recta corresponde a $-\left. \frac{d\Omega_s}{d\phi} \right|_{\phi_s}$. Se encuentran cuatro raíces, dos de la cuales tienen sentido físico (ϕ_A y ϕ_B) y corresponden a una capa de secado y mojado respectivamente. ϕ_L y ϕ_V son las densidades del líquido y vapor respectivamente.

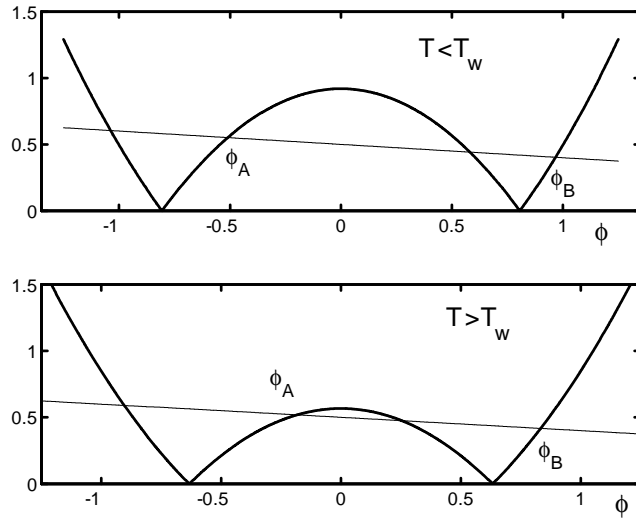


Figura 3.5: Transición de mojado de primer orden. Si $T < T_w$ el sistema se encuentra en un mojado parcial. Para $T = T_w$ ocurre la transición de mojado de primer orden.

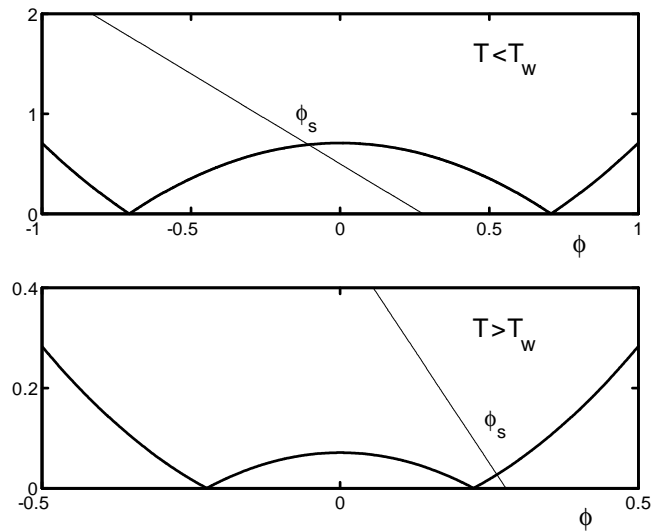


Figura 3.6: Si $T = T_w$ ocurre la transición de mojado continua. Aquí solo existe un valor para la densidad donde $\phi = \phi_s$.

la densidad de Landau,

$$F[m(z)] = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \left(\frac{dm}{dz} \right)^2 + am^2 + bm^4 - hm \right] - h_1 m_1 - \frac{1}{2} g m_1^2, \quad (3.7)$$

donde los coeficientes a y b dependen de la temperatura reducida $t = (T - T_c)/T$. Los estados que minimizan este funcional son de la forma $m(z) \propto \tanh(z/\xi)$, donde $m_1 \equiv m(0)$. h es el campo de bulto, h_1 es el campo de pared y g es el parámetro de exacerbamiento el cual mide la diferencia entre las interacciones de la superficie y del bulto.

Con la teoría de Landau, se han calculado diagramas de superficie en el espacio (h_1, t, h) para un sistema ferromagnético [17]. En estos diagramas globales se representa el comportamiento de fases de un fluido y una superficie en particular para tres casos, de acuerdo al valor del parámetro de exacerbamiento superficial g ($g > 0$, $g < 0$ y $g = 0$). En la Fig. 3.7 observamos los diagramas para $g < 0$ y $g > 0$. En los dos casos existen transiciones de mojado de primer orden (FW) y curvas de transiciones de premojado (PW). Cada uno de los puntos críticos de premojado forman las curvas críticas C_{pre} . Cuando $g < 0$, las transiciones de primer orden (FW) y continuas (CW) son conectadas mediante puntos tricríticos (TCP). Si $g > 0$, existen transiciones de mojado de primer orden con un punto crítico superficial (C_{surf}) [17]. Además de estas características existen otros puntos multicríticos de naturaleza distinta (estos puntos no se muestran en las figuras). Con la diversidad del comportamiento en estos diagramas, Nakanishi y Fisher [17] han analizado también el fenómeno crítico de superficie.

3.3. Transiciones de superficie en una esfera inmersa en un fluido

Cuando tratamos el caso de una esfera inmersa en un fluido simple existen variantes en las características de las transiciones de superficie. Supongamos que una esfera sólida de radio R es inmersa en un sistema de dos fases líquido-vapor y es mojada por una capa de líquido de grosor l (Fig. 3.8). La energía libre del sistema está dada por

$$\Omega = \sigma_{SL}A_S + \sigma_{LV}A_{LV} - P_L V_L - P_V V_V, \quad (3.8)$$

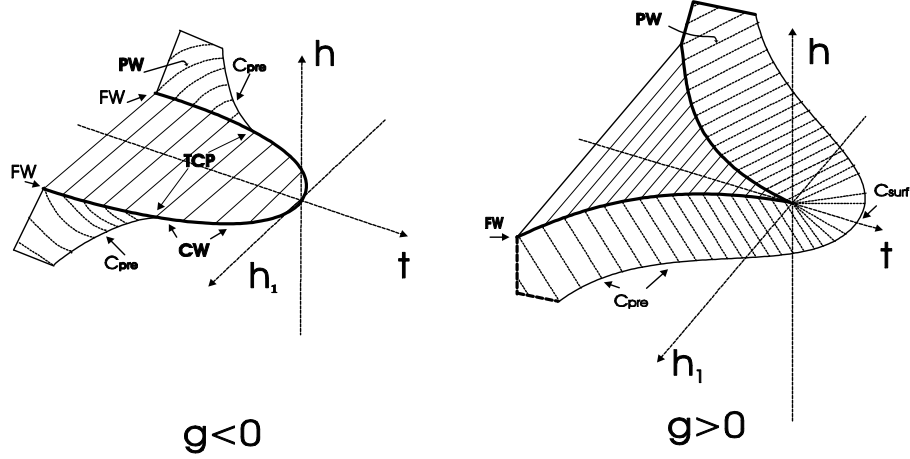


Figura 3.7: Secciones de los diagramas de fases globales para valores positivos y negativos del parámetro de exacerbadamiento g . Las figuras muestran las transiciones de mojado de primer orden FW y continuas CW , puntos tricríticos (TCP) y curvas de premojado crítico (C_{pre}).

donde $P_{L,V}$ y $V_{L,V}$ son las presiones y volúmenes del líquido y vapor respectivamente. Las cantidades σ_{SL} y σ_{LV} son las tensiones interfaciales asociadas a cada intercara. A_S es el área de la esfera y A_{LV} es el área de la intercara líquido-vapor.

Cuando la superficie sólida está seca el potencial es

$$\Omega = \sigma_{SV}A_S - P_VV_{VS}. \quad (3.9)$$

La diferencia en energía entre los estados de mojado [Ec. (3.9)] y no-mojado [Ec. (3.8)] es

$$\Delta\Omega = 4\pi \left[\frac{1}{3} (P_L - P_V) (R^3 - r^3) + \sigma_{LV}r^2 + \sigma_{SL}R^2 - \sigma_{SV}R^2 \right], \quad (3.10)$$

con $r = l + R$.

Si las presiones dentro y fuera son iguales y $\Delta\Omega = 0$, obtenemos la relación entre las tensiones interfaciales para cada intercara,

$$\sigma_{LV} \left(\left(\frac{l}{R} \right)^2 + \frac{2l}{R} + 1 \right) + \sigma_{SL} = \sigma_{SV}. \quad (3.11)$$

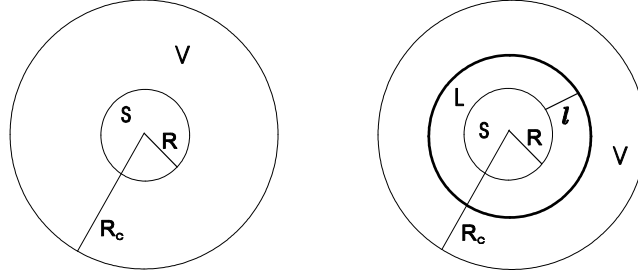


Figura 3.8: Esfera sólida inmersa en vapor. (a) Intercara sólido-vapor con R_c el radio de corte y R el radio de la esfera. (b) Mojado en una esfera. Una capa de grosor l de la fase líquida se forma en la intercara sólido-vapor.

El análisis de la Ec. (3.11) muestra que la curvatura previene el aumento de capas de mojado gruesas fuera de la esfera. Por lo tanto el mojado completo, donde la capa de mojado crece a infinito, es suprimido. El incremento en el área conduce a una contribución positiva en la energía libre del sistema, de tal forma que cualquier transición de fases deberá ser entre una capa delgada y una gruesa. Esta transición es análoga a la transición de premojado en superficies planas [12], aunque es común identificarla como casi-mojado.

3.3.1. Resultados teóricos

Las transiciones de mojado en una esfera se han estudiado mediante las teorías de Cahn y Landau [18]-[24]. Holyst y Poniewierski [18] muestran que la capa de mojado que se forma en una esfera siempre tiene un grosor finito y varía en función del radio de la esfera R como $l \sim \ln(R)$. Aquí se considera el funcional de la densidad como

$$\Omega[\phi] = 4\pi \int_R^\infty \left[f(\phi) + \frac{1}{2}C \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr + 4\pi R^2 \Phi_s(\phi_s), \quad (3.12)$$

siendo $f(\phi)$ la densidad de energía libre escrita en la forma de una doble parábola (DPM),

$$f(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{2}C\lambda_V^2(\phi - \phi_V)^2, & \phi < \phi_0, \\ \frac{1}{2}C\lambda_L^2(\phi - \phi_L)^2, & \phi > \phi_0. \end{cases} \quad (3.13)$$

La cantidad ϕ_0 es el valor del parámetro de orden donde se cruzan las dos parábolas y $\phi_{L,V}$ son las densidades en bulto del líquido y vapor, respectivamente. Las cantidades $\lambda_{V,L}^2$ son proporcionales al inverso de la compresibilidad del vapor y el líquido respectivamente y C es una constante. El potencial Φ_s es la contribución a la energía debido a la interacción del fluido y la pared esférica y tiene la forma, $\Phi_s = -\mu_s\phi_s + (1/2)g\phi_s^2$, con $\phi_s = \phi(R)$. Las cantidades μ_s y g son parámetros de superficie, los cuales determinan el orden de la transición y tienen que ver con la afinidad de la pared hacia una fase y con el parámetro de exacerbamiento respectivamente. Estos parámetros ya fueron introducidos en la teorías del mojado en una pared plana.

Con la primera variación de la Ec. (3.12) encontramos la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{1}{C} \frac{\partial f}{\partial \phi} = 0 \quad (3.14)$$

y la condición en la frontera,

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} = \frac{1}{C} (g\phi_s - \mu_s). \quad (3.15)$$

Las soluciones de la Ec. (3.14) son de la forma $\phi(r) = \phi_{V,L} + A_i \frac{1}{r} \exp(\pm \lambda_{V,L} r)$.

Para encontrar las transiciones de mojado se escogen dos soluciones de la ecuación; una de ellas, ϕ_I donde $\phi < \phi_0$ y otra, ϕ_{II} que cruza el punto $r = r_0$. Aquí r_0 se interpreta como la posición de la intercara líquido-vapor (el grosor de la capa de mojado es igual a $l = r_0 - R$).

Estas soluciones se sustituyen en la Ec. (3.12) y se obtienen las tensiones interfaciales para ϕ_I y ϕ_{II} respectivamente. Para un cierto valor de los parámetros de superficie donde las tensiones son iguales se obtiene la transición de mojado.

Los mismos autores [19] han estudiado el mojado en una esfera de radio R con un funcional de la densidad que involucra una energía libre para un sistema de esferas duras y un potencial fluido-pared de la forma $\Phi(r) \sim$

$-(R/r) \exp(R - r)$. Para radios finitos no se encuentra ningún tipo de transición de mojado, ni de primer orden ni de segundo; únicamente en el límite $R \rightarrow \infty$ existe una transición continua.

Con un funcional de la densidad similar y un potencial pared-fluido, tipo Yukawa se han analizado las transiciones de mojado en un sustrato esférico inmerso en una fase de vapor en bulto [60]. Aquí las transiciones son de primer orden y se reducen a transiciones entre una capa delgada y una gruesa determinadas por el parámetro ϵ_W del potencial externo. En este caso, el grosor de la capa de mojado tiene un comportamiento logarítmico en función del radio R .

Por otro lado, Gelfand y Lipowsky [22] estudian el mojado de una esfera por un fluido con la teoría de Landau, donde el funcional de la densidad en términos del parámetro de orden m es

$$\Omega [m(r)] = \frac{1}{R^2} \int_R^\infty \left(\frac{1}{c} f(m) + \frac{c}{2} \left[\frac{dm}{dr} \right]^2 \right) r^2 dr - h_1 m_1 - \frac{1}{2} g m_1^2, \quad (3.16)$$

con

$$f(m) = -\frac{1}{2} t m^2 + \frac{1}{4} m^4 + h m - f_0. \quad (3.17)$$

Usando las cantidades escaladas: $r_t = (2t)^{1/2} r/c$, $R = (2t)^{1/2} R/c$, $M = m/t^{1/2}$, $M_1 = m_1/t^{1/2}$, $H = h/t^{3/2}$, $G = g/t^{1/2}$, $H_1 = h_1/t$, $\Omega_t = \Omega/t^{3/2}$, $F = f/t^2$, la energía libre se escribe como,

$$\Omega_t [M(r_t)] = \frac{1}{2^{1/2}} \int_R^\infty \left(F(M) + \left[\frac{dM}{dr_t} \right]^2 \right) \left[\frac{r_t}{R} \right]^2 dr_t - H_1 M_1 - \frac{1}{2} G M_1^2, \quad (3.18)$$

con $F(M) = -\frac{1}{2} M^2 + \frac{1}{4} M^4 + H M + F_0$.

Para obtener soluciones analíticas se usa además un modelo de doble parábola por partes escrito en la forma,

$$F = \begin{cases} (M + 1)^2, & M < H/2, \\ (M - 1)^2 + 2H, & M > H/2. \end{cases} \quad (3.19)$$

Con el fin de obtener el comportamiento de fases, se minimiza el funcional de la densidad [Ec. (3.18)] y se encuentra la ecuación de Euler-Lagrange con

las condiciones en la frontera. A partir de esto, se obtiene un diagrama de fases global en el espacio $(H_1, G, 1/R_0)$ donde se observan transiciones de mojado de primer orden, transiciones de premojado y situaciones no físicas. El efecto de la curvatura $(1/R_0)$ se compara al efecto del campo de bulo en el premojado.

Upton, et al. [24], han usado también la teoría de Landau con $f(m) = m^4 - 2m^2m_b^2 + m_b^4$, donde $m_b^2 = T_c - T$. Con esta teoría se obtienen los diagramas de fase globales de las transiciones de mojado para $T < T_c$ y $T > T_c$, de forma numérica y analítica respectivamente. Se distinguen los casos de curvatura pequeña y grande, con la denominación de transiciones superficiales para el primer caso y de transiciones puntuales para el segundo. Los diagramas de fase se determinan en el plano $(G, R/\xi)$, donde $G = Rg/c$. Aquí la curva crítica separa regiones de una sola fase de regiones de dos fases. Para valores del parámetro G , donde $1 \leq G \leq G_0$, las transiciones de superficie determinadas por $R \gtrsim \xi$ y las transiciones puntuales definidas para $R \lesssim \xi$, son separadas por la región de una sola fase, encontrándose en un punto crítico doble para $G > G_0$. Cuando $T > T_c$ se obtienen resultados analíticos exactos y además se estudia el fenómeno de premojado. La capa de mojado crece conforme aumenta R en la forma $l = \xi \ln(R/\xi)$, para el caso de radios grandes, sin embargo para valores de R pequeños $l \propto \xi$.

3.4. Dos esferas inmersas en un fluido

Es posible generalizar el estudio de una esfera inmersa en un fluido y la transición de mojado a un sistema de dos esferas inmersas en fluidos simples o complejos. Ejemplos importantes donde puede ocurrir esta situación son dos coloides inmersos en cristales líquidos, en soluciones poliméricas ó en mezclas anfífilas y binarias. En estos sistemas además del mojado se involucran las interacciones entre las dos esferas y se puede determinar la fuerza entre las partículas. Estudios experimentales donde se mide esta interacción son un sistema de dos superficies de mica inmersas en soluciones micelares anfífilas, donde se calcula la fuerza como función de la separación entre éstas [38]. En otro caso, partículas coloidales de sílica se encuentran inmersas en un fluido homogéneo de dos componentes [61] y se observa un fenómeno de agregación reversible con la influencia del mojado

Estos sistemas se han estudiado con modelos teóricos donde se calculan las atracciones entre las dos esferas. Por ejemplo las interacciones de corto

alcance entre dos coloides en una monocapa de lípidos [62] y la fuerza de interacción entre dos partículas nanométricas en una solución polimérica [63]. Además se ha calculado la interacción entre partículas coloidales inmersas en una fase isotrópica de un cristal líquido nemático [36] y en un cristal líquido esméctico en una fase lamelar [37]. En el primer caso, la superficie de las partículas induce capas de mojado que intervienen en una interacción elástica.

Por otro lado se ha calculado el potencial efectivo entre partículas esféricas inmersas en una mezcla líquida binaria compuesta de partículas A ó B [21]. Si la mezcla se encuentra cerca de la transición fluido-fluido, las esferas son cubiertas con películas de mojado ya sea de la fase rica en A ó B . Para una determinada distancia crítica entre las esferas, las películas de mojado forman un puente. De esta forma se pueden construir los diagramas de fase de las transiciones puente-no puente [64] como las ilustradas en la Fig. 3.9. La discusión de los potenciales efectivos se hará en la siguiente sección.

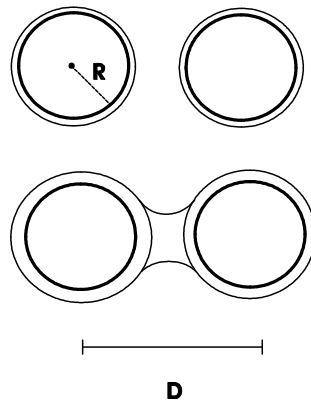


Figura 3.9: Capas de mojado formadas alrededor de un sistema de dos esferas de radio R inmersas en un fluido y separadas una distancia D . Para una configuración existen capas aisladas, en otra situación se forma un puente entre las dos partículas.

3.5. Hamiltoniano efectivo interfacial

Una forma clara de identificar las transiciones de mojado se relaciona con un hamiltoniano efectivo interfacial y con el potencial efectivo, cuyos

mínimos nos proporcionan el valor de la capa de mojado en equilibrio ([12], [65]).

El hamiltoniano efectivo o energía libre interfacial $\Omega(l)$ es obtenido en términos de la capa l de mojado (distancia de la intercara medida desde la pared). El cálculo de expresiones explícitas del hamiltoniano no ha sido fácil, sin embargo se han determinado formas para $\Omega(l)$, por ejemplo [12],

$$\Omega(l; T, \mu) = l\Delta\mu + \sigma_{LV} + \sigma_{LS} + \omega(l), \quad (3.20)$$

con $\omega(l) = a(T)e^{-w_f(T)l} + b(T)e^{-w_s(T)l} + O(e^{-2w_f(T)l}, e^{-2w_s(T)l})$, para el caso de interacciones de corto alcance y donde los coeficientes $w_{f,s}(T)$ están relacionados con los detalles del potencial intermolecular. Estrictamente podemos identificar a $\Omega(l; T, \mu)$ como el hamiltoniano efectivo y a $\omega(l)$ como el potencial efectivo interfacial.

Analizando el comportamiento de $\Omega(l)$ podemos identificar las transiciones de mojado. Si $l \rightarrow \infty$ corresponde al mínimo global de $\Omega(l)$, la pared es mojada y esto ocurre en la coexistencia cuando $\Delta\mu = 0$. En la Fig. 3.10 se observan las transiciones de mojado que ocurren para el valor mínimo de $\Omega(l = \infty) = \sigma_{LV} + \sigma_{LS} = \sigma_{VS}$. En (b) se observa la transición de primer orden donde existen dos mínimos globales $l_o^{(1)}$ y $l_o^{(2)} = \infty$. En el caso de la transición continua [(d)] el mínimo global crece hasta que la curvatura se desvanece para $l \rightarrow \infty$.

Otras formas para $\Omega(l)$ se han obtenido en términos de la adsorción Γ [65] en el lenguaje magnético, donde se minimiza la energía libre (3.7) con Γ constante en el espacio de perfiles continuos y diferenciables.

Cuando el sistema corresponde a una intercara curvada el cálculo de los potenciales efectivos implica otras consideraciones. Por ejemplo un cambio en el grosor de la capa de mojado es acompañado por un incremento o decremento del área de la intercara y esto conduce a términos adicionales en el potencial efectivo. Así, en el caso de un disco de radio R , la minimización del funcional de la densidad de Ginzburg-Landau con la restricción $m[r = l(\phi), \phi] = 0$, donde r especifica la posición de la intercara, conduce a un hamiltoniano efectivo de la forma [66], $\Omega[m_0] = 2\pi[R\sigma_{SL}(R) + l\sigma_{LV}(R, l) + R\omega(R, l)]$. Con este hamiltoniano se estudian las fluctuaciones de una intercara entre dos fases, donde una de éstas moja la superficie.

Bieker y Dietrich [20] estudiaron el mojado de una esfera de radio R por la fase líquida, calculando el grosor de las películas de mojado como función de la temperatura y el potencial químico y obteniendo los diagramas

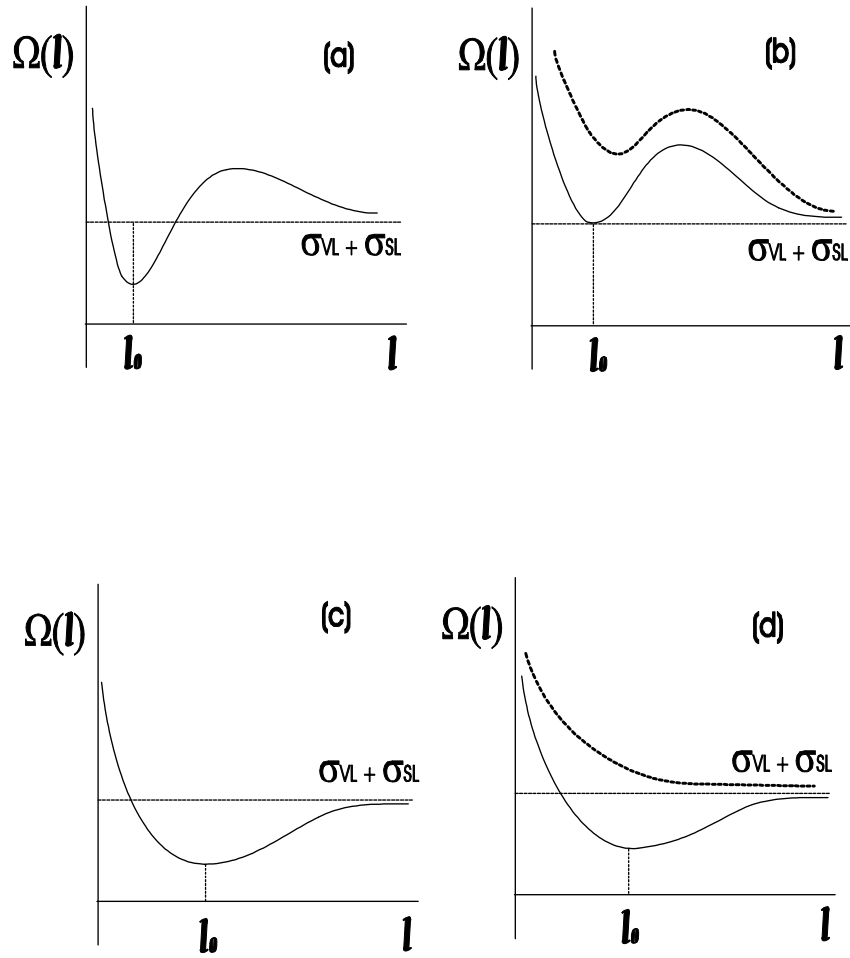


Figura 3.10: Potencial efectivo interfacial como función del grosor l de la capa de mojado correspondiente a un sistema plano. (a) y (b) se asocia al sistema bajo una transición de primer orden. (c) y (d) se refieren a la transición de mojado continua. Las curvas gruesas en (b) y (d) corresponden a $T > T_W$. l_0 es la capa de mojado en equilibrio donde $\sigma_{SV} = \sigma_{VL} + \sigma_{SL} = \Omega(l_0)$ para mojado completo.

de fase superficiales. Estos cálculos son realizados minimizando un hamiltoniano efectivo interfacial obtenido mediante la aproximación a funciones constantes por partes de los perfiles de la densidad, con un funcional de la densidad involucrando detalles microscópicos del sistema. El hamiltoniano efectivo normalizado con el área del sustrato resulta ser de la forma

$$\begin{aligned} \Omega(l)/A(R) = & \frac{R}{3} \left[\left(1 + \frac{l}{R} \right)^3 - 1 \right] V_L (\phi_L - \phi_V) \Delta\mu \\ & + \left(1 + \frac{l}{R} \right)^2 \sigma_{LV}(R+l) + \sigma_{SL}(R) + \omega(l), \end{aligned}$$

donde $V_L = 4\pi/3[(R+l)^3 - R^3]$ es el volumen ocupado por el líquido.

Usando esta misma aproximación se ha calculado la interacción efectiva [21], entre dos esferas inmersas en una fase de vapor de un fluido de un solo componente. Esto ha permitido definir las transiciones de superficie en este sistema. Si el solvente se encuentra en la cercanía de la transición de primer orden, las esferas son cubiertas con películas de mojado de la fase líquida. Además se calculan los diagramas de fase en términos de la temperatura y el potencial químico. Cálculos similares [64, 67] basados en hipótesis fenomenológicas han producido hamiltonianos efectivos con lo cual se pueden calcular transiciones de fase del tipo gruesa-delgada en una esfera, transiciones de puente-no puente y la condensación capilar (otro tipo de transición de superficie [57]) entre dos esferas.

Hemos visto que el cálculo de un hamiltoniano efectivo es útil para estudiar las transiciones de mojado en las intercaras con simetrías plana y curvada para fluidos simples. El estudio de los fluidos complejos y las transiciones de mojado en esferas, involucrando un hamiltoniano efectivo puede parecer inmediato al generalizar las aproximaciones en [20]. Esto es posible, con algunas diferencias. Por ejemplo, para el caso de una intercara plana y un sistema agua-aceite-anfifilo se ha obtenido un hamiltoniano efectivo que reproduce las transiciones de mojado [32]. Este cálculo se realiza siguiendo el formalismo de Fisher y Jin [68, 69], resultando en un hamiltoniano efectivo estándar pero con los coeficientes de rigidez y curvatura dependientes de la capa de mojado. Los resultados de estos cálculos serán discutidos en la siguiente sección.

Por otro lado se ha obtenido un hamiltoniano efectivo [70] para intercaras curvadas en sistemas agua-aceite-anfifilo donde se usa un funcional de la

densidad con términos de gradiente y laplaciano cuadrados y el modelo para f y g por partes (ver Cap. 1). Este hamiltoniano se obtiene al optimizar parcialmente el funcional de la densidad en el subespacio de los perfiles de la densidad con posición interfacial fija y adquiere en el límite de radios grandes, la forma del hamiltoniano de Helfrich. El potencial se calcula introduciendo un multiplicador de Lagrange ν para la restricción $\phi_R \equiv \phi(r = R)$ en la forma

$$\Omega[\phi(r; R)] = \Omega[\phi(r)] - \nu \int [\delta(r - R)\phi] r^2 dr,$$

donde $\Omega[\phi(r)]$ corresponde al funcional del Gran Potencial de la Ec. (2.5). La función $\Omega(R)$ puede ser minimizada para recuperar el Gran Potencial en equilibrio Ω_{eq} . Una aplicación de este hamiltoniano tiene que ver con la nucleación de micelas esféricas [70].

3.6. Interfases y superficies en sistemas anfífilicos

Para estudiar las interfases en fluidos anfífilicos y la interacción de dichos fluidos con paredes o superficies debemos tomar en consideración la complejidad de las fases que se forman y la situación no muy común de las tensiones interfaciales muy bajas. Estos factores influyen en el mojado y en otros fenómenos superficiales (o interfaciales). Por ejemplo, a pesar de que las tensiones interfaciales de las intercaras agua-microemulsión y microemulsión-aceite son muy bajas, el mojado de la intercara aceite-agua por la fase de microemulsión no ocurre para el caso de microemulsiones formadas por anfífilos de cadena larga.

En cambio, la fase de microemulsión siempre moja la intercara agua-aceite para microemulsiones compuestas por anfífilos de cadena corta. Esta transición fue predicha por Gompper y Schick [71] y ocurre cuando decrece la estructura de la microemulsión, lo cual ha sido reportado experimentalmente [72].

Por otro lado, las microemulsiones de cadena larga pueden mojar la intercara agua-aceite cuando la mezcla se acerca a un punto crítico [73]. Una característica de dicha transición es el comportamiento no monótono del ángulo de contacto, ya que primero se incrementa y luego tiende a cero [74].

Este comportamiento es una consecuencia directa de la estructura de la microemulsión [71], de tal forma que en la línea de desorden (Fig 2.11), donde el fluido pierde dicha estructura, ocurre una transición de mojado crítica. Gompper y Hennes [55] han estudiado el mismo sistema en la cercanía del punto crítico de Lifshitz, encontrando una gran variedad de fenómenos interfaciales como las transiciones por capas y las ya comunes transiciones de mojado de primer orden.

Mediante un modelo discreto [modelo CHS (Ciach-Høye-Stell)] y un funcional de Ginzburg-Landau con un parámetro de orden lamelar, Tasinkevych y Ciach [75] estudian las mezclas aceite-agua y anfifilo y su interacción con una pared. Ellos han encontrado transiciones de orden-desorden, inducidas por la superficie en la cercanía de la coexistencia de la microemulsión con la fase lamelar. Este tipo de fenómenos superficiales se han observado en experimentos de reflectometría de neutrones [26, 27] donde se manifiestan efectos de ordenamiento con una superficie hidrofóbica o hidrofílica y las lamelas se orientan paralelas a la superficie en el caso de una mezcla anfifílica confinada. En uno de los experimentos, se determina la estructura de la microemulsión [27] cercana a la intercara sólido (silica)-líquido, donde la variación de la curvatura espontánea de las monocapas influye fuertemente.

Cuando las mezclas anfifílicas son confinadas mediante dos paredes ocurren otra clase de fenómenos de superficie como la condensación capilar [57]. La cantidad relevante para estudiar el confinamiento de estos fluidos es la fuerza aplicada para mantener las paredes separadas una cierta distancia. Para fluidos simples, esta fuerza es oscilatoria hasta un cierto valor de la distancia y este comportamiento se debe a los efectos de empaquetamiento.

En fluidos confinados, los efectos de tamaño finito se hacen evidentes en sistemas pequeños (~ 10 diámetros moleculares). Sin embargo para el caso de fluidos complejos los efectos son importantes cuando la distancia entre paredes es del orden de 100 a 1000 *nm*. Estos efectos ocurren cuando la distancia entre paredes es comparable a las longitudes características del fluido que en el caso de las microemulsiones, corresponde a la longitud de onda λ , la cual se relaciona con el tamaño de los dominios de agua y aceite y con la longitud de correlación ξ de estos dominios. Existen varios experimentos de fases lamelares confinadas donde se ha observado una alineación de las lamelas con la superficie (ver referencias en [75]). Aquí se ha obtenido la fuerza en función de la distancia la cual oscila con un periodo relacionado al periodo de las lamelas en bulto. Además, el confinamiento induce la transición de la fase de esponja o microemulsión a la fase lamelar.

Por otro lado, el fenómeno de confinamiento se ha estudiado para una mezcla de agua-aceite y anfifilo confinada entre paredes hidrofílicas [28]. La mezcla se encuentra en la cercanía a la coexistencia entre las fases lamelares y las fases de agua y aceite. La energía y la fuerza como función de la distancia, se relacionan con la estructura del fluido siendo relevante la respuesta elástica del fluido a la compresión o descompresión de las capas en las fases lamelares.

En similitud con los estudios anteriores, se han calculado propiedades de las mezclas agua-aceite-anfifilo confinadas entre dos paredes paralelas, usando funcionales de la densidad tipo Ginzburg-Landau. Al respecto, Schmid y Schick [30] han encontrado transiciones de primer orden en bulto, entre una fase intermedia y una fase lamelar para una microemulsión confinada. Una característica de dichas transiciones es la discontinuidad en la fuerza entre paredes. Para el caso de anfifilos de cadena corta, existe un número menor de transiciones y éstas ocurren a distancias pequeñas entre las paredes. Además existe una transición de fase superficial donde las fases de aceite o agua tienen preferencia por la pared. Esta transición es debida a la estructura del anfifilo y no a las fuerzas de atracción que ejercen las paredes.

En otro contexto, Holyst y Oswald [76] han estudiado el sistema de una fase lamelar confinada con simulaciones de Monte Carlo. Ellos encuentran cambios en la estructura de las fases comparada con el sistema en bulto. Conforme cambia la distancia entre paredes observan la formación de capas de anfifilo para el caso de paredes altamente hidrofílicas donde existen grandes fluctuaciones topológicas. Estas fluctuaciones aparecen también para paredes débilmente hidrofílicas donde se forma una fase lamelar perpendicular a las paredes. Para el caso de una pared hidrofóbica y una pared hidrofílica observan una deformación de las capas en la parte media del sistema.

Las fluctuaciones en el sistema anterior fueron estudiadas por Gompper y Kraus [77, 78]. En el caso de fluctuaciones pequeñas resulta que debido a la variación de la tensión interfacial con la distancia entre las paredes, también ésta cambia en función de la distancia entre las interfases. Cuando las interfases son separadas, la tensión interfacial llega a ser negativa siendo una señal de que el sistema quiere incrementar su área interfacial, de otro modo la tensión llega a ser positiva cuando la distancia entre las paredes es pequeña.

3.6.1. Teorías de Ginzburg-Landau y transiciones de mojado

Consideremos el mojado interfacial de la intercara plana aceite-agua por la fase de microemulsión. Usaremos el funcional de la densidad de la teoría de Ginzburg-Landau [Ec. 2.5)] y la ecuación de Euler-Lagrange [Ec (2.8)] con simetría planar, la cual es el resultado de la primera variación del funcional. La forma de $f(\phi)$ corresponde al modelo de triple parábola por partes y $g(\phi)$ a una forma constante por partes [Ecs. (2.6) y (2.7)]. Los perfiles de la densidad en equilibrio son aquellos que satisfacen la Ec. (2.8) y son de la forma dada en la Ec. (2.12).

Para calcular la transición de mojado construimos el potencial efectivo $\Omega(l)$, sustituyendo en la Ec. (2.5) el perfil de la densidad correspondiente a la Ec. (2.12), con los coeficientes $A_i(l)$, $B_i(l)$ y $C_i(l)$ en términos de l (con $z_1 = -z_2 = -l/2$). De esta forma obtenemos la energía libre por unidad de área de la intercara aceite-agua $\sigma_{ow}(l)$. Para obtener el cálculo completo de $\Omega(l)$ restamos el valor de la tensión interfacial de las intercaras aceite-microemulsión σ_{om} y microemulsión-agua σ_{mw} ,

$$\Omega(l) = \sigma_{ow}(l) - \sigma_{om} - \sigma_{mw}. \quad (3.21)$$

Los valores de σ_{om} y σ_{mw} se obtienen sustituyendo los perfiles de las intercaras aceite-microemulsión y microemulsión-agua en la Ec. (2.5). Estos perfiles son de la forma dada en la Ec. (2.9).

El potencial $\Omega(l)$ de la Ec. (3.21) representa la interacción efectiva entre una intercara aceite-microemulsión y microemulsión-agua a una distancia l . El mínimo $\Omega(l_{eq})$ por unidad de área corresponde a la tensión interfacial σ_{ow} . Si el mínimo global ocurre para $l \rightarrow \infty$, una capa de grosor macroscópico de la fase intermedia, se forma entre las fases ricas en agua y aceite. Si el mínimo ocurre para un valor finito de l la intercara no es mojada por la fase intermedia. Esta interacción efectiva se muestra en la Fig. 3.11 y nos permite identificar las transiciones de mojado de primer orden para el sistema anfifílico. En dichas transiciones coexisten dos capas, una de grosor finito microscópica y una de grosor infinito macroscópica.

Cuando tratamos el caso de una transición de mojado superficial, estamos considerando la mezclas agua-aceite-anfifilo en presencia de una pared. Para esta situación, una de las fases moja la intercara pared-fase rica en aceite ó agua. Este tipo de transiciones han sido estudiadas por Gompper

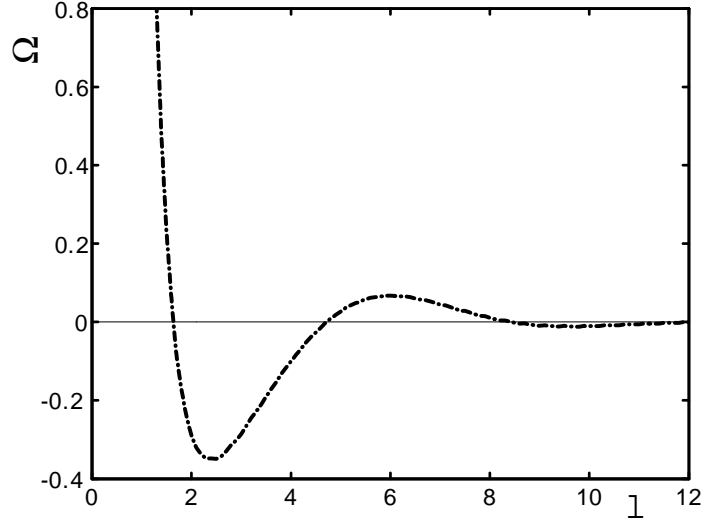


Figura 3.11: Potencial efectivo interfacial entre una intercara aceite-microemulsión y una intercara microemulsión-agua separadas por una distancia l . La fase microscópica es la estable. Los parámetros del modelo son los mismos de la Fig. 2.10.

y Zschocke [31] con un modelo de Ginzburg-Landau donde la fase lamelar moja la intercara pared-fase rica en aceite. Para estudiar el comportamiento de las mezclas se considera el funcional de la energía libre en la forma

$$\Omega[\phi] = \Omega_b[\phi] + \Omega_s[\phi], \quad (3.22)$$

donde $\Omega_b[\phi]$ está dada por la Ec. (2.5) y $\Omega_s[\phi]$ es

$$\Omega_s[\phi] = \int d^2\mathbf{r} [\mu_s \phi_s + \omega_s \phi_s^2 + g_s(\phi) (\nabla \phi)^2]. \quad (3.23)$$

La preferencia de la pared por alguna de las fases es determinada por el potencial μ_s . Los parámetros ω_s y g_s tienen que ver con la diferencia de las interacciones de las partículas en el bulto y la pared, y con el potencial químico del anfifilo, respectivamente.

La ecuación de Euler-Lagrange es obtenida con la primera variación de $\Omega[\phi]$,

$$\frac{df}{d\phi} - \mu - 2g\nabla^2\phi - \frac{dg}{d\phi}(\nabla\phi)^2 + 2c\nabla^4\phi = 0 \quad (3.24)$$

y en la superficie se deben satisfacer las ecuaciones,

$$\mu_s + 2\omega_s\phi_s + \frac{dg_s}{d\phi}(\nabla\phi)^2 + [2g(\phi)\nabla\phi - 2c\nabla(\nabla^2\phi)]\cdot\mathbf{n} = 0, \quad (3.25)$$

$$g_s\nabla\phi\cdot\mathbf{n} + c\nabla^2\phi = 0. \quad (3.26)$$

Donde \mathbf{n} es un vector normal unitario a la superficie.

Una transición de mojado de primer orden, ocurre cuando la fase lamelar moja la intercara pared-fase rica en aceite. Esta transición se obtiene calculando la energía libre como función del número de capas de la fase rica en aceite, para distintos valores de g_s con ω_s fijo. Aquí se considera el sistema con simetría aceite-agua ($\phi_o = -\phi_w$) y se usa el modelo parabólico por partes para $f(\phi)$ y la función $g(\phi)$ constante por partes [Ecs. (2.6) y (2.7)]. El perfil del parámetro de orden tiene la forma $\phi(z) = \phi_i(z - l_i)$ donde z se determina con el grosor l_i de las capas de las lamelas, es decir en el intervalo $[l_i, l_{i+1}]$, siendo $l_0 = 0 < l_1 < \dots < l_{p+1}$, con $i = 0, 1, \dots, p$. Para $p = 1$, el perfil corresponde a la intercara pared-fase rica en agua.

Por otro lado, Clarysse y Boulter [32] han usado el mismo funcional de la Ec. (3.22), para estudiar el mojado en superficies planas por mezclas agua-aceite-anfifilo, usando las mismas formas para $f(\phi)$ y $g(\phi)$ de las Ecs. (2.6) y (2.7) y con simetría aceite-agua. La fase intermedia (o de microemulsión) es impuesta como condición de frontera en el bulto y la fase positiva (fase rica en aceite) es favorecida por la pared.

Para obtener las transiciones de mojado se construye un hamiltoniano efectivo con las constricciones $\phi(z = l) = 0$ y $\phi(z = l - L) = \phi_1$. Aquí, L es una nueva longitud, la cual depende de l (el grosor de la capa de mojado) y ϕ_1 es el valor donde se cortan las parábolas. Para $z = l$ y $z = l - L$, se satisface la continuidad del perfil y de sus dos primeras derivadas. La longitud L es encontrada mediante un valor óptimo $L = L^*$ determinado a través del análisis del comportamiento del potencial efectivo $\Omega(l, L)$, el cual presenta discontinuidades en las primeras derivadas. Determinando los mínimos del potencial se obtienen transiciones de mojado de primer orden, donde una fase positiva moja la intercara pared-fase negativa (fase rica en agua).

Para ciertos valores de los parámetros de pared, las transiciones son precedidas por transiciones del tipo delgada-gruesa [79]. Además existen transiciones de segundo orden donde la capa de mojado crece a infinito de manera continua. Los diagramas de fases de superficie se construyen en el plano (ω_s, μ_s) . Estos diagramas contienen puntos triples (*TP*) donde coexisten una capa delgada, una gruesa y una capa de mojado macroscópica, además de puntos críticos superficiales (*SCP*) y tricríticos (*TCP*).

En esta parte analizaremos los cálculos anteriores y reproduciremos las transiciones de mojado de primer orden y continuas en el plano. Para esto calculamos las transiciones de mojado con dos perfiles de la densidad, los cuales son soluciones de la ecuación de Euler-Lagrange cuando la capa de mojado l es igual al valor de equilibrio l_{eq} .

Un perfil satisface las condiciones $\phi(z_1) = \phi_1$ y $\phi(l) = 0$ y es de la forma

$$\phi(z; l) = \begin{cases} A_1(l)e^{k_{o1}(z-l)} + A_2(l)e^{-k_{o1}(z-l)} \\ + A_3(l)e^{k_{o2}(z-l)} + A_4(l)e^{-k_{o2}(z-l)} + \phi_{bo}, & 0 < z < z_1, \\ B_1(l)e^{k_{a1}(z-l)} + B_2(l)e^{-k_{a1}(z-l)} \\ + B_3(l)e^{k_{a2}(z-l)} + B_4(l)e^{-k_{a2}(z-l)}, & z_1 < z < l, \\ B_5(l)e^{-k_{a1}(z-l)} + B_6(l)e^{-k_{a2}(z-l)}, & z > l. \end{cases} \quad (3.27)$$

Donde ϕ_{bo} es el valor de la densidad en bulto de la fase rica en aceite. En la Fig. 3.12 se muestra el perfil de equilibrio correspondiente a la Ec. (3.27). Este perfil satisface dos condiciones de cruce en las densidades $\phi_1(z_1) = 2/3$ y $\phi_0(l) = 0$ y las condiciones en la superficie,

$$\mu_s + 2\omega_s\phi_s - 2g(\phi) \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z=0} + 2c \left. \frac{d^3\phi}{dz^3} \right|_{z=0} = 0, \quad (3.28)$$

$$c \left. \frac{d^2\phi}{dz^2} \right|_{z=0} - g_s \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (3.29)$$

además de la Ec. de discontinuidad en la tercera derivada [Ec. (2.14)].

El otro perfil se encuentra en la parábola intermedia y se escribe como

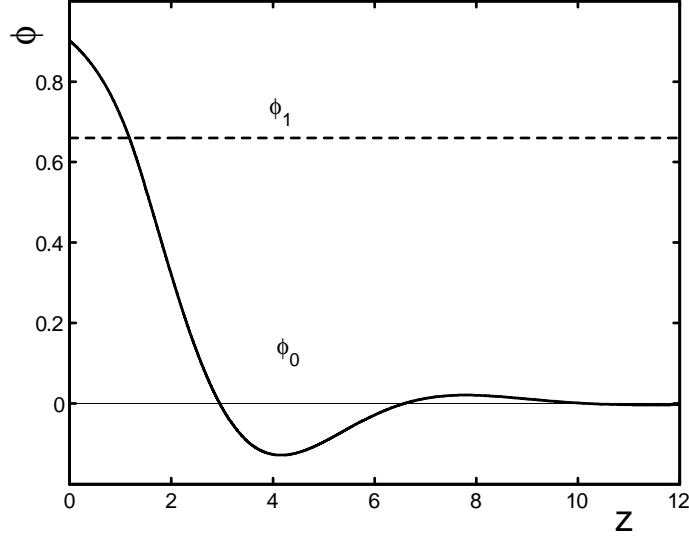


Figura 3.12: Perfil de equilibrio [Ec. (3.27)] con los valores $\omega_s = 0.70$, $\mu_s = -2.0$, $z_1 = 1.1524$ y $l = l_{eq}$.

$$\phi(z; l) = \begin{cases} B_1(l)e^{k_{a1}(z-l)} + B_2(l)e^{-k_{a1}(z-l)}, \\ +B_3(l)e^{k_{a2}(z-l)} + B_4(l)e^{-k_{a2}(z-l)}, & 0 < z < l, \\ B_5(l)e^{-k_{a1}(z-l)} + B_6(l)e^{-k_{a2}(z-l)}, & l < z. \end{cases} \quad (3.30)$$

Donde $k_{o,a}$ son las amplitudes de las fases rica en aceite y microemulsión respectivamente y satisfacen las Ecs. (2.10) y (2.11). La fase positiva o fase rica en aceite es preferida por la pared ya que $\mu_s < 0$. Los coeficientes A_i y B_i son determinados con la condición de continuidad del perfil y de sus dos primeras derivadas en $z = z_1$ y $z = l$.

Con los perfiles de las Ecs. (3.27) y (3.30) construimos un potencial efectivo $\Omega(l)$ mediante la expresión,

$$\Omega[l] = \int_0^\infty \left\{ f(\phi) + \frac{1}{2}A(\phi) \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{4}B(\phi) \left(\frac{d^2\phi}{dz^2} \right)^2 \right\} dz - \sigma_{om} - \sigma_{so}, \quad (3.31)$$

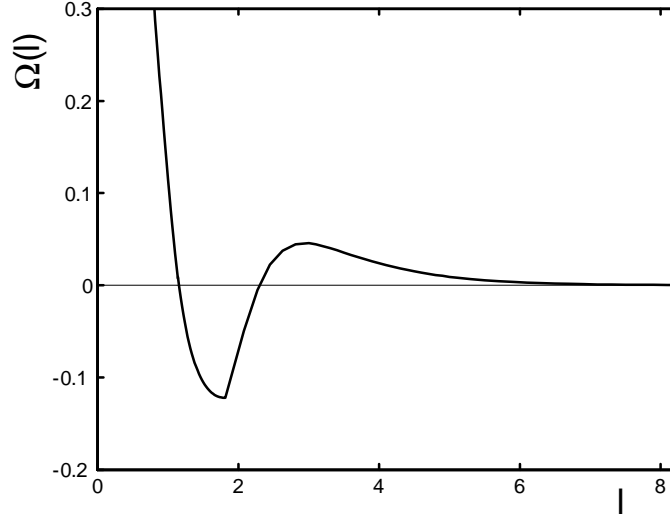


Figura 3.13: Potencial efectivo interfacial asociado a una transición de primer orden de mojado $\mu_s = -2.0$. La transición ocurre cuando los dos mínimos se encuentran a la misma altura. Aquí la capa microscópica es la estable.

donde σ_{om} y σ_{so} son los valores de las tensiones interfaciales en equilibrio de las intercaras aceite-microemulsión y pared-fase rica en aceite. La energía de la intercara pared-fase rica en aceite, σ_{so} se calcula sustituyendo en la Ec. (3.22) el perfil de la densidad,

$$\phi(z) = A_1 e^{-k_{o1}z} + A_2 e^{-k_{o2}z} + \phi_{bo}, \quad (3.32)$$

el cual satisface las condiciones en la superficie (3.28) y (3.29). La energía de la intercara aceite-microemulsión σ_{om} se calcula sustituyendo el perfil

$$\phi(z) = \begin{cases} A_1 e^{-k_{a1}z} + A_2 e^{-k_{a2}z}, & z > 0, \\ B_1 e^{k_{o1}z} + B_2 e^{k_{o2}z} + \phi_{bo}, & z < 0, \end{cases} \quad (3.33)$$

en la energía de bulto $\Omega_b[\phi]$ [Ec. (2.5)]. El perfil de la Ec. (3.33) satisface las condiciones de continuidad en sus dos primeras derivadas de forma análoga a las condiciones del perfil de la Ec. (2.9).

El potencial efectivo $\Omega[l]$ queda determinado mediante tres contribuciones. Una de éstas se define al sustituir en la Ec. (3.31), el perfil completo

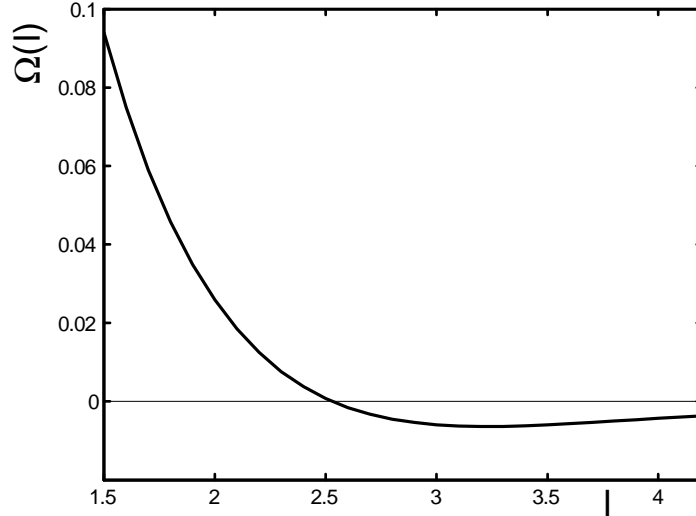


Figura 3.14: Potencial efectivo interfacial calculado con los valores $\omega_s = 5.1$ y $\mu_s = -10.0$. Conforme $\omega_s \rightarrow 5.0$, la capa de mojado crece a infinito y ocurre una transición de mojado de segundo orden.

(3.27) determinando el valor de corte en z_1 y dejando como parámetro libre el valor de l donde se satisface la restricción $\phi(l) = 0$. La otra contribución se debe al mismo perfil de la Ec. (3.27), donde el valor de corte es $z = z_1 \simeq 0$. Esto corresponde a un mínimo local ya que no satisface la condición de corte [Ec. (2.14)]. Esta situación derivada de las características del modelo por partes para $f(\phi)$ y $g(\phi)$, será discutida en detalle mas adelante. La tercera contribución proviene de sustituir el perfil de la Ec. (3.30) y corresponde a los valores de $\Omega[l]$ para $l < l_1$ donde l_1 es el valor de la capa microscópica, es decir el primer mínimo del potencial.

El potencial efectivo tiene la forma de la Fig. 3.13, el cual reproduce los mínimos que determinan la transición de mojado, entre una capa microscópica (l_1) y una capa macroscópica ($l_\infty = l \rightarrow \infty$). Los perfiles de equilibrio, que corresponden a los mínimos de $\Omega[l]$ cumplen la condición de discontinuidad en la tercera derivada [Ec. (2.14)].

El cálculo de la transición de mojado presenta ciertas características particulares, ya que podemos escoger el grosor de la capa de mojado en $z_1 = l$, requiriendo una sola restricción en $\phi(z_1 = l) = \phi_1$. Sin embargo, no podemos

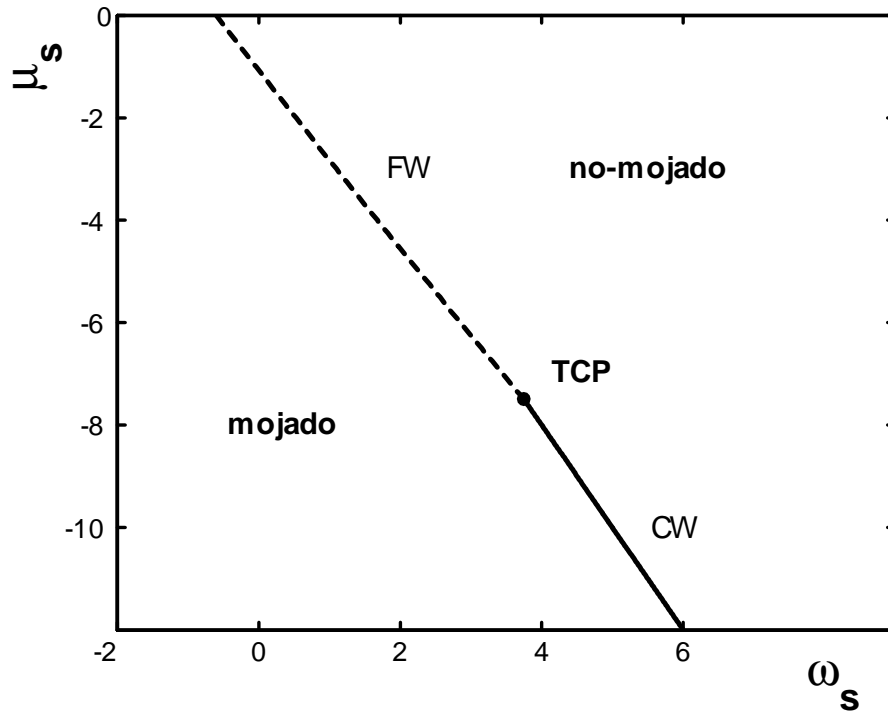


Figura 3.15: Diagrama de fases de superficie calculado con el modelo *TPM* [Ecs. (2.6) y (2.7)]. Existen transiciones de mojado de primer orden (*FW*) representadas con una curva discontinua. Las transiciones de mojado de segundo orden corresponden a la curva continua (*CW*). El punto tricrítico (*TCP*) es aquel donde se unen las transiciones de segundo y de primer orden.

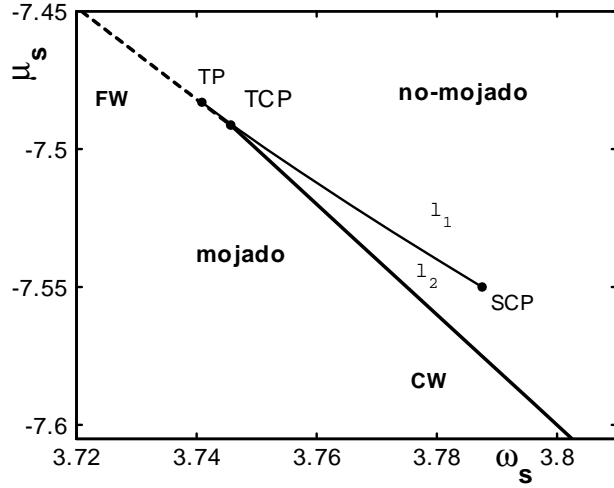


Figura 3.16: Detalle del diagrama de fases de mojado de la Fig. 3.15 donde se muestra la transición delgada-gruesa ($l_1 - l_2$) que termina en un punto crítico (SCP). En el punto triple TP coexiste una fase delgada, una gruesa y una capa de mojado.

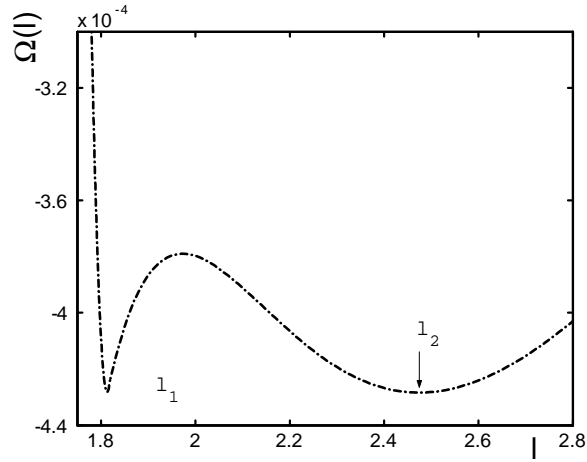


Figura 3.17: Potencial efectivo interfacial en el caso de una transición delgada-gruesa ($l_1 - l_2$). $\mu_s = -7.5$, $\omega_s = 3.7516$.

obtener perfiles para valores $\phi(z_1 = 0; l) < \phi_1$. Es decir, el potencial efectivo tiene un mínimo para $l = 0$, donde $\Omega[l]$ todavía disminuye su valor. A pesar de esto con la condición de corte $\phi(z_1 = l) = \phi_1$ podemos realizar los cálculos y encontrar las mismas transiciones de mojado.

Las transiciones de mojado continuas las obtuvimos cuando sustituimos el perfil completo de la Ec. (3.27) en el funcional de la densidad obteniendo la tensión superficial. Si variamos ω_s a μ_s constante la capa crece a infinito $l \rightarrow \infty$. Es decir el mínimo va creciendo a infinito conforme ω_s decrece (Fig. 3.14).

Otra de las transiciones de fase superficial que reproducimos es la transición delgada-gruesa (l_1 - l_2) que podemos identificar en el potencial efectivo de la Fig. 3.17. Ésta es una transición de primer orden donde un perfil de capa gruesa (l_2) coexiste con un perfil de capa delgada (l_1) con el mismo valor de la energía libre. Esta transición termina en un punto crítico superficial donde las fases se convierten en una sola fase.

El diagrama de fases que reproduce las transiciones de mojado en un plano en sistemas agua-aceite-anfífilo es calculado en la Fig. 3.15. El diagrama superficial se representa en el plano (ω_s, μ_s) donde se observan las curvas de las transiciones de mojado de primer orden (FW) y continuas (CW). En el punto tricrítico (TCP) cambia el orden de la transición. Las transiciones de mojado de segundo orden son favorecidas a valores de $|\mu_s|$ grandes.

En las transiciones de primer orden las fases de mojado y no mojado definen regiones de metaestabilidad que limitan las regiones de estabilidad e inestabilidad, las cuales dependen de los parámetros de pared. En la Fig. 3.16 se observa en detalle una sección del diagrama de fases de la Fig. 3.15. Para una región pequeña de valores de los parámetros ω_s y μ_s , cercana al punto tricrítico se localiza la curva de la transición delgada-gruesa (l_1 y l_2) con un punto crítico de superficie (SCP), donde las fases se convierten en una sola fase. Esta transición es producto de las fluctuaciones del potencial interfacial $\Omega(l)$ cuyo valor es del orden de 1×10^{-4} (Fig. 3.17). Las transiciones de primer orden de mojado y la transición delgada-gruesa se intersectan en un punto triple (TP) donde coexisten con el mismo valor de la energía libre una fase de mojado con dos fases de capas delgada y gruesa.

Capítulo 4

Superficies Esféricas y Mojado

4.1. Modelo

En esta sección describiremos el modelo de Ginzburg-Landau el cual introduce el funcional de la densidad del Gran Potencial con laplaciano y gradiente cuadrados, mediante una forma para $f(\phi)$ y $A(\phi)$ definida con tres parábolas y constantes por partes respectivamente. Como hemos visto el uso de este modelo nos permitirá encontrar soluciones analíticas de la Ec. de Euler-Lagrange.

Consideremos entonces una esfera sólida de radio R inmersa en un sistema agua-aceite-anfifilo. Para estudiar este fluido usaremos el funcional de la densidad dada en la Ec. (2.5) con el parámetro de orden $\phi = \phi(r)$.

El funcional de la densidad por unidad de área es escrito como,

$$\Omega[\phi] = \Omega_b[\phi] + \Omega_s[\phi_s] \quad (4.1)$$

donde,

$$\Omega_b[\phi] = \frac{1}{R^2} \int_R^\infty r^2 dr \left\{ f(\phi) + \frac{1}{2} A(\phi) \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 - \frac{1}{4} B(\phi) \left(\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} \right)^2 - \mu\phi \right\} \quad (4.2)$$

y

$$\Omega_s[\phi_s] = \mu_s \phi_s + \omega_s \phi_s^2 + g_s \left(\frac{d\phi_s}{dr} \right)^2. \quad (4.3)$$

La energía Ω_s es el potencial de superficie y está definido por el parámetro de orden evaluado en el radio de la esfera. Este potencial depende de varios parámetros como μ_s , el cual corresponde al potencial de pared y mide la afinidad que tiene la superficie por uno de los dos solventes (agua ó aceite). El parámetro ω_s mide la diferencia entre las interacciones en la superficie y las interacciones en el bulto y g_s está relacionado con un potencial químico local del anfifilo en la pared.

La función $\phi(r)$ es el parámetro de orden y representa la diferencia local en concentración de los dos solventes y μ es la diferencia en potencial químico entre estos solventes. Las cantidades $A(\phi)$, $B(\phi)$ y μ han sido descritas en la Sec. 2.5.1.

La función $f(\phi)$ es la densidad de energía libre del sistema uniforme. Para estudiar el sistema, usamos el modelo parabólico por partes (TPM) para la densidad de energía libre $f(\phi)$ [Ec. (2.6)] escrita como:

$$f = \begin{cases} \lambda_w(\phi - \phi_{bw})^2, & \phi < \phi_2, \\ \lambda_a\phi^2 + f_0, & \phi_2 < \phi < \phi_1, \\ \lambda_o(\phi - \phi_{bo})^2, & \phi_1 < \phi. \end{cases} \quad (4.4)$$

Las cantidades ϕ_{bw} y ϕ_{bo} son los valores en bulto de las fases de agua y aceite en equilibrio para $\mu = 0$. La altura del mínimo central en $\phi = 0$, es controlada por el parámetro f_0 . Si decrece el valor de este parámetro involucra agregar anfifilo a la mezcla. Es decir, cuando $f_0 = 0$, el mínimo en $\phi = 0$, corresponde a una solución en equilibrio de dos solventes y una fase rica en anfifilo.

La cantidad $A(\phi)$ tiene la forma constante por partes:

$$A = \begin{cases} A_w > 0, & \phi < \phi_2, \\ A_a < 0, & \phi_2 < \phi < \phi_1, \\ A_o > 0, & \phi_1 < \phi. \end{cases} \quad (4.5)$$

Consideraremos a B como una constante independiente de ϕ y además $B < 0$, con el fin de garantizar la estabilidad del sistema.

En la Fig. 4.1 calculamos las funciones f y A del modelo por partes. En $f(\phi)$ el mínimo para $\phi = 0$, corresponde a una fase rica en anfifilo la cual es metaestable de acuerdo al diagrama de la Fig. 2.11, donde $g_a = A_a/2$

y $f_0 = 1.48$ y corresponde a micelas metaestables, uno de los casos que estudiaremos en este capítulo.

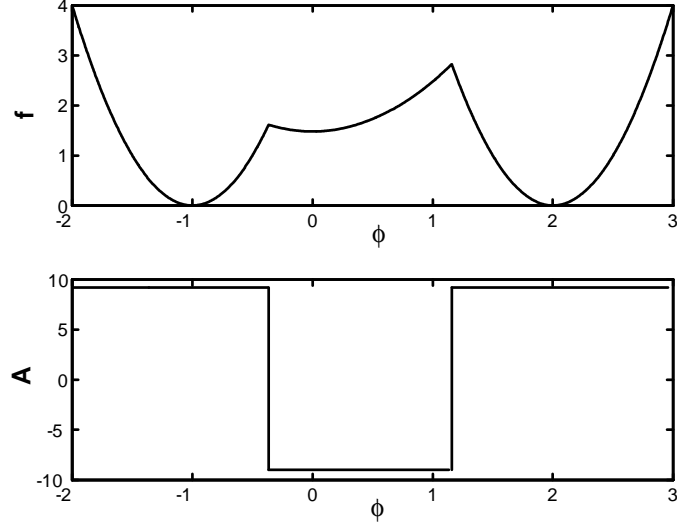


Figura 4.1: Las funciones $f(\phi)$ y $A(\phi)$ con los valores $\phi_{bw} = -1.0$, $f_0 = 1.48$, $\phi_{bo} = 2.0$, $\lambda_o = \lambda_w = 4.0$, $\lambda_a = 1.0$, $A_o = A_w = 9.2$, $A_a = -9.0$, $B = -4.0$. La fase rica en anfifilo es metaestable.

La ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional de la Ec. (4.2) es

$$0 = \frac{df}{d\phi} - \mu + \frac{1}{2} \frac{dA}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 - \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(Ar^2 \frac{d\phi}{dr} \right) - \frac{B}{2r^2} \frac{d^2}{dr^2} \left[r^2 \left(\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} \right) \right] + \frac{B}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r \left(\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} \right) \right] \quad (4.6)$$

con

$$\frac{df}{d\phi} = \begin{cases} 2\lambda_w(\phi - \phi_{bw}), & \phi < \phi_2, \\ 2\lambda_a\phi, & \phi_2 < \phi < \phi_1, \\ 2\lambda_o(\phi - \phi_{bo}), & \phi_1 < \phi \end{cases}$$

y

$$\frac{dA}{d\phi} = (A_a - A_w)\delta(\phi - \phi_2) + (A_o - A_a)\delta(\phi - \phi_1).$$

Ya que f es un modelo parabólico por partes constante, la ecuación diferencial es lineal por partes y la solución de la parte homogénea es de la forma

$$\phi(r) = \sum_i C_{\alpha i} \frac{1}{r} \exp(k_{\alpha i} r), \quad (4.7)$$

donde $\alpha = w, a, o$, indica, la fase rica en agua, la fase rica en anfífilo (microemulsión) y la fase rica en aceite, respectivamente. Las constantes de decaimiento $k_{\alpha i}$, son las raíces de la ecuación característica

$$Bk_{\alpha i}^4 + 2A_{\alpha}k_{\alpha i}^2 - 4\lambda_{\alpha} = 0. \quad (4.8)$$

Las constantes $k_{\alpha i}$ son reales cuando $A_{\alpha} > (-4\lambda_{\alpha}B)^{1/2}$ y cuando $A_{\alpha} < A_{\alpha 0}$, son complejas. Las funciones $\phi(r)$ que son solución de la Ec. (4.6), son continuas con primera y segunda derivada continuas. Los coeficientes $C_{\alpha i}$ de la solución [Ec. (4.7)] son obtenidos con las condiciones en la frontera apropiadas en los radios de corte R_1 y R_2 , donde $\phi(R_1) = \phi_1$ y $\phi(R_2) = \phi_2$, además la primera y segunda derivada son continuas en R_1 y R_2 . La tercera derivada es discontinua con las condiciones,

$$B \left(\left. \frac{d^3\phi_a}{dr^3} \right|_{R_1} - \left. \frac{d^3\phi_o}{dr^3} \right|_{R_1} \right) + (A_a - A_o) \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{R_1} = 0, \quad (4.9)$$

$$B \left(\left. \frac{d^3\phi_w}{dr^3} \right|_{R_2} - \left. \frac{d^3\phi_a}{dr^3} \right|_{R_2} \right) + (A_w - A_a) \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{R_2} = 0. \quad (4.10)$$

En la superficie se satisfacen las condiciones,

$$\mu_s + 2\omega_s\phi(R) + \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R \left\{ \frac{B}{R^2} - A(\phi(R)) \right\} - \left. \frac{B}{2} \frac{d^3\phi}{dr^3} \right|_R - \left. \frac{B}{R} \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_R = 0, \quad (4.11)$$

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R \left\{ 2g_s + \frac{B}{R} \right\} + \left. \frac{B}{2} \frac{d^2\phi}{dr^2} \right|_R = 0. \quad (4.12)$$

Las soluciones de la Ec. (4.6) con las condiciones en la superficie (4.11), (4.12) y con las condiciones en los radios de corte R_1 y R_2 (4.9), (4.10) y de continuidad, corresponden a los estados estacionarios del funcional (4.6). Si sustituimos estos perfiles ϕ en $\Omega[\phi]$, el valor mínimo corresponde al perfil de la densidad en equilibrio ϕ_{eq} y esta cantidad es el gran potencial de equilibrio Ω_{eq} .

Los perfiles de la densidad que obtenemos como soluciones del modelo pueden ser de distintas clases, uno corresponde al perfil de la intercara pared-fase rica en agua, donde la fase rica en aceite se encuentra en contacto con la pared y $\phi(r \rightarrow R_c) = \phi_{bw}$, es el valor de bulto correspondiente a la fase rica en agua. El segundo se asocia a esta misma intercara pero con la fase rica en anfífilo en contacto con la superficie y otro corresponde a la fase rica en agua cercana a la pared.

Además, podemos encontrar soluciones donde se impone como condición en el bulto a la fase rica en anfífilo, esto significa que $\phi(r \rightarrow R_c) = 0$, con lo cual describimos una intercara pared-microemulsión.

La competencia en energía entre los distintos perfiles nos conduce a obtener las transiciones de casi-mojado cuando dos de estos perfiles tienen la misma energía libre. La coexistencia de fases entre estos perfiles implica que una capa de mojado de grosor $l = R_{1,2} - R$ coexista con otra de un grosor distinto.

Entonces como primer problema vamos a estudiar la intercara pared-microemulsión cuando la fase rica en anfífilo es estable. Como segundo caso, describiremos la intercara pared-fase rica en agua cuando existen objetos micelares metaestables.

4.2. Intercara pared-microemulsión

4.2.1. Perfiles de la densidad

Estudiaremos la intercara pared-microemulsión con una simetría aceite-agua donde $\phi_{bo} = -\phi_{bw} = 1$, $\lambda_w = \lambda_o$ y $A_w = A_o$ y donde se impone como condición en la frontera la fase rica en anfífilo. Los otros parámetros son escogidos del diagrama de fases del modelo en bulto (Fig. 2.11). Este diagrama tiene tres regiones de estabilidad, la fase rica en agua y aceite, la fase de microemulsión y la fase lamelar. Así escogemos $f_0 = 0$, $B = -4.0$, $A_a = -2.0$, $\lambda_w = 4.0$, $\lambda_a = 1.0$ y $A_w = 9.0$, de tal manera que el

sistema se encuentra en una región donde la función de correlación en la fase de microemulsión uniforme, tiene un comportamiento oscilatorio y ésta se encuentra en equilibrio con la fase rica en agua o aceite. Para estudiar las propiedades de mojado, consideramos el caso $\mu_s < 0$, con lo cual la pared prefiere la fase de aceite.

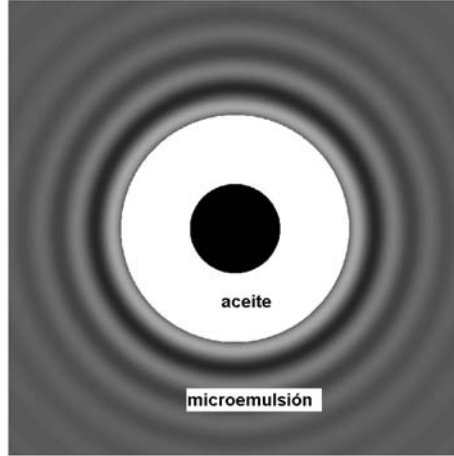


Figura 4.2: Esquema de la intercara pared(esfera)-microemulsión donde estudiamos el casi-mojado de la superficie por la fase rica en aceite. El esquema ilustra las oscilaciones en la densidad en la fase de microemulsión.

Al resolver la ecuación de Euler-Lagrange, encontramos dos clases de perfiles de la densidad. La primera solución es encontrada en la parábola intermedia de $f(\phi)$ [Ec. (4.4)] en el intervalo $\phi_2 < \phi < \phi_1$. Este es el perfil de la intercara pared-microemulsión y tiene la forma,

$$\phi(r) = \frac{B_1}{r} e^{-k_{a1}r} + \frac{B_2}{r} e^{-k_{a2}r}, \quad R < r < \infty. \quad (4.13)$$

Donde los coeficientes B_1 y B_2 son calculados usando las condiciones en la superficie esférica [Ecs. (4.11) y (4.12)]. A este perfil lo identificaremos como el perfil *delgado* $- 1$ ($d - 1$).

El otro perfil corresponde a una intercara pared-microemulsión donde la fase rica en aceite se encuentra en contacto con la superficie. A este perfil

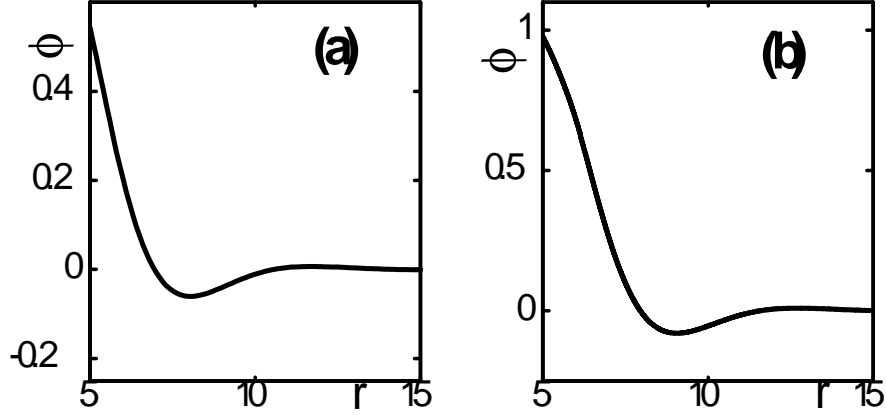


Figura 4.3: Perfiles esféricos de la intercara pared-microemulsión, calculados con el modelo TPM. $R = 5.0$ y $g_s = 1.0$. (a) Perfil *delgado*–1 con $\mu_s = -2.85$ y $\omega_s = 0.25$. (b) Perfil *grosso* con $\mu_s = -1.0$ y $\omega_s = 0.4$. Los parámetros en bulto se mencionan en el texto.

de la densidad lo llamaremos perfil *grosso*. Esta solución cruza el punto R_1 , donde $\phi(R_1) = \phi_1 = 2/3$ y es de la forma

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{r} e^{k_{oi}(r-R)} + \phi_{bo}, & R < r < R_1, \\ \frac{B_1}{r} e^{-k_{a1}(r-R_1)} + \frac{B_2}{r} e^{-k_{a2}(r-R_1)}, & R_1 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.14)$$

Donde los intervalos $R < r < R_1$ y $R_1 < r < \infty$, corresponden respectivamente, a las regiones rica en aceite ($\phi > \phi_1$) y rica en anfifilo ($\phi_2 < \phi < \phi_1$). Los coeficientes A_i y B_i , son determinados con las condiciones en la pared [Ec. (4.11) y (4.12)] y con las condiciones de continuidad del perfil en R_1 y de sus derivadas $\phi'(R_1)$ y $\phi''(R_1)$. La tercera derivada $\phi'''(r)$ satisface la Ec. (4.9).

Con las Ecs. (4.13) y (4.14) encontramos una gran diversidad de perfiles oscilatorios fijando los parámetros de bulto y el parámetro de superficie g_s y variando alguno de los parámetros ω_s y μ_s . Las soluciones correspondientes a los perfiles de equilibrio son sustituidas en la función de energía libre [Ec. (4.1)], $\Omega[\phi] = \Omega_b[\phi] + \Omega_s[\phi_s]$ con Ω_b y Ω_s asociadas a las Ecs. (4.2) y (4.3) respectivamente. De esta forma encontramos dos valores de la energía libre en equilibrio. Un valor Ω_d corresponde al perfil de la Ec. (4.13) y el valor de

Ω_g corresponde al perfil de la Ec. (4.14). Cuando estas dos energías llegan a ser iguales, los perfiles coexisten en equilibrio y de esta forma identificamos una transición de casi-mojado entre una capa delgada y una gruesa.

Esta es la técnica común para encontrar las transiciones de mojado. Sin embargo, encontramos que, conforme seguimos una trayectoria para μ_s constante, disminuyendo el valor de ω_s en el espacio de parámetros ($\omega_s - \mu_s$), el valor del parámetro de orden en la superficie esférica, $\phi(R)$, para el perfil *delgado* $- 1$ [Ec. (4.13)], alcanza el valor de corte ϕ_1 y la solución no tiene sentido físico. Además en dicha región no existen soluciones de la Ec. (4.14) correspondientes al perfil grueso, ya que nos encontramos fuera de la región de metaestabilidad asociada a esta solución (ver Fig. 4.4).

Entonces encontramos una región espinodal donde $\phi(R) = \phi_1$, la cual define la existencia de la solución $d-1$. Esto involucra que en la ecuación (4.11) la función $A(\phi)$ sea discontinua y esté indeterminada. Es decir, podemos notar que, en el límite $\varepsilon \rightarrow 0$, el valor de $A(\phi)$ en la frontera, adquiere el valor A_o en la Ec. (4.11), mientras que $A(\phi)$ adquiere el valor A_a en la misma ecuación para el perfil *delgado* $- 1$. Además como el límite de metaestabilidad tanto para el perfil *delgado* $- 1$ como para el perfil *grueso*, satisface la condición de corte $\phi(R) = \phi_1$, es natural encontrar perfiles con un valor de $\phi(R) = \phi_1 + \varepsilon$ en el límite $\varepsilon \rightarrow 0$ que no satisfacen la Ec. (4.9) y que proporcionan un valor de la energía mas baja. Estos perfiles $d-1$ son mínimos locales de la energía y podrían ser más estables que el perfil grueso de la Ec. (4.14), el cual satisface la condición de la Ec. (4.9). De esta forma encontramos un tercer estado asociado a este mínimo el cual compite con la Ec. (4.13) y la Ec. (4.14). Dicho estado adicional es un caso particular del perfil grueso donde se ha fijado la condición $\phi(R) = \phi_1$ y le llamaremos perfil *delgado* $- 2$ ($d - 2$).

Podemos convencernos de usar esta tercera solución, usando el argumento dado en [32] donde se define la existencia de una restricción en la cual $R = R_1 - \delta$, siendo δ una cierta longitud de escala microscópica sobre la cual el perfil puede variar lo suficiente para satisfacer las condiciones en la pared. De esta forma podemos encontrar soluciones que satisfacen las condiciones en la pared, pero que no satisfacen la discontinuidad de la tercera derivada en $R = R_1$. Esta situación puede ser una consecuencia de las discontinuidades del modelo que permiten mínimos locales determinados por la fase *delgado* $- 2$ en regiones donde los mínimos absolutos no existen.

4.2.2. Diagramas de fase

Con la competencia en energía libre entre el perfil *delgado* – 2 y el perfil *grueso* encontramos las transiciones de casi-mojado en el plano de parámetros de superficie ($\omega_s - \mu_s$). Estos cálculos se realizan de forma iterativa fijando uno de los parámetros de pared. Así construimos el diagrama de fases de la Fig. 4.4 donde se observan puntos críticos de superficie (*SCP*) y regiones de metaestabilidad que limitan la existencia de las soluciones.

Las curvas de coexistencia separan las regiones de estabilidad de las fases *delgada* – 2 y *gruesa* (ver detalle en el recuadro de la Fig. 4.4). En la figura también se muestra la curva espinodal donde terminan las soluciones correspondientes al perfil *delgado* – 1.

Una propiedad observada en las transiciones de casi-mojado en una esfera [18] es el comportamiento logarítmico de la capa de mojado conforme R crece. Ésto también sucede en la intercara pared-microemulsión donde el grosor de la capa se incrementa logarítmicamente en una trayectoria para valores de μ_s constantes conforme el radio R crece, en el diagrama de fases de superficie de la Fig. 4.4. Este comportamiento es mostrado en la Fig. 4.5.

Por otro lado, es interesante notar cómo las curvas de casi-mojado tienden a la curva de las transiciones de mojado en el plano (Fig. 4.4) conforme $R \rightarrow \infty$. Como sabemos ésta curva fue reproducida de la referencia [32] y corresponde a las Figs. 3.15 y 3.16. Aquí, existe un punto triple (*TP*) en el cual coexisten tres estados (mojado-delgada-gruesa) y un punto tricrítico (*TCP*) donde las transiciones de mojado de primer orden (*FW*) se convierten en transiciones continuas (*CW*). Sin embargo, encontramos que en la esfera no existen transiciones continuas para los parámetros usados. Es decir sólo existen transiciones de casi-mojado de primer orden correspondientes a la coexistencia de una capa delgada y una capa gruesa con el mismo valor de la energía libre en equilibrio. Las curvas asociadas a estas transiciones tienen un punto crítico de superficie (*SCP*) donde las fases se convierten en una sola fase.

Por otro lado no se encuentra otra clase de transiciones de primer orden, como es el caso de las transiciones delgada-gruesa ($l_1 - l_2$) de la Fig. 3.16, observadas en el plano. La búsqueda de dicha transición implicó la realización de cálculos para radios grandes alcanzando el valor de $R_M = 100$, ya que para valores de $R > R_M$, las matrices llegan a ser singulares. Aquí analizamos las curvas de coexistencia donde no existe algún indicio de dicha transición *delgada-gruesa*. Es decir, no existe una tercera fase que podría corresponder

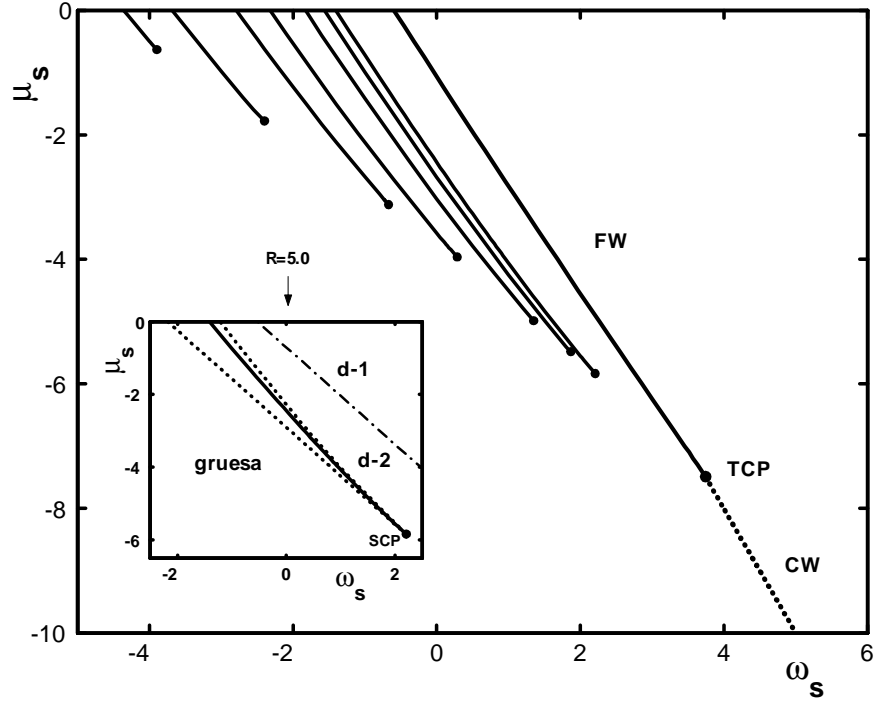


Figura 4.4: Diagramas de fase superficiales en el plano (ω_s, μ_s) para distintos valores de R que muestran cómo convergen a una sola curva cuando $R \rightarrow \infty$. La curva límite corresponde al diagrama de mojado en el plano [32] (ver Fig. 3.15) y en ésta se definen las transiciones de primer orden (FW) [curva continua] cambiando a transiciones de segundo orden (CW) [curva discontinua], en un punto tricrítico (TCP). En el recuadro se muestra la curva de coexistencia para $R = 5.0$ (—). La curva termina en un punto crítico de superficie (SCP). Las curvas punteadas (...) son los límites de metaestabilidad de las dos fases que coexisten [*delgada*-1 ($d-1$) y *delgada*-2 ($d-2$)] y la curva discontinua (-.-) limita la existencia de las intercaras *delgada*-1 ($d-1$).

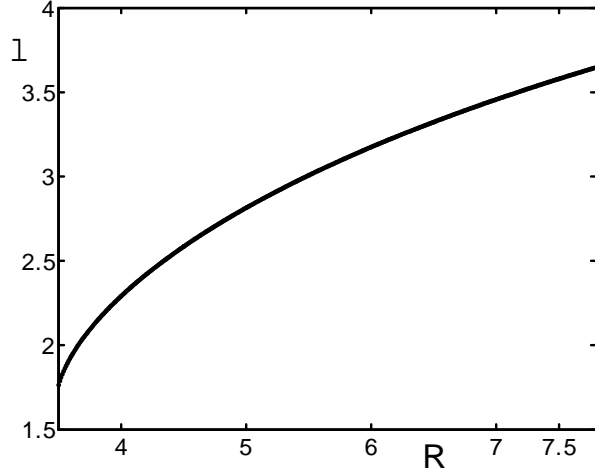


Figura 4.5: Comportamiento de la capa de mojado l como función de R para una trayectoria $\mu_s = \text{constante}$ $l \sim \ln(R)$.

a un segundo tipo de fase gruesa identificada en la transición de mojado en el plano. Además notamos que la dificultad en encontrar este estado está relacionada con el hecho de que el mínimo del potencial efectivo muy cerca del punto crítico superficial es muy poco profundo para $R \rightarrow \infty$.

Hemos discutido que, conforme el radio de la esfera aumenta, las transiciones de mojado de primer orden en el plano son recuperadas. Podemos preguntarnos qué sucede en el límite para un radio infinito con los puntos críticos de superficie, ya sea que estos tiendan a los puntos tricríticos o a los puntos críticos de superficie asociados a una transición de primer orden. Al respecto, encontramos que la línea de puntos críticos (*SCP*) tiende al punto crítico del plano (*SCP*) con los valores $\mu_{sc,p} = -7.55$ y $\omega_{sc,p} = 3.7875$ asociado a las transiciones delgada-gruesa $l_1 - l_2$ de la Fig. 3.16.

Este comportamiento es observado en la Fig. 4.6, donde encontramos que el $\log(R)$ vs $\log(\omega_{sc,p} - \omega_{sc})$ es lineal y de la forma $\log(R) = c + d \log(\omega_{sc,p} - \omega_{sc})$, donde el valor fijado de d es $d = -1.1 \pm 0.1$. Aquí, $\omega_{sc,p}$ es el valor de ω_s en el punto crítico en el plano. De la misma forma en la Fig. 4.7, $\log(R) = a + b \log(\mu_{sc} - \mu_{sc,p})$, donde $\mu_{sc,p}$ es el valor del potencial químico de la pared μ_s en el punto crítico en el plano. El valor fijado de b es $b = -1.16 \pm 0.2$. Por lo que podemos concluir que, el comportamiento de R contra $\mu_{sc} - \mu_{sc,p}$ y R contra $\omega_{sc,p} - \omega_{sc}$ es logarítmico y eso nos conduce a identificar el límite

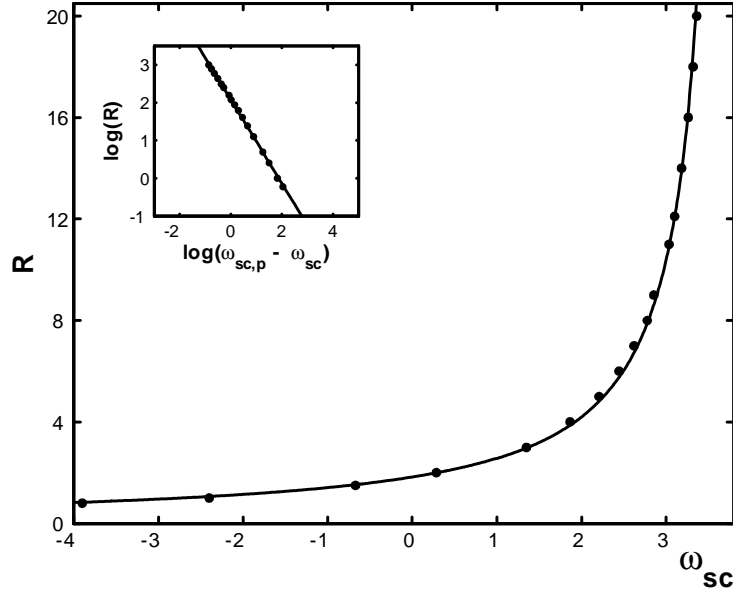


Figura 4.6: Ajuste de los datos correspondientes al comportamiento del punto crítico en el espacio (R, ω_{sc}) . El recuadro corresponde a la gráfica $\log - \log$, de donde se obtienen los parámetros del ajuste.

de la línea de puntos críticos superficiales *SCP* a la línea de puntos críticos *SCP* asociada a las transiciones delgada-gruesa en la Fig. 3.16.

4.2.3. Potencial efectivo interfacial

Con el fin de entender las transiciones de mojado, calculamos un potencial efectivo interfacial $\Omega[R_0]$ donde $l = R_0 - R$ es el grosor de la capa de mojado. El potencial efectivo nos permite identificar las soluciones que corresponden a los extremos de las ecuaciones de Euler-Lagrange, es decir, los máximos y mínimos. Los estados en equilibrio que coexisten en las transiciones de mojado corresponden a los mínimos de este potencial.

Para calcularlo, seguimos la sugerencia de la referencia [10] y obtenemos los perfiles que minimizan un potencial efectivo escrito en la forma:

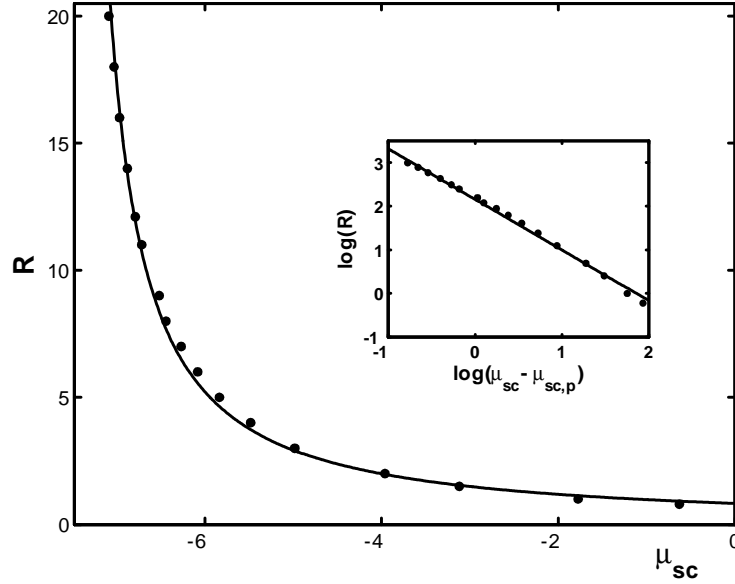


Figura 4.7: Ajuste de los datos correspondientes al comportamiento del punto crítico en (R, μ_{sc}) . En el recuadro se realiza el análisis equivalente a la curva en la Fig. 4.6.

$$\Omega(R_0) = \int_R^\infty \left[f(\phi(r)) + \frac{1}{2}A \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 - \frac{1}{4}B \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right] \right)^2 + V\delta(r - R_0)\phi(r) \right] r^2 dr + \Omega_s. \quad (4.15)$$

Esto significa introducir un potencial externo que localiza el perfil a una cierta distancia R_0 desde el origen y donde la contribución superficial está dada como

$$\Omega_s = \mu_s \phi_s + \omega_s \phi_s^2 + g_s \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_s^2. \quad (4.16)$$

La cantidad V es una constante que determina el valor del perfil en el radio R_0 y $\delta(r - R_0)$ es la función delta de Dirac. En la práctica se fija el valor de

$\phi(R_0)$ del perfil en $r = R_0$, por lo que la magnitud del potencial externo V puede ser obtenido.

Las soluciones de la ecuacion de Euler-Lagrange para este potencial efectivo son los perfiles de la densidad de la intercara pared-microemulsión en la forma,

$$\phi(r, R_0) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{r} e^{k_{oi}r} + \phi_{bo}, & R < r < R_1, \\ \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}(r-R_0)}, & R_1 < r < R_0, \\ \frac{C_1}{r} e^{-k_{a1}(r-R_0)} + \frac{C_2}{r} e^{-k_{a2}(r-R_0)}, & R_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.17)$$

Este perfil tiene dos puntos de cruce en $\phi(R_1) = \phi_1$ y $\phi(R_0) = 0$.

Otro perfil es calculado en la parábola intermedia,

$$\phi(r, R_0) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}(r-R_0)}, & R < r < R_0, \\ \frac{C_1}{r} e^{-k_{a1}(r-R_0)} + \frac{C_2}{r} e^{-k_{a2}(r-R_0)}, & R_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (4.18)$$

con la constricción de cruce en $r = R_0$, donde $\phi(R_0) = 0$.

Los coeficientes A_i, B_i y C_i , así como el radio R_1 son determinados con las mismas condiciones de continuidad en R_1 del perfil y sus dos primeras derivadas. En R_0 los perfiles son continuos con la primera y segunda derivada continuas y deben cumplir la constricción $\phi(R_0) = 0$.

El potencial interfacial se calcula con tres contribuciones, una de ellas es construida con el perfil de la Ec. (4.17). Esta curva finaliza cuando $R_1 = R$ y se muestra en la Fig. 4.9 como una curva continua. La segunda contribución al potencial se calcula con el perfil que resulta de la Ec. (4.17) fijando el valor de $\phi(R, R_0) = \phi_1$, donde la condición de la tercera derivada del perfil no se cumple [Ec. (4.9)]. Esta sección del potencial interfacial se observa en la Fig. 4.9 como una curva discontinua. La tercera contribución se deriva de la Ec. (4.18) y en la Fig. 4.9 se encuentra fuera de escala. En esta región la función $\Omega[R_0]$ es decreciente y se une a la segunda contribución de manera suave.

En el potencial $\Omega[R_0]$ se identifican los dos mínimos a la misma altura correspondientes a las dos fases que coexisten (*gruesa-delgada - 2*). Para los valores del radio y los parámetros de pared escogidos, el potencial efectivo resulta ser muy poco profundo. Los dos perfiles en coexistencia se observan en la Fig. 4.8 y esto corresponde a una transición delgada-gruesa de casi-mojado.

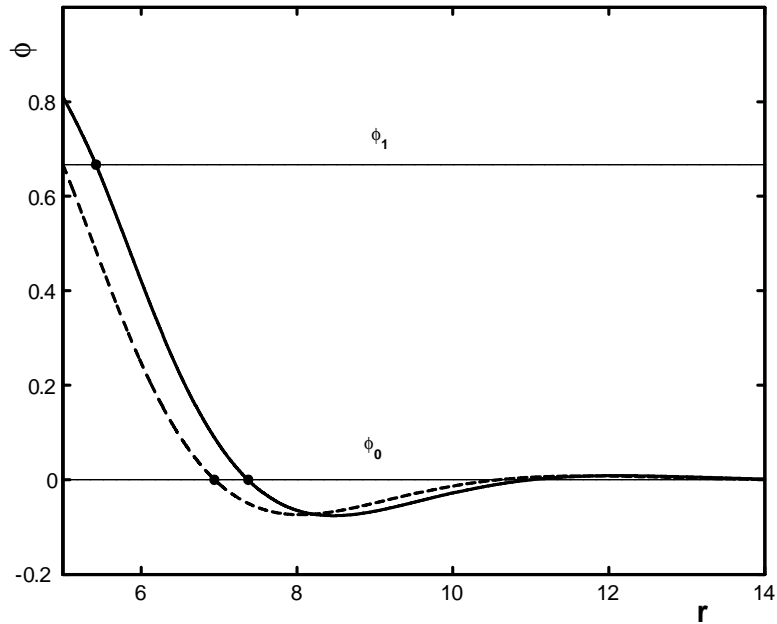


Figura 4.8: Perfiles que coexisten con los valores $g_s = 1.0$, $\mu_s = -4.9781$, $\omega_s = 1.6$ y $R = 5.0$. Perfil *delgado - 2* (curva discontinua). Perfil *grueso* (curva continua). ϕ_1 y ϕ_0 son los valores de la densidad en los radios R_1 y R_0 .

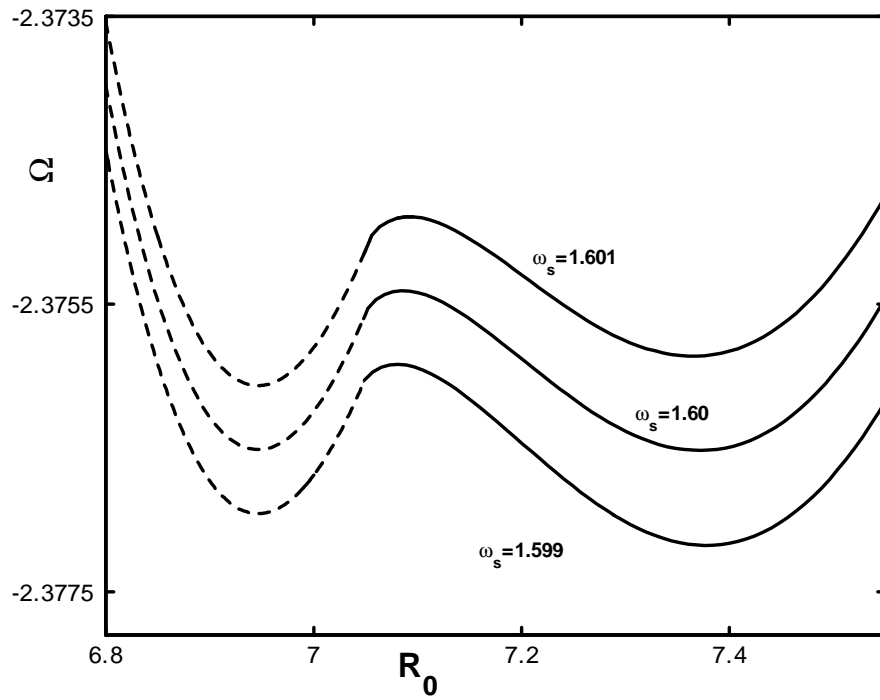


Figura 4.9: Potencial efectivo con los parámetros de la Fig. 4.8. La curva para $\omega_s = 1.6$, con los mínimos a la misma altura, corresponden a los perfiles que coexisten en la transición de primer orden de casi-mojado.

4.3. Intercara pared-fase rica en agua

4.3.1. Perfiles de la densidad

El sistema de la intercara pared-fase rica en agua corresponde a dos soluciones uniformes estables en coexistencia, las fases rica en agua y aceite respectivamente y la fase de microemulsión metaestable. El potencial químico $\mu_s < 0$ favorece la fase de aceite.

Calculamos los perfiles con el modelo parabólico por partes (TPM) fijando los parámetros en bulto, $\phi_{bo} = 2.0$, $\phi_{bw} = -1.0$, $\lambda_w = \lambda_o$ y $A_w = A_o$. Estos parámetros son escogidos conociendo la existencia de estructuras micelares metaestables [10], por lo que los valores quedan determinados como, $f_0 = 1.48$, $B = -4.0$, $A_o = 9.2$, $A_a = -9.0$, $\lambda_w = 4.0$ y $\lambda_a = 1.0$.

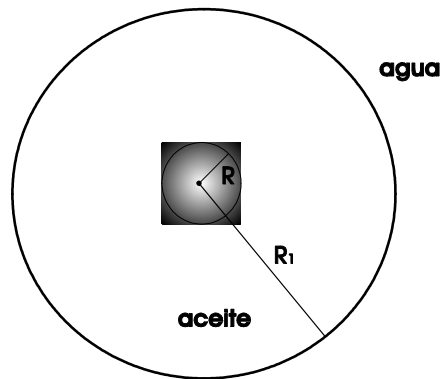


Figura 4.10: Esquema de la transición de casi-mojado en una esfera sólida de radio R , donde una capa de la fase de aceite moja la intercara pared-fase rica en agua. El grosor de la capa de mojado está determinada por $l = R_1 - R$.

Para este problema podemos encontrar tres soluciones de la ecuación de Euler-Lagrange. Una solución corresponde al perfil completo asociada a la intercara pared-fase rica en agua, donde la fase de aceite se encuentra en contacto con la esfera. A esta solución la llamaremos perfil *grueso* y es definido como,

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{r} e^{k_{oi}r} + \phi_{bo}, & R < r < R_1, \\ \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}r}, & R_1 < r < R_2, \\ \frac{C_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{C_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, & R_2 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.19)$$

Este perfil tiene dos condiciones de cruce en $\phi(R_1) = \phi_1$ y $\phi(R_2) = \phi_2$ cuyos valores son determinados mediante los parámetros de bulto. Los coeficientes son obtenidos con las condiciones de continuidad del perfil y de sus dos primeras derivadas y con la condición de discontinuidad en la tercera derivada [Ec. (4.9)].

Una segunda solución es el perfil correspondiente a la intercara pared-fase rica en agua cuando la fase intermedia está en contacto con la esfera, la cual corresponde a un perfil *delgado* - 2 ($d - 2$). Este perfil tiene solamente una condición de cruce en $\phi(R_1) = \phi_1$. La expresión para dicho estado es:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}r}, & R < r < R_2, \\ \frac{C_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{C_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, & R_2 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.20)$$

Por último podemos obtener perfiles donde la fase rica en agua se encuentra en contacto con la pared. Esta solución la identificaremos como perfil *delgado* - 1 ($d - 1$) con la forma,

$$\phi(r) = \frac{C_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{C_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, \quad R_2 < r < \infty. \quad (4.21)$$

Los coeficientes C_i son obtenidos con las condiciones de frontera en la superficie esférica [Ecs. (4.11) y (4.12)].

Las funciones correspondientes a las Ecs (4.19)-(4.21) son los perfiles de la densidad $\phi(r)$, los cuales son mostrados en la Fig. 4.11, para ciertos valores de los parámetros de bulto y superficie. La variación de los parámetros de superficie genera una gran variedad de soluciones, definiendo regiones de estabilidad en el plano (ω_s, μ_s) . De acuerdo a los valores de estos parámetros se determinan regiones donde se encuentran las soluciones para el perfil de la densidad y zonas donde la solución no existe.

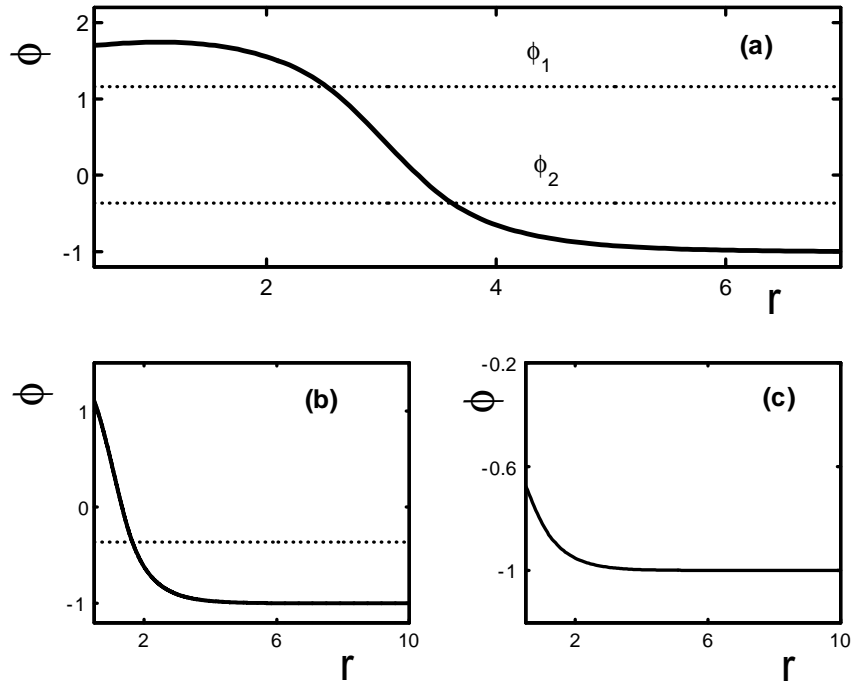


Figura 4.11: Soluciones de la ecuación de Euler Lagrange para la intercara sólido-fase rica en agua. (a) Perfil grueso donde la fase rica en aceite se encuentra en contacto con la pared. Los valores de corte para la densidad son $\phi_1 = 1.1596$ y $\phi_2 = -0.3649$. (b) Perfil *delgado* - 2 donde la fase rica en anfilo está en contacto con la pared y (c) perfil *delgado* - 1. Los parámetros de superficie son $\mu_s = -10.0$, $\omega_s = 6.0$ y $g_s = 6.0$; $R = 0.5$.

Con estos perfiles se calcula la energía libre y se encuentra el valor mínimo el cual corresponde a la energía de equilibrio. De esta forma existe una competencia en energía entre varios estados y cuando dos o más perfiles tienen el mismo valor de ésta, existirá una transición de casi-mojado entre dichos perfiles.

El cálculo de la transición de casi-mojado entre capas delgadas y gruesas se realiza fijando los valores de dos parámetros de pared, ω_s y g_s . Una vez hecho esto se calcula la energía $\Omega(\phi)$ [Ec. (4.1)] de los estados en competencia. Por ejemplo el perfil *grueso* con cada una de los estados de capa delgada $d-1$ o el perfil $d-2$. Cuando la energía de un par de estados es igual encontramos

la transición de superficie para el potencial de pared μ_s .

4.3.2. Comportamiento de las fases

Cuando analizamos las condiciones de existencia de las soluciones del perfil completo de la Ec. (4.19) y su correspondiente energía libre, existe la posibilidad de encontrar un mínimo local de esta energía. Es decir, existe una solución con el valor fijo en la pared $\phi(R) = \phi_1$, en $r = R = R_1$, la cual no satisface la condición de discontinuidad de la tercera derivada [Ec. (4.9)]. Esta solución la identificamos como el perfil *delgado-3* ($d-3$). Con esta situación ahora tenemos cuatro estados en competencia, *grueso* y *delgado-1, 2, 3*.

Ahora bien, este perfil completo [Ec. (4.19)], tiene una energía asociada, determinada al sustituir la solución en equilibrio en la Ec. (4.1). Lo mismo sucede con el perfil asociado a la Ec.(4.21). Comparando la energía entre estos dos perfiles de equilibrio, obtenemos la frontera de fases que separa la estabilidad de los estados *delgado-1* y *grueso* en el plano de parámetros de superficie ω_s y μ_s . Por otro lado podemos hacer competir en estabilidad al perfil *grueso* con el perfil *delgado-3* y encontrar una curva de coexistencia entre estas dos fases. Lo que resulta interesante en esta frontera de fases, es que a valores grandes del valor absoluto del potencial μ_s de pared, encontramos una segunda solución del perfil grueso de la Ec. (4.19) que compite en energía con el perfil *delgado-3*. Para evitar confusiones la seguiremos identificando con el nombre de perfil *delgado-3*, aunque su naturaleza es distinta ya que esta solución satisface la ecuación de discontinuidad [Ec. (4.9)]. Esta curva tiene un punto crítico (*CP*) donde las dos fases se convierten en una sola fase. En la Fig. 4.13 se muestra la coexistencia de fases de dos soluciones de la Ec. (4.19) donde una de ellas puede ser identificada como una de capa gruesa y la otra de capa delgada (*grueso-delgado-3*).

Con las curvas de coexistencia anteriores, se definen regiones de estabilidad y se construye el diagrama de fases superficial. El diagrama se enriquece con otras curvas de coexistencia, ya que al seguir analizando las soluciones y su energía, queda construida otra rama de estabilidad que separa los estados *delgado-1* de los estados *delgado-2*. Recordemos que en el primer estado, la fase rica en agua está en contacto con la pared y en el segundo caso, es la fase rica en anfililo la que está en contacto con la esfera. En esta rama es complicado definir un punto crítico ya que la convergencia entre estos estados es muy lenta y se establece a valores grandes de ω_s .

Las curvas de coexistencia que definen el diagrama de fases de superfi-

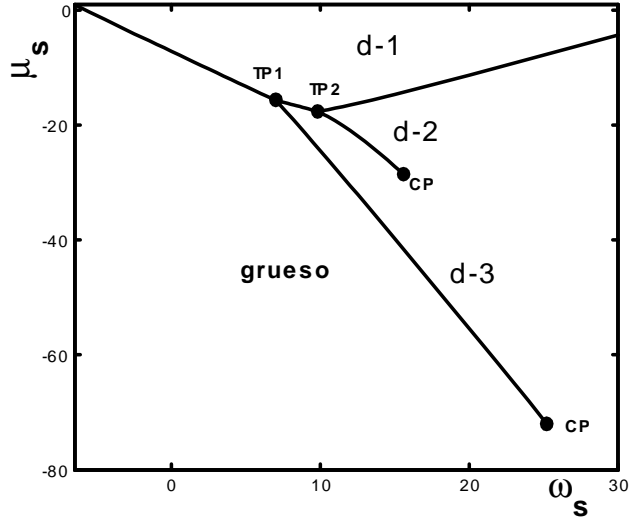


Figura 4.12: Diagrama de fases donde se muestran las cuatro regiones de estabilidad: perfil *grueso* y *delgado*-1, 2, 3 (d-1,2,3) en el espacio de parámetros μ_s y ω_s . $R = 0.6$ y $g_s = 6.0$. Existen dos puntos triples (TP), tres líneas de coexistencia y dos puntos críticos (CP).

Se pueden observar en la Fig. 4.12, en el plano (ω_s, μ_s) . Una curva de coexistencia adicional involucra la transición entre los estados *delgado* - 2 y *delgado* - 3 la cual converge a un punto crítico, definiéndose otra rama pequeña entre las fases *delgado* - 1 y *delgado* - 3. En la convergencia de las ramas *grueso*-*delgado* - 3, *gruesa*-*delgado* - 1 y *delgado* - 1-*delgado* - 3 se localiza un punto triple (TP1) donde coexisten las fases *gruesa*-*delgado* - 1 y *delgado* - 3. Además, cuando convergen las fronteras de fase de las transiciones *delgado* - 3 -*delgado* - 2, *delgado* - 2-*delgado* - 1 y *delgado* - 1-*delgado*-3, se encuentra otro punto triple (TP2) donde coexisten tres estados con la misma energía.

En la Fig. 4.14 se observa el comportamiento de fases para distintos radios de la esfera. Este comportamiento sugiere que para un cierto radio pequeño los dos puntos triples se colapsan y aparece un estado donde cuatro perfiles de la densidad coexisten con la misma energía. Para radios grandes existe una sola curva de coexistencia que separa los estados *grueso* y *delgado* - 1. Para un radio menor se observa dicha curva de coexistencia (Fig. 4.14) la cual

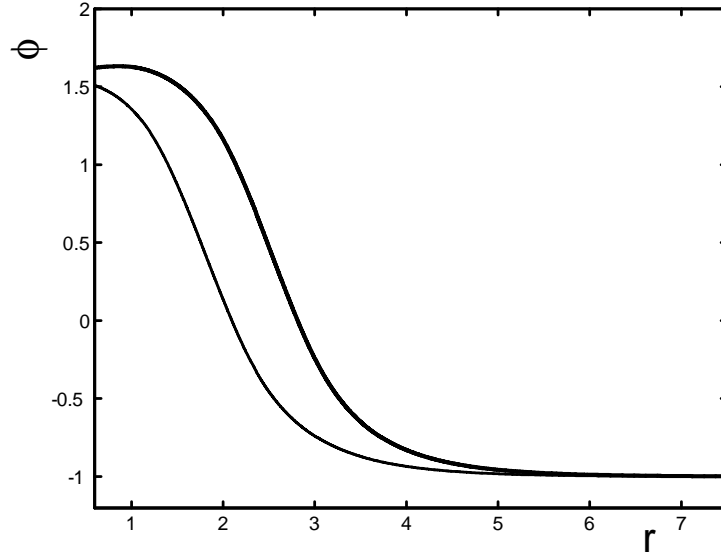


Figura 4.13: Perfiles en equilibrio que coexisten en la curva *gruesa-d - 3*, del diagrama de fases de la Fig. 4.12. Para el perfil delgado-3, $R_1 = 1.256$, $R_2 = 2.4$ y para el grueso $R_1 = 2.002$, $R_2 = 3.114$. $\mu_s = -49.14$ y $\omega_s = 18$.

contiene un punto triple TP donde ya se identifica una rama de extensión pequeña asociada a la coexistencia $d - 2-d - 3$. Entonces existe un cierto valor del radio donde un punto crítico de esta rama se encuentra en equilibrio con el perfil $d - 1$. Si el radio disminuye esta rama de coexistencia $d - 2-d - 3$ crece.

De forma similar, para un cierto valor del radio R , existe un punto crítico asociado a la coexistencia del perfil *grueso* y $d - 3$ en equilibrio con el estado $d - 1$. En la curva de coexistencia de la Fig. 4.14 (curva continua) se observa la existencia de dos puntos triples y la curva de las transiciones entre los perfiles *grueso-d - 3*. Conforme el radio R sigue decreciendo la rama de la coexistencia *grueso-d - 3* crece al igual que la rama $d - 3-d - 2$. Esto se observa en la Fig. 4.14 en las curvas discontinuas $[(- - -), (\cdot \cdot \cdot)]$.

4.3.3. Potencial efectivo

Con el fin de verificar las transiciones de fase de casi-mojado, calculamos el potencial efectivo usando la constricción $\phi(R_0) = -0.8$, donde $l = R_0 - R$

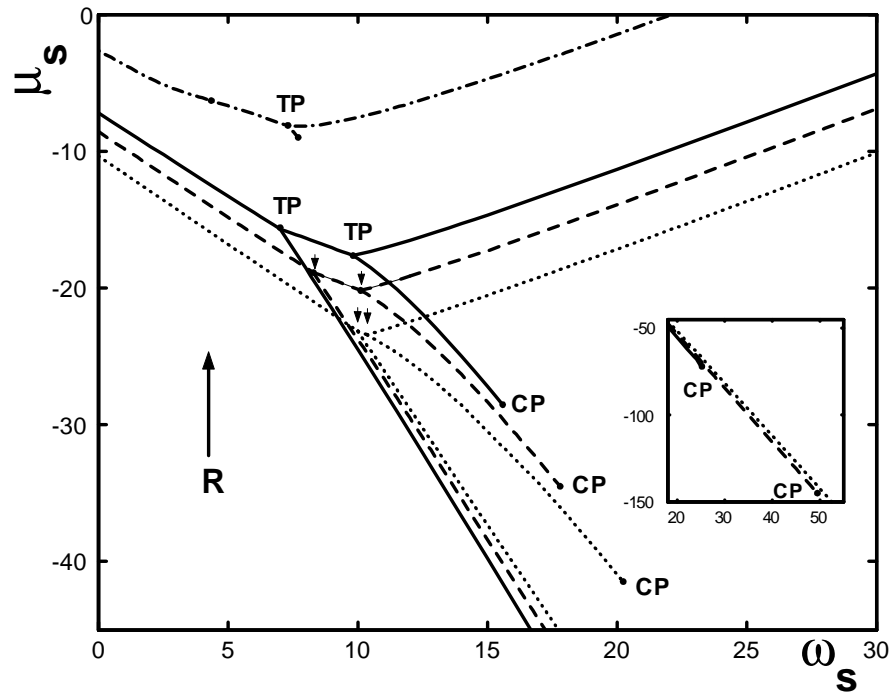


Figura 4.14: Comportamiento del diagrama de fases para distintos valores de radio de la esfera. En el recuadro se muestra como evoluciona el punto crítico de la transición *grueso-delgado* - 3 [curvas (—), (- - -) y (· · ·)]. La acotación para R indica que el radio de la esfera crece en esa dirección. Los dos pares de flechas indican la posición de los puntos triples en esas curvas. Las regiones de estabilidad de las estructuras corresponden a la notación de la Fig. 4.12.

se identifica con los valores que adquiere el grosor de la capa de mojado en la expresión de la Ec. (4.15). Los perfiles que satisfacen las ecuaciones de Euler-Lagrange asociado a este potencial son de la forma

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{r} e^{k_{oi}r} + \phi_{bo}, & R < r < R_1, \\ \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}r}, & R_1 < r < R_2, \\ \sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{r} e^{k_{wi}r} + \phi_{bw}, & R_2 < r < R_0, \\ \frac{D_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{D_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, & R_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.22)$$

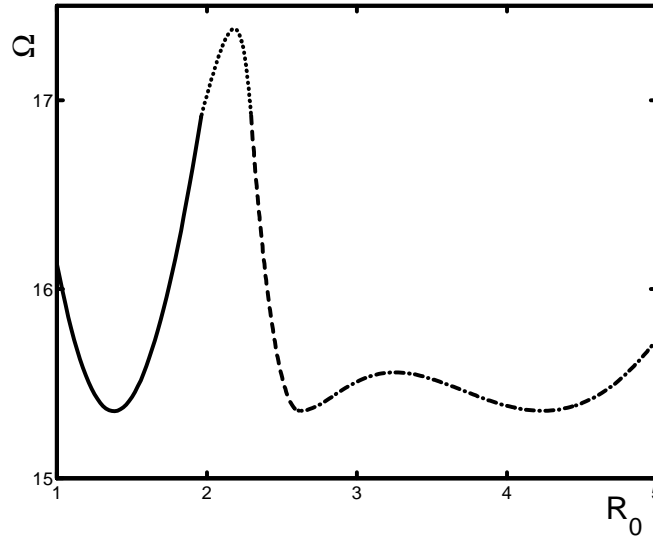


Figura 4.15: Potencial efectivo interfacial calculado en el punto triple TP1 de la Fig. 4.12. La curva continua es construida con el perfil $d - 1$. Las curvas discontinuas son calculadas con los perfiles especificados, $(\cdot \cdot \cdot)$: $d - 2$, $(- - -)$: $d - 3$ y $(- \cdot -)$: grueso.

El perfil de la Ec. (4.22) es el perfil completo y corresponde a la fase rica en aceite en contacto con la pared. Los perfiles con la fase de microemulsión y fase rica en agua en contacto con la pared son determinados mediante las expresiones:

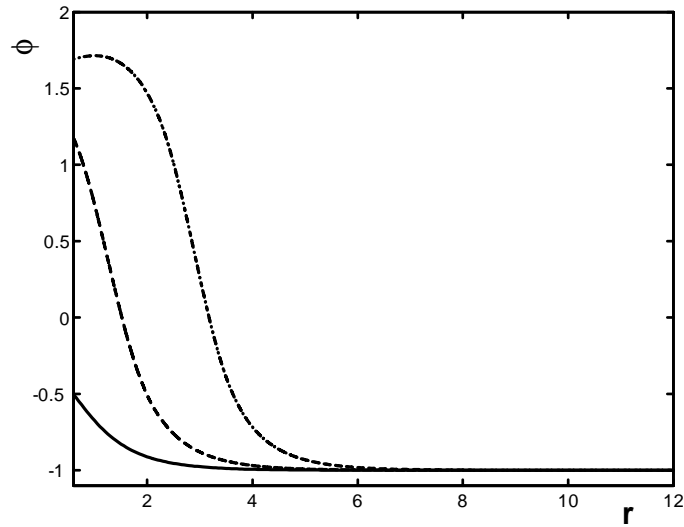


Figura 4.16: Perfiles en equilibrio que coexisten en el punto triple (TP1) asociados a los mínimos del potencial efectivo de la Fig. 4.15 con las mismas acotaciones.

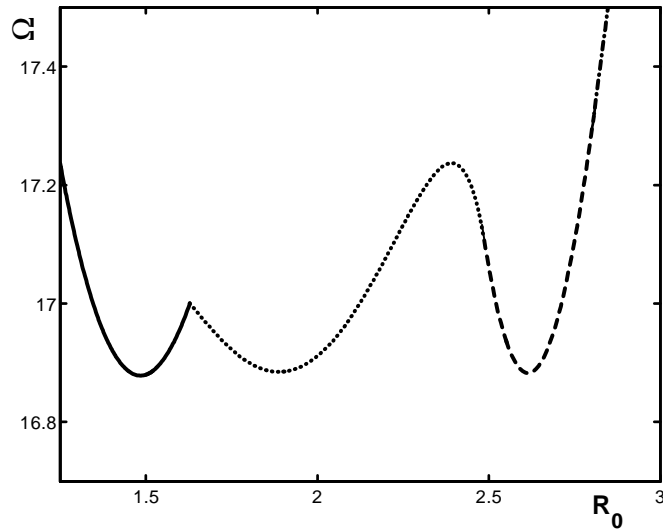


Figura 4.17: Potencial efectivo interfacial calculado en el punto triple TP2 de la Fig. 4.12. La curva continua es construida con el perfil $d - 1$. Las curvas discontinuas tienen las mismas especificaciones que la Fig. 4.15.

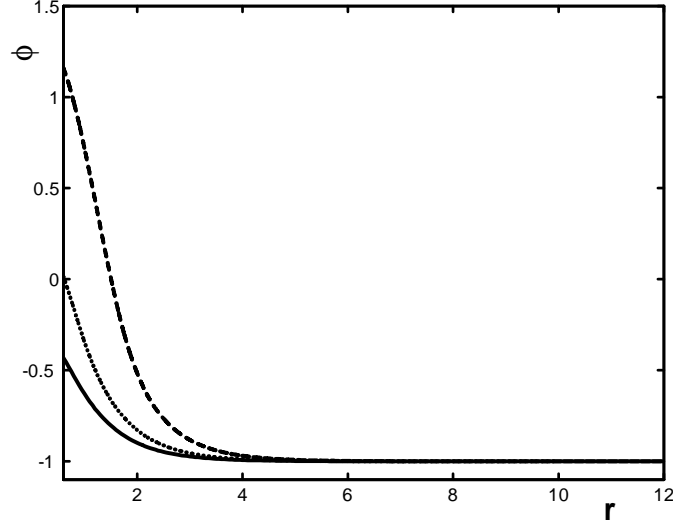


Figura 4.18: Perfiles en equilibrio que coexisten en el punto triple $TP2$ asociados a los mínimos del potencial efectivo de la Fig. 4.17 con la misma notación.

$$\phi = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{B_i}{r} e^{k_{ai}r}, & R < r < R_1, \\ \sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{r} e^{k_{wi}r} + \phi_{bw}, & R_2 < r < R_0, \\ \frac{D_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{D_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, & R_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.23)$$

$$\phi = \begin{cases} \sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{r} e^{k_{wi}r} + \phi_{bw}, & R_2 < r < R_0, \\ \frac{D_1}{r} e^{-k_{w1}r} + \frac{D_2}{r} e^{-k_{w2}r} + \phi_{bw}, & R_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.24)$$

De esta manera se puede observar en las Figs. 4.15 y 4.17 los mínimos del potencial efectivo $\Omega[R_0]$ los cuales corresponden a los estados de equilibrio que coexisten en los puntos triples de la Fig. 4.12. Cada mínimo corresponde a las capas de mojado en equilibrio de los perfiles $d-1$, $d-3$ y *grueso* para el punto triple $TP1$ [Fig. 4.16] y los perfiles $d-1$, $d-2$ y $d-3$ para el punto triple $TP2$ [Fig. 4.18] respectivamente.

4.3.4. Comportamiento de la capa de mojado

En fluidos simples con interacciones descritas a través de potenciales de corto alcance en campo medio, el grosor de la capa de mojado l se incrementa con el radio en la forma $l \approx \xi \ln[CR/(2\sigma\xi)]$, donde ξ es la longitud de correlación, σ es la tensión superficial y C es una constante [22]. Sin embargo, ha sido mostrado [10] que el modelo parabólico por partes incluye, además de la tensión superficial, los términos de la curvatura espontánea y la rigidez. Entonces no podemos esperar un comportamiento de fluido simple para el grosor de la capa de mojado conforme el radio de la esfera crece. En lugar de esto, encontramos que para valores pequeños del radio el grosor de la capa de mojado decrece hasta un cierto valor donde existe un mínimo para l . Para valores más grandes de R la capa de mojado crece y el radio tiene un comportamiento logarítmico en función de l para $R \rightarrow \infty$. Esto es explicado en base a la existencia de una estructura micelar intrínseca con radio R_m en el sistema anfifílico [10] (ver Fig. 4.19). Si en este sistema se introduce una esfera sólida, ésta llena el espacio ocupado por el aceite. Cuando el radio de la esfera es mas grande que el radio R_m se recupera un comportamiento cercano al del fluido simple donde la capa de mojado crece con el radio de la esfera.

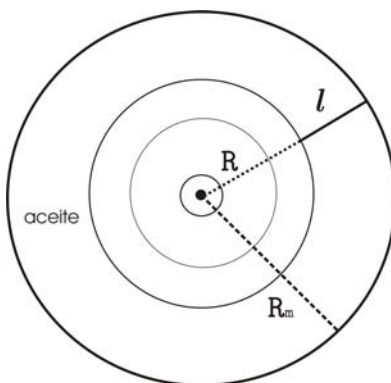


Figura 4.19: Representación esquemática del comportamiento del grosor de la capa de mojado l cuando una esfera de radio R es inmersa en un fluido de agua, aceite y anfifilo. Se observa como el radio aumenta y l decrece hasta tener un valor $l = R_m - R$, donde R_m es el radio de la micela formada en el fluido en bulto.

El comportamiento del grosor de la capa de mojado l en función del radio R de la esfera se muestra en las curvas de la Fig. 4.20, para distintos valores del potencial de pared μ_s . Observamos que conforme el valor de $|\mu_s|$ aumenta, el valor de R_m disminuye. Esto tiene que ver con la preferencia de la pared esférica por la fase rica en aceite lo cual sugiere la existencia de un valor crítico de R_m donde el comportamiento corresponde a un fluido simple.

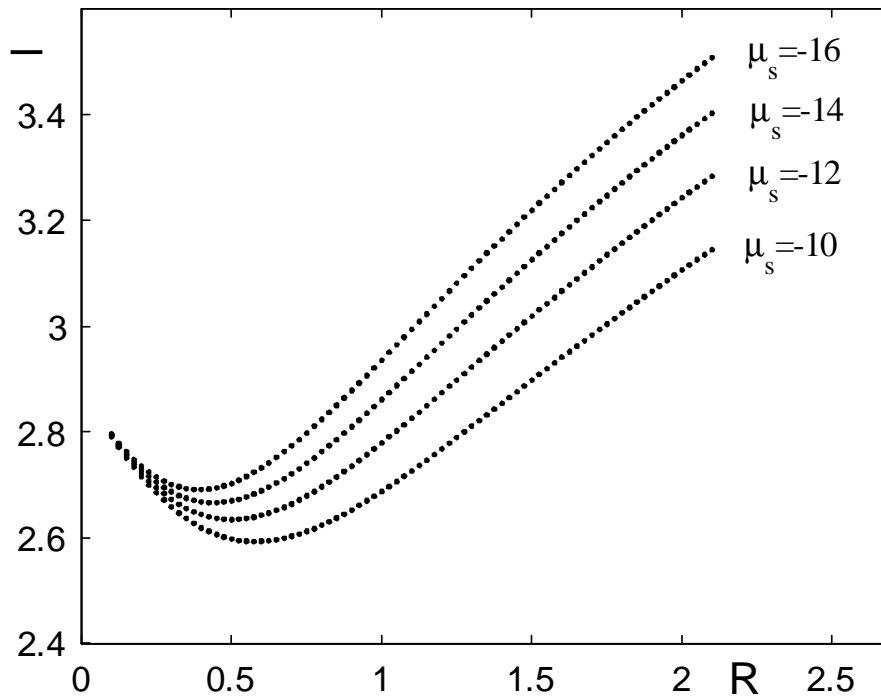


Figura 4.20: Comportamiento del grosor $l = R_1 - R$ de la capa de mojado en función del radio de la esfera R para varios valores del potencial químico de pared.

Capítulo 5

Superficies Planas y Cilíndricas en Fases Lamelares

En este capítulo estudiaremos las interacciones de superficies planas y cilíndricas con una fase lamelar de la mezcla aceite-agua-anfífilo. Usamos el mismo funcional de la densidad del tipo Ginzburg-Landau ya introducida en este trabajo. La Ec. de Euler-Lagrange correspondiente, con condiciones en las superficies ahora se resuelve mediante el método del elemento finito con el modelo ϕ^6 para la energía libre en bulto. En el caso de paredes planas en una dimensión estudiamos tres sistemas, dos de ellos corresponden respectivamente a una y dos paredes inmersas en la fase lamelar y el tercero corresponde a una pared inmersa en una fase lamelar confinada por dos superficies. Por otro lado los cálculos de superficies cilíndricas inmersas en fases lamelares se realizan en una malla en dos dimensiones, donde se resuelven tres casos correspondientes a uno y dos cilindros inmersos en el fluido además de un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada por dos paredes. Por comparación resolvemos mediante un método alternativo el sistema de uno y dos cilindros inmersos en fases lamelares. Esto se logra obteniendo la Ec. de Euler-Lagrange a partir del funcional de la densidad discretizado introduciendo interacciones a primeros vecinos y resolviéndola con el método de Euler.

5.1. Funcional de la densidad

Para estudiar el sistema de superficies inmersas en una fase lamelar partiremos del funcional del tipo Ginzburg-Landau [Ec. (3.22)], $\Omega[\phi(\mathbf{r})] = \Omega_b[\phi(\mathbf{r})] + \Omega_s[\phi_s(\mathbf{r})]$, con la energía libre de bulto definida mediante

$$\Omega_b[\phi(\mathbf{r})] = \int \{f(\phi(\mathbf{r})) + g(\phi)[\nabla\phi(\mathbf{r})]^2 + c[\nabla^2\phi(\mathbf{r})]^2 - \mu\phi(\mathbf{r})\} d^2\mathbf{r}. \quad (5.1)$$

Usaremos los parámetros de bulto con los valores $\mu = 0$ y $c = 1$ como en el caso del mojado en una esfera y la forma de las funciones $f(\phi)$ y $g(\phi)$ del modelo ϕ^6 de las Ecs. (2.20) y (2.21).

La contribución de la superficie es expresada por

$$\Omega_s[\phi] = \int d\mathbf{r} [\mu_s\phi_s + \omega_s\phi_s^2 + g_s(\phi)(\nabla\phi)^2], \quad (5.2)$$

donde los parámetros de la superficie μ_s , ω_s y g_s tienen el mismo significado que ya hemos discutido en el Cap. 3.

Calculando la primera variación de la Ec. (3.22) obtenemos la Ec. de Euler-Lagrange,

$$2c\nabla^4\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi - g'(\phi)(\nabla\phi)^2 + f'(\phi) - \mu = 0 \quad (5.3)$$

con las condiciones en la superficie

$$\mu_s + 2\omega_s\phi_s + \frac{dg_s}{d\phi}(\nabla\phi)^2 + [2g(\phi)\nabla\phi - 2c\nabla(\nabla^2\phi)] \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (5.4)$$

y

$$g_s\nabla\phi \cdot \mathbf{n} + c\nabla^2\phi = 0, \quad (5.5)$$

siendo \mathbf{n} el vector normal a dicha superficie.

5.2. Solución mediante el método del elemento finito

La ecuación diferencial [Ec. (5.3)] con las condiciones en la frontera (5.4) y (5.5) se puede resolver mediante el método del elemento finito (apéndice

B). Este método permite encontrar soluciones aproximadas del perfil de la densidad $\phi(\mathbf{r})$.

El problema se implementa con el paquete COMSOL MULTIPHYSICS el cual permite a través de varios módulos, resolver ecuaciones diferenciales. La ecuación diferencial general que podemos resolver con este programa es

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_b \nabla u - au + \gamma) + \beta \cdot \nabla u + \alpha u = f_b, \quad (5.6)$$

donde u y f_b pueden ser vectores de dimensión m y el resto de las ‘constantes’ son matrices de dimensión $m \times m$. Las condiciones en las fronteras que nos interesan son del tipo tipo Neumann, con

$$\mathbf{n} \cdot (c_b \nabla u + a - \gamma) + qu = g_f, \quad (5.7)$$

donde g_f tiene las mismas dimensiones que f_b y q las mismas que las constantes. En nuestro caso u es un vector de dos dimensiones (u_1, u_2) y debido a que las subrutinas del programa no aceptan términos del tipo $\nabla^4 \phi$ entonces necesitamos $\phi = u_1$ y $u_2 = \nabla^2 u_1$. Así u_1 es la solución de la Ec. (5.6). Los coeficientes son determinados mediante las matrices $e_a, d_a, c_b, a, \gamma, \beta, q, f_b$ y g_f .

De esta manera para que la Ec. (5.3) se represente en la forma de la Ec. (5.6), las matrices tienen los siguientes valores $a = \gamma = \beta = \alpha = q = \mathbf{0}$, $f_b = (f_{1b}, f_{2b})$ y la matriz c_b está definida como

$$c_b = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}.$$

Entonces la ecuación diferencial de cuarto orden ahora se escribe como un sistema de dos ecuaciones diferenciales con soluciones $\mathbf{u} = (u_1 = \phi, u_2 = \nabla^2 u_1)$:

$$\nabla \cdot (-c_b \nabla u) = f_b, \quad (5.8)$$

donde

$$2c \nabla^4 \mathbf{u} - 2g \nabla^2 \mathbf{u} - g' (\nabla \mathbf{u})^2 + f' - \mu = 0, \quad (5.9)$$

y los elementos del vector f_b son

$$f_{1b} = -\nabla^2 u_1 = -u_2, \quad (5.10)$$

$$f_{2b} = \frac{\partial u_1}{\partial t} + 2\nabla^2 u_2 = 2g\nabla^2 u_1 + \frac{dg}{du_1} (\nabla u_1)^2 - \frac{df}{du_1} + \mu, \quad (5.11)$$

siendo $df/du_1 = 2u_1(u_1^2 - 1)(3u_1^2 - 1 + 2f_0)$ y $dg/du_1 = 2g_2 u_1$, usando la Ecs. (2.20) y (2.21) del modelo ϕ^6 para $g(\phi)$ y $f(\phi)$, respectivamente y los valores para el caso simétrico $\phi_o = -\phi_w = 1.0$.

Las Ecs. en la superficie (5.4) y (5.5) se representan en la forma de Neumann (5.7) mediante dos ecuaciones diferenciales escritas como

$$\mathbf{n} \cdot c_b \nabla \mathbf{u} = g_f, \quad (5.12)$$

resultando ser

$$\nabla u_1 \cdot \mathbf{n} = g_{1f}, \quad (5.13)$$

$$-2\nabla u_2 \cdot \mathbf{n} = -2\nabla \nabla^2 u_1 \cdot \mathbf{n} = g_{2f}, \quad (5.14)$$

donde

$$g_{1f} = -\frac{c}{g_s} \nabla^2 u_1 = -\frac{c}{g_s} u_2, \quad (5.15)$$

$$g_{2f} = -2g \nabla u_1 \cdot \mathbf{n} - 2\omega_s u_1 - \mu_s. \quad (5.16)$$

La solución estacionaria de las Ecs. (5.8) y (5.12) produce el perfil solución $\phi(\mathbf{r})$. Desafortunadamente la solución de estas ecuaciones ‘estacionarias’ es difícil de obtener y los programas no convergen a menos que estemos muy cerca de la solución. Entonces escogemos un modo de iteración que es equivalente a encontrar la evolución en el tiempo de la ecuación de Landau $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\delta \Omega}{\delta \phi}$ [41]. Esta ecuación es equivalente a la solución dependiente del tiempo de la Ec. (5.6), con

$$e_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ y } d_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Las ecuaciones se resuelven escogiendo un parámetro de malla δ que divide el espacio en un cierto número de elementos. Entonces se itera un determinado número de pasos en el tiempo hasta que se produce la solución estacionaria. Para garantizar la existencia de un perfil estacionario calculamos la energía como función del tiempo $\Omega(t)$ sustituyendo la solución para cada tiempo en el funcional de la densidad [Ec. (5.1)] e identificamos un cierto valor de la energía que no cambia con el tiempo.

Para realizar los cálculos se usa una condición inicial obtenida mediante el análisis lineal de la Ec. cinética

$$\partial\phi/\partial t = -\delta\Omega/\delta\phi = - [2c\nabla^4\phi - 2g\nabla^2\phi - g'(\nabla\phi)^2 + f']. \quad (5.17)$$

En esta ecuación se sustituye la solución en una dimensión $\phi(x) \simeq \exp(ikx + \omega t)$ despreciando términos no lineales lo cual da como resultado una relación de dispersión, $\omega(k) = -2ck^4 - 2g_0k^2 + 2(2f_0 - 1)$, donde $k = 2\pi/\lambda$. El máximo de $\omega(k)$ es positivo y por lo tanto es el estado más inestable. Además las condiciones en la frontera imponen valores de k de la forma $k = 2\pi n/N$ donde n es un entero y N es el tamaño de la malla. Es decir, para $N = 120$, $f_0 = 0$, $c = 1$ y $g_0 = -3.2$, el máximo de $\omega(k)$ corresponde a un valor de $\lambda = 120/24$. Entonces una fase lamelar caracterizada mediante este valor de la longitud de onda es una elección conveniente del estado inicial.

5.3. Paredes planas

El problema en una dimensión corresponde a encontrar el perfil de la densidad $\phi(x)$ definido en una malla finita. Este perfil es solución de la Ec. Euler-Lagrange (5.3) y las condiciones en las superficies dadas mediante las Ecs. (5.4) y (5.5). Resolvemos tres casos del sistema de superficies planas inmersas en fases lamelares (Fig. 5.1). El primero corresponde a un sistema de dos paredes de ancho L separadas una distancia D y el segundo tiene que ver con una pared cuyo ancho D varía. En los dos casos anteriores el perfil se define en el intervalo $a \leq x \leq b$. El último caso se identifica con una pared de ancho L inmersa en una fase lamelar confinada mediante paredes localizadas en $x = 0, b$. La pared inmersa está separada por una distancia D de la pared derecha y por $b - D$ de la izquierda. En el primero y segundo caso se imponen condiciones en la frontera periódicas donde $u_{1,2}(a) = u_{1,2}(b + 1)$ y $u_{1,2}(a - 1) = u_{1,2}(b)$. En el tercer caso las paredes son rígidas con ciertos

valores de los parámetros de pared y se deben satisfacer las condiciones de superficie [Ecs. (5.4) y (5.5)].

Escogemos los parámetros de bulto con los valores $g_0 = -3.2$, $f_0 = 0$ y la condición inicial $\phi_0(x) = 0.07 \cos(2\pi x/5)$, debido al análisis lineal de la Ec. (5.17). Los cálculos se realizan con un espacio entre los nodos de $\delta = 1.0$ y en el tercer caso la malla se refina dos veces.

Una vez que obtenemos los perfiles estacionarios calculamos la energía en función de la separación D entre paredes. Ésta se obtiene al sustituir los perfiles estacionarios en la Ecs. (5.1) y (5.2) con lo cual se definen las contribuciones en el bulto y la superficie: $\Omega(D) = \Omega_b(D) + \Omega_s(D)$. La fuerza se calcula derivando la energía en la forma $F(D) = -(\Omega_{k+1} - \Omega_k)/\Delta$, con $\Delta = 1.0$.

En el sistema de dos paredes inmersas en una fase lamelar los parámetros de superficie son $\omega_s = 4.0$, $g_s = -4.0$ y $\mu_s = 0$. Los perfiles estacionarios para cuatro configuraciones se muestran en la Fig. 5.2 donde se observa la introducción de capas lamelares conforme se separan las paredes. En particular estos perfiles estacionarios corresponden a los primeros cuatro máximos de la energía libre de la Fig. 5.3.

El cálculo de la energía libre en función de la distancia $D = 2|x_c|$ entre las paredes se muestra en la Fig. 5.3, donde la energía se calcula como $\Omega(D) = \Omega_b(D) + \Omega_{s1}(D) + \Omega_{s2}(D)$. La energía $\Omega(D)$ y la fuerza $F(D)$ son funciones periódicas con $\lambda \simeq 6.0$, un valor distinto del valor inicial $\lambda = 5.0$, debido a las condiciones periódicas en este sistema finito, al refinamiento de la malla y a la presencia de las paredes. Observamos además que existe una fuerza entre las paredes que oscila entre interacciones repulsivas y atractivas. Es de notar que las bajadas abruptas hacia interacciones atractivas y las subidas abruptas hacia las interacciones repulsivas, en la Fig. 5.3 (a), son (hasta donde pudimos establecer) escalones sin ningun valor intermedio entre la parte repulsiva y la parte atractiva. Esta fuerzas se deben a frustraciones en la formación de lamelas en las tres regiones de líquido, por lo que el comportamiento oscilatorio de la energía y la fuerza tiene que ver con la introducción y desaparición de una capa lamelar entre las paredes como se puede observar en la Fig. 5.2 (a) y (b). En (a), $\phi(x)$ es caracterizado por 2λ y 3.5λ en las regiones donde $-10.5 \leq x \leq 10.5$ y $-60 \leq x \leq -30.5, 30.5 \leq x \leq 60$, respectivamente. Cuando la separación aumenta, $\phi(x)$ ahora se identifica por 3λ en cada una de las regiones donde $-13.5 \leq x \leq 13.5$ y $-60 \leq x \leq -33.5, 33.5 \leq x \leq 60$, respectivamente. Es decir en $-13.5 \leq x \leq 13.5$ se introdujo una longitud de onda y en las otras dos regiones del

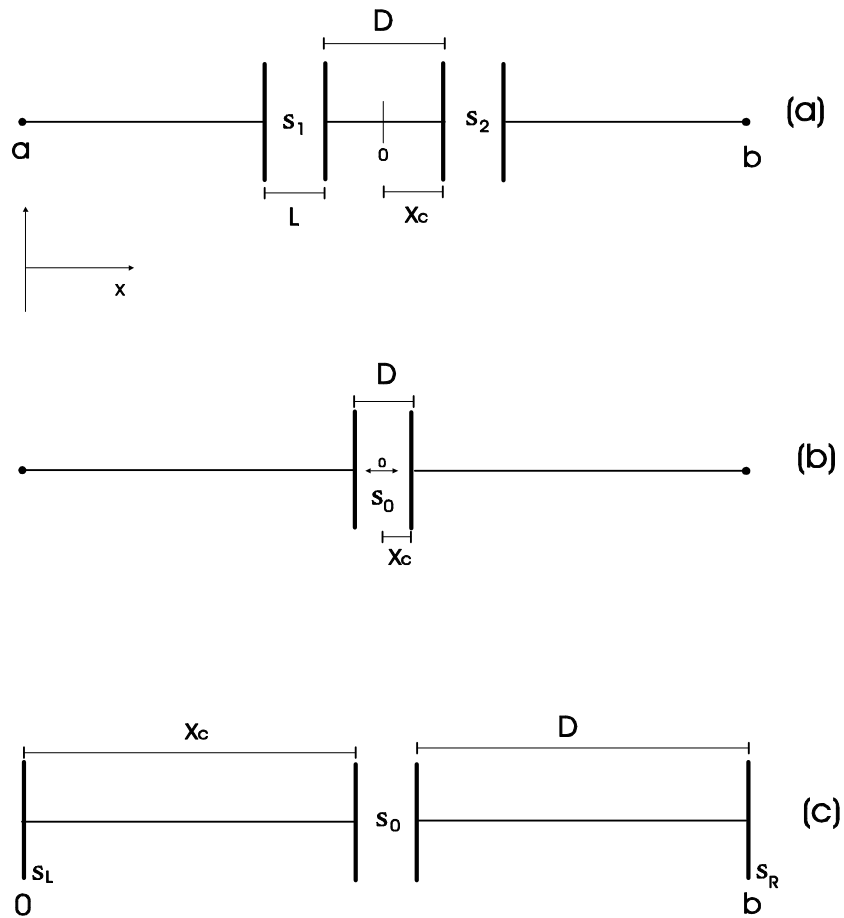


Figura 5.1: Representaciones esquemáticas del sistema en una dimensión donde paredes planas son inmersas en fases lamelares. En (a) se representa un sistema de dos paredes (s_1 y s_2) de ancho L separadas por una distancia $D = 2|x_c|$ con condiciones en las fronteras periódicas. (b) Corresponde a una pared s_0 cuyo ancho D cambia y en (c) se muestra un sistema de una pared s_0 de ancho L inmersa en una fase lamelar confinada por paredes s_L y s_R localizadas en los límites de la malla $x = 0, b$. La distancia x_c se mide desde el origen hasta una de las fronteras de las paredes. En (a) y (b) $a \leq x \leq b$.

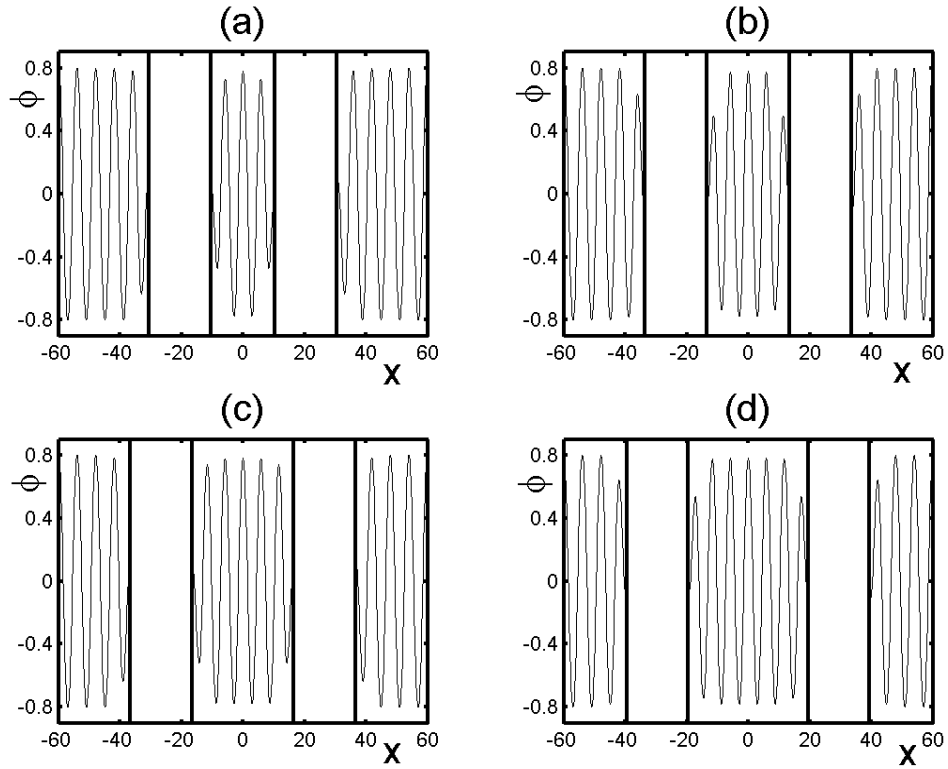


Figura 5.2: Perfiles estacionarios para diferentes distancias D entre dos superficies de ancho $L = 20$. $\phi(x)$ se define en tres regiones donde $-60 \leq x \leq -x_c - L$, $-x_c \leq x \leq x_c$, $x_c + L \leq x \leq 60$. En (a), (b), (c), (d) $D = 21$, $D = 27$, $D = 33$ y $D = 39$ respectivamente. Las ecuaciones se resuelven para 1000 iteraciones en el tiempo.

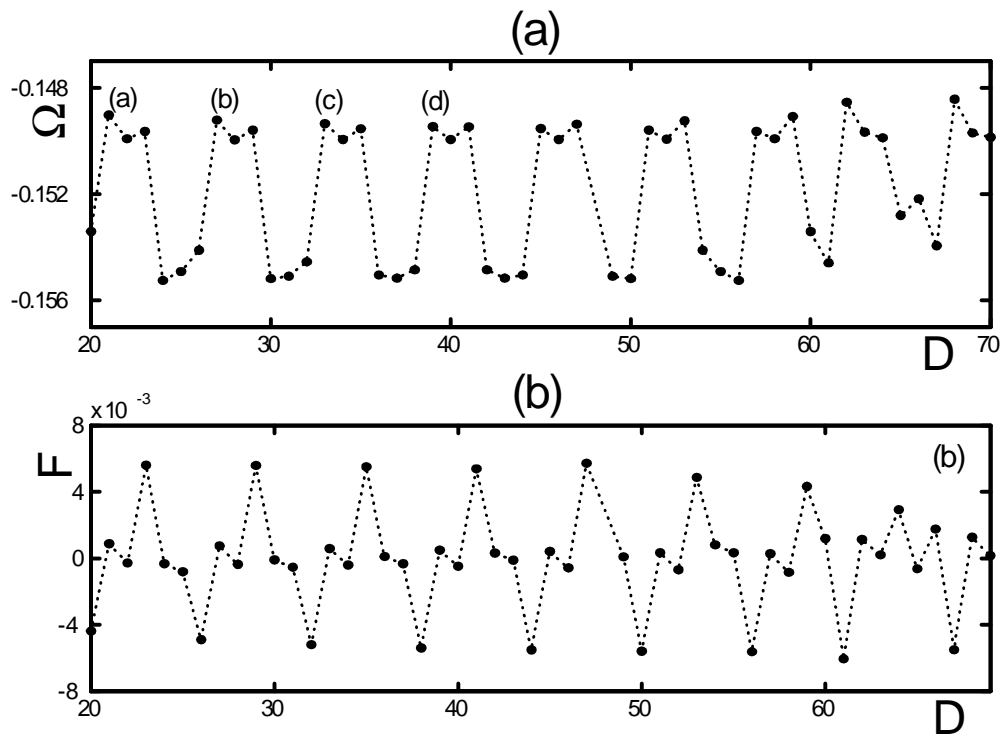


Figura 5.3: (a) Energía Ω y (b) fuerza F escaladas con la longitud de la malla ($|b - a| = 120$) en función de la separación D entre paredes. Los cuatro primeros máximos corresponden a los perfiles de la Fig. 5.2. La fuerza oscila entre interacciones repulsivas y atractivas.

perfil desaparecieron dos medias longitudes de onda.

Por otro lado conforme la separación entre las paredes aumenta la energía crece y para $D \geq 60$, se observa el efecto de las condiciones en la frontera periódicas. Además podemos notar que en este sistema, en suma a las interacciones entre las paredes sólidas, se involucra el efecto del confinamiento del fluido de forma evidente en la región donde $-x_c \leq x \leq x_c$ y en $-60 \leq x \leq -(x_c + L)$, $x_c + L \leq x \leq 60$ ya que la distancia entre las paredes aumenta en el centro de la región, pero disminuye en los bordes al mismo tiempo.

El segundo caso implica un sistema de una pared inmersa en la fase lamelar cuyo ancho $D = 2|x_c|$ cambia. Los parámetros de bulto son los mismos que en el caso anterior y los de la superficie tienen los valores $\omega_s = 4.0$, $g_s = 4.0$ y $\mu_s = 4.0$. El problema es análogo a un fluido confinado por dos paredes debido a las condiciones en la frontera periódicas. En la Fig. 5.4 se muestran los cálculos de tres perfiles estacionarios conforme la distancia entre las paredes aumenta. Se observa como en (b) y (a) se ha introducido una capa en la vecindad de cada pared. Conforme la distancia entre paredes aumenta, el fluido es confinado a una región cada vez menor. En la Fig. 5.5 se puede observar el cálculo de la energía $\Omega(D) = \Omega_b(D) + \Omega_{s0}$ y la fuerza $F(D)$ en este sistema donde cada función es periódica con $\lambda \simeq 10$. Este periodo corresponde a dos longitudes de onda asociadas a la configuración inicial debido a que en cada máximo se introducen dos lamelas (una en la vecindad de cada pared). Este efecto se observa en la Fig. 5.4 (a), donde el perfil se caracteriza por tener 21 longitudes de onda respecto a (b), donde se describe por 19 longitudes de onda. La periodicidad de la fuerza implica la variación de interacciones atractivas y repulsivas entre las paredes cuando cambia la separación entre éstas. El crecimiento monótono de la curva de $\Omega(D)$ es debido al confinamiento, mientras que los saltos abruptos se deben a la frustración de introducción de las lamelas. La fuerza entre las paredes es atractiva excepto en un número discreto de puntos donde $D \sim n\lambda$ (n entero) resulta repulsiva.

El tercer caso es un sistema de una pared inmersa en un fluido confinado por dos paredes. Aquí los parámetros asociados a la pared inmersa son definidos como $\omega_s = 1.0$, $g_s = 1.0$, $\mu_s = 0$, y los usados para cada una de las paredes que confinan la fase lamelar tienen los valores $\omega_{sp} = -1.0$, $g_{sp} = 1.0$ y $\mu_{sp} = 0$, con lo cual tenemos efectos de superficie tales que nos permiten estudiar las interacciones de esta pared inmersa con las dos paredes localizadas en las fronteras. Usamos la misma condición inicial ya referida y en

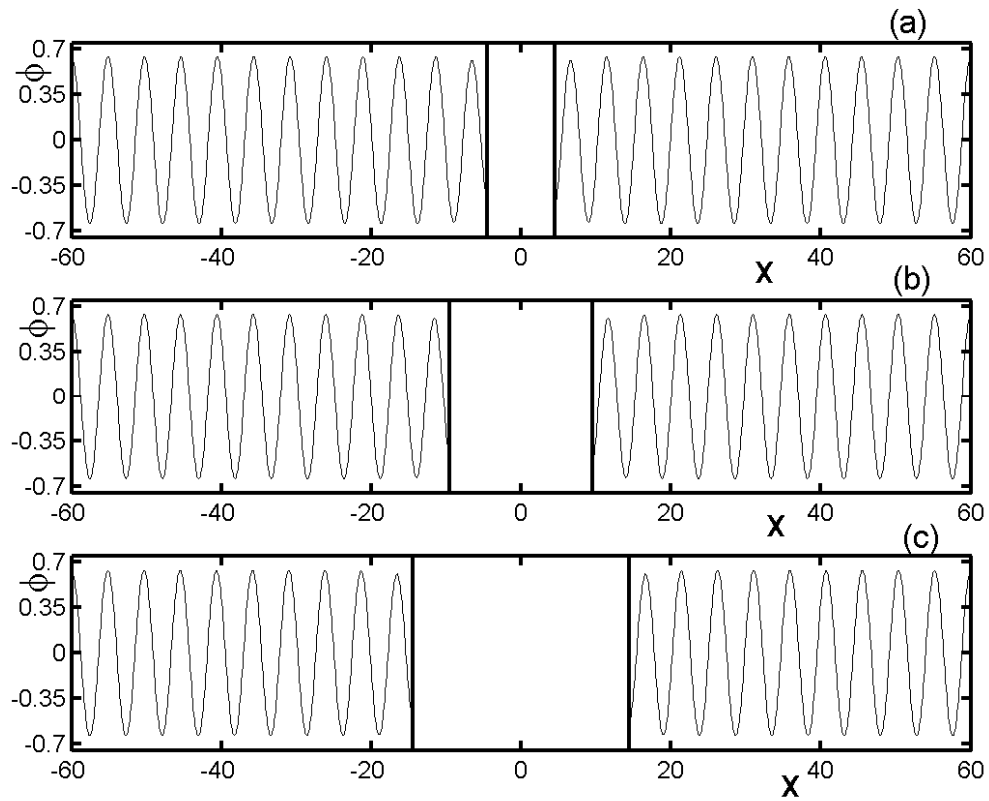


Figura 5.4: Perfiles estacionarios $\phi(x)$ donde la distancia entre las paredes es $D = 9.0, 19.0, 29.0$, en (a), (b) y (c) respectivamente. $\phi(x)$ se calcula en los intervalos $-60 \leq x \leq -x_c, x_c \leq x \leq 60$. Se observa también el efecto análogo de una pared cuyo ancho aumenta.

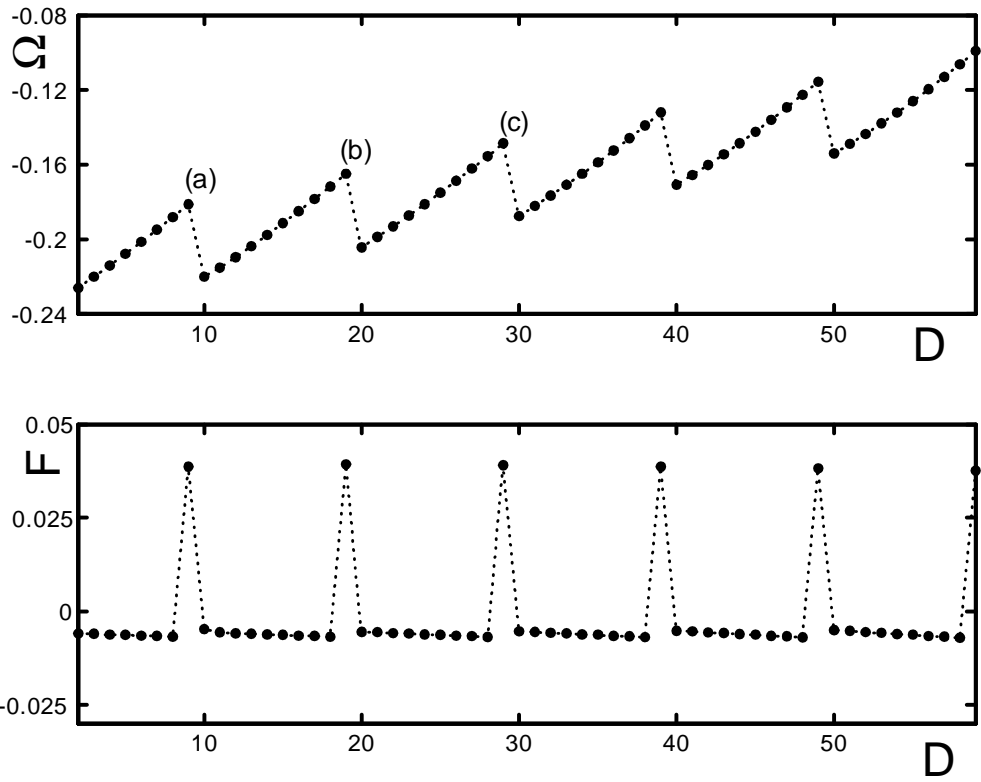


Figura 5.5: Cálculo de la energía Ω y la fuerza F escaladas con la longitud de la malla, cada una en función de la separación D entre las paredes. Las funciones son periódicas con $\lambda \simeq 10$.

los bordes de la malla, se imponen condiciones en la superficie de Neumann. En la Fig. 5.6 se observan dos configuraciones conforme varía la distancia D entre la pared inmersa y la pared derecha.

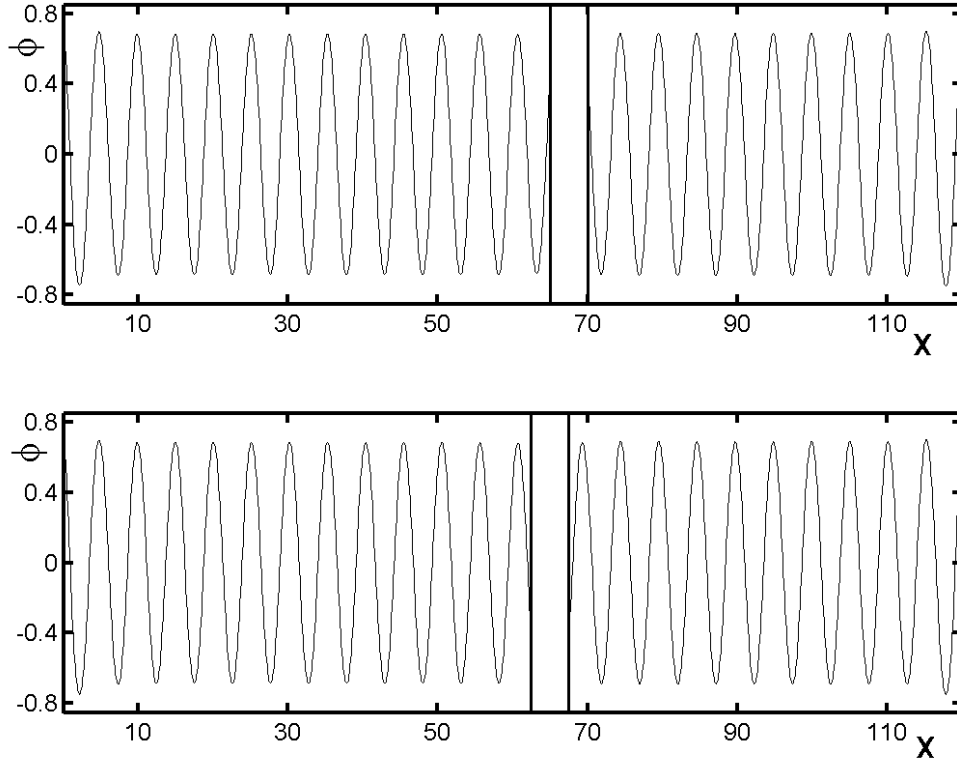


Figura 5.6: Perfiles estacionarios para una pared de ancho $L = 5$ inmersa en un fluido confinado. $\phi(x)$ se define en las regiones donde $0 \leq x \leq x_c$ y $x_c + L \leq x \leq 120$. En (a) $D = 55$ y en (b) $D = 57.5$. D corresponde a la distancia entre la pared inmersa y la pared derecha.

La energía total se obtiene al sustituir los perfiles estacionarios en la Ec. (5.1) y en la Ec. (5.2). La Ec. (5.2) produce las contribuciones superficiales en las paredes. Es decir, la energía es de la forma $\Omega(D) = \Omega_b + \Omega_{s0} + \Omega_{sL,R}$ donde el segundo término representa la contribución superficial de la pared inmersa y el tercero se asocia a la contribución de superficie de cada una de las paredes que confinan el fluido. El cálculo de la energía y la fuerza entre la superficie inmersa y las paredes se muestra en la Fig. 5.7. Aquí

$D = b - (x_c + L)$ es referida a la distancia entre la pared inmersa y la pared de la derecha localizada en $x = 120$. Las funciones son periódicas con una longitud de onda determinada como $\lambda \simeq 2.5$ asociada a media longitud de onda de la configuración inicial. Este valor tiene que ver con la introducción de media lamela en el lado izquierdo del sistema y la desaparición de media capa lamelar en el otro lado. Esto se observa en la Fig. 5.6, donde $\phi(x)$ es caracterizado por 13 longitudes de onda en $0 \leq x \leq 65$ y 10 longitudes de onda en $70 \leq x \leq 120$, para $D = 55$ y por 12 longitudes de onda en $0 \leq x \leq 62.5$ y 10 longitudes de onda en $67.5 \leq x \leq 120$, para $D = 57.5$.

Asimismo la periodicidad de la fuerza implica que las interacciones repulsivas y atractivas están asociadas a la inclusión de una media lamela en uno y otro lado de la configuración. Esto se debe en parte a que las interacciones de pared son simétricas (no contienen un término en el potencial químico de superficie μ_s).

Hay que hacer notar que a diferencia del caso anterior existe una zona bien determinada de potenciales repulsivos que son más fáciles de detectar. La fuerza es cercana a cero en la mayor parte del intervalo de D 's calculados y sólo es diferente de cero cuando el potencial tiene caídas y subidas abruptas. Hasta donde hemos podido determinar las caídas y subidas del potencial coinciden con la introducción de media longitud de onda de una lamela en un lado de la configuración.

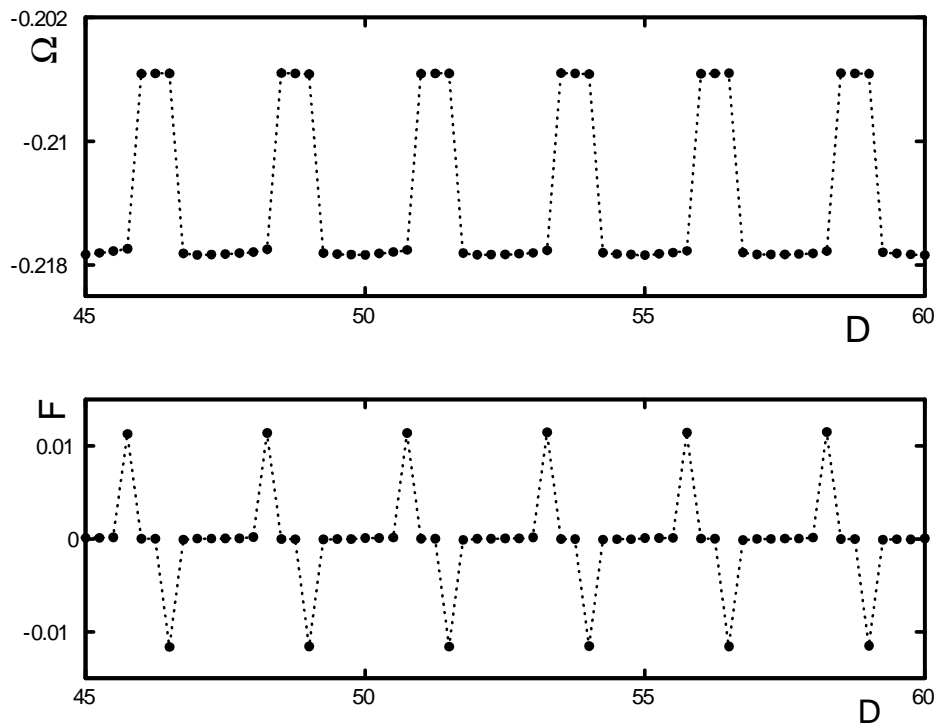


Figura 5.7: Cálculo de la energía Ω y la fuerza F para una pared plana inmersa en una fase lamelar confinada como función de la distancia D que separa la superficie s_0 de la superficie s_R . Dos de los mínimos ($D = 55$ y 57.5) son asociados a las configuraciones de la Fig. 5.6. Las funciones son periódicas con $\lambda = 2.5$.

5.4. Solución en dos dimensiones: Cilindros

El problema que vamos a tratar es el efecto que tiene la presencia de una superficie cilíndrica en una fase lamelar estable. El propósito es observar cómo los resultados de la sección anterior se modifican cuando la extensión de intrusión es finita en dos direcciones. Ahora el sistema de ecuaciones (5.8) con las condiciones en la superficie (5.12) se implementa en mallas rectangulares donde $a \leq x \leq b$, $c \leq y \leq d$, con cilindros de radio R . Una solución del sistema corresponde al perfil de la densidad $\phi(x, y) = u_1(x, y)$ y se resuelve con condiciones en la frontera periódicas sobre u_1 y u_2 donde $u_{1,2}(a, y) = u_{1,2}(b, y)$ y $u_{1,2}(x, c) = u_{1,2}(x, d)$. Otra solución se obtiene cuando se imponen condiciones en la frontera periódicas sólo en la dirección y y corresponde a un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada. El dominio de la solución se divide en elementos a través de diversos parámetros que caracterizan la malla y se escoge la máxima distancia entre nodos como δ .

Con este método podemos implementar un sistema de uno y dos cilindros en una malla rectangular y podemos resolver varios casos cuya representación se observa en la Fig. 5.8.

5.4.1. Caracterización de los parámetros de bulto

Para estudiar los efectos de la superficie cilíndrica sobre el sistema, analizamos el comportamiento en bulto de la mezcla a través del diagrama de fases de la Fig. 2.14. Esto nos permite identificar el intervalo de parámetros g_0 y f_0 donde la fase lamelar es estable. Para determinar los valores adecuados de estas cantidades se obtienen las soluciones del perfil $\phi(x, y)$ introduciendo dos cilindros para valores distintos de g_0 con $f_0 = 0$, con el dominio definido en los intervalos $-60 \leq x \leq 60$, $-35 \leq y \leq 35$. De esta forma escogimos $g_0 = -3.2$, lo cual garantiza que los efectos de tamaño finito son aceptables, ya que conforme g_0 es mas grande, λ aumenta y estos efectos son evidentes como se puede apreciar en la Fig. 5.9.

5.4.2. Caracterización de los parámetros de superficie

Una vez que definimos los parámetros de bulto obtenemos los perfiles de la densidad estacionarios $\phi(x, y)$ donde $-60 \leq x \leq 60$, $-35 \leq y \leq 35$, lo cual nos permite estudiar diversas características del sistema a través de los parámetros de superficie del modelo. Encontramos varios regímenes

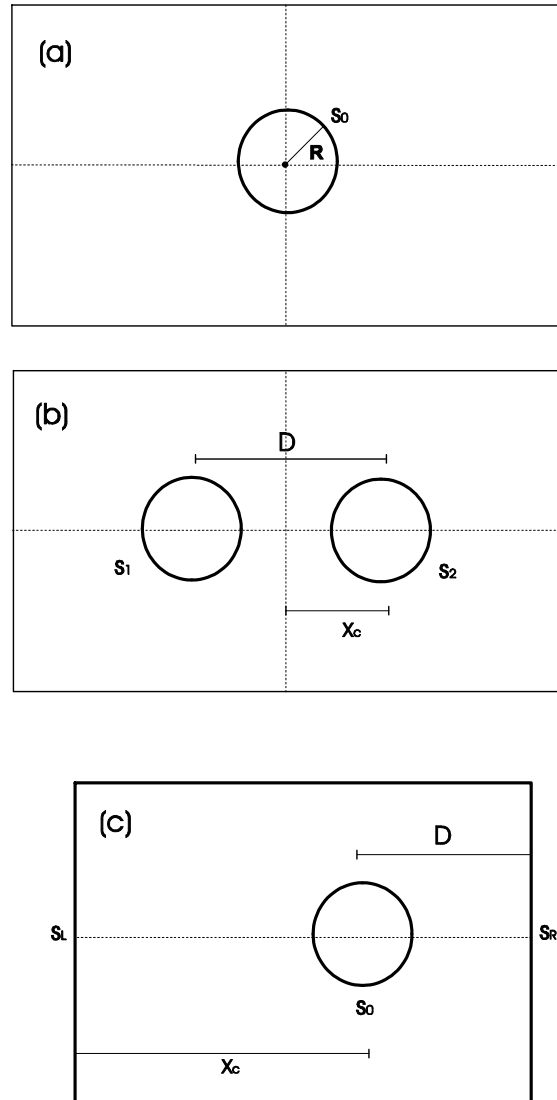


Figura 5.8: Cilindros de radio R inmersos en una fase lamelar representada en una malla rectangular definida por $a \leq x \leq b$, $c \leq y \leq d$. (a) Un cilindro (s_0) cuyo centro se encuentra en el origen. (b) Dos cilindros (s_1 y s_2) separados una distancia $D = 2|x_c|$ donde x_c es la distancia medida desde el origen hasta el centro de cada cilindro. (c) Un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada por paredes s_L y s_R donde $D = b - x_c$. En (a) y (b) se imponen condiciones en la frontera periódicas. En (c) las condiciones periódicas se imponen en la dirección y .

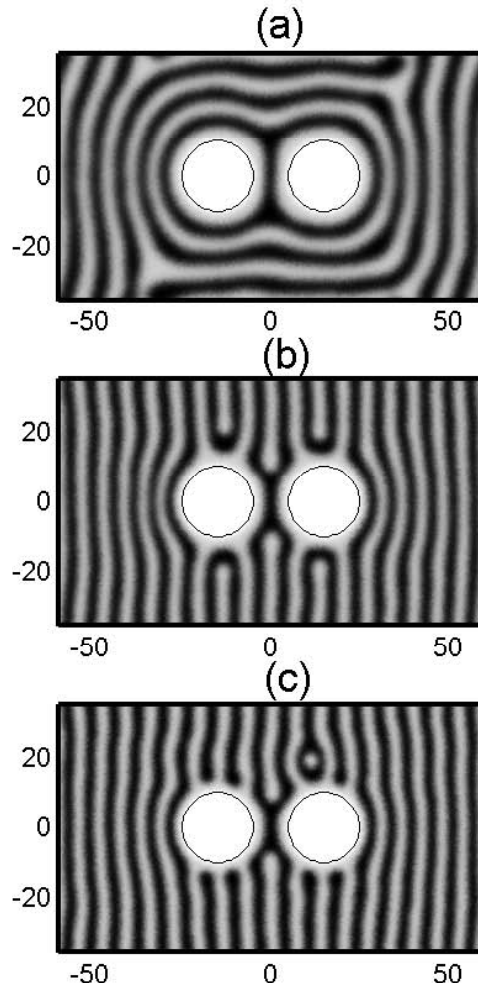


Figura 5.9: Efectos del tamaño finito de la malla en una arreglo lamelar en presencia de superficies cilíndricas. Se muestran las proyecciones en el plano $x - y$ del perfil de la densidad ϕ y su comportamiento con el parámetro g_0 . Los parámetros de pared son $\omega_s = g_s = \mu_s = -4.0$ y el de bulbo $f_0 = 0$. En (a) $-0.962 \leq \phi \leq 1.451$, $g_0 = -2.2$. En (b) $-0.944 \leq \phi \leq 1.444$, $g_0 = -2.7$ y en (c) $-0.959 \leq \phi \leq 1.442$, $g_0 = -3.2$. Las regiones claras corresponden a densidades positivas (fase rica en aceite) y las oscuras a densidades negativas (fase rica en agua). En (a) el efecto de la curvatura se extendió sobre todo el sistema ya que para este valor de g_0 el sistema está muy cerca del punto tricrítico del diagrama de fases.

correspondientes a distintos comportamientos de la superficie de un cilindro de radio R inmerso en el líquido. El cálculo de los perfiles se observa en la Fig. 5.11. Notamos que partiendo de un arreglo inicial de lamelas ordenadas (Fig. 5.10), donde $\lambda \simeq 5.0$, la superficie curvada influye en la configuración de tal modo que las lamelas son distorsionadas como consecuencia de la interacción con la superficie. Observamos además que debido a los efectos de la malla se localizan defectos puntuales y los arreglos presentan características particulares de acuerdo a los valores de los parámetros de superficie.

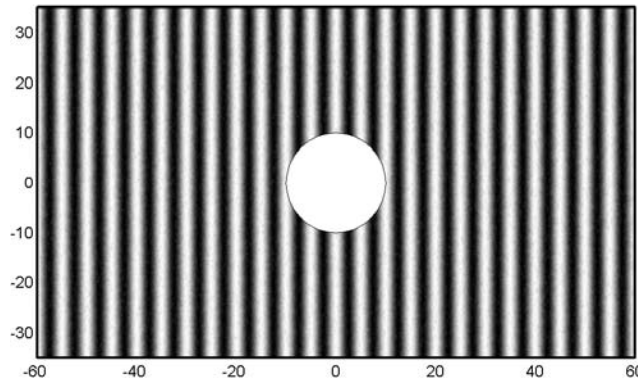


Figura 5.10: Arreglo lamelar inicial donde $\phi(x, y) = 0.07 \cos(2\pi x/\lambda)$.

Cuando $\mu_s = 0$, encontramos cuatro tipos de efectos de la superficie cilíndrica sobre las lamelas. El primero de éstos corresponde a los valores $\omega_s = g_s = 4.0$ de la Fig. 5.11(a). Los restantes corresponden a $\omega_s = g_s = -4.0$ [Fig. 5.11(b)], $\omega_s = -g_s = 4.0$ [Fig. 5.11(c)] y $\omega_s = -g_s = -4.0$ [Fig. 5.11(d)]. Para (a) las lamelas son distorsionadas por el efecto de la superficie y se observa como éstas convergen hacia el cilindro. Aquí se formó un defecto puntual asociado a una lamela localizada en la mitad de la malla. En (b) se obtiene una configuración distinta donde la fase rica en aceite está “mojando” la superficie en su mayoría. De igual forma las lamelas son distorsionadas curvándose de forma notoria en la cercanía de la superficie. También surgió un defecto puntual pronunciado en la mitad de la malla donde la fase rica en agua está mojando a la superficie. El caso en (c) muestra una configuración similar al de (a), pero ésta no presenta defectos. Se nota que el efecto de la curvatura de la superficie en las lamelas es más simétrico y existen en promedio un número menor de lamelas que se pegan a la superficie comparado

con el caso en (a). Es interesante notar que en las dos configuraciones (a) y (c) el valor de ω_s es negativo y el potencial de pared es repulsivo a las dos fases (agua) y (aceite) por tanto cerca de la superficie la densidad ϕ es muy cercana a cero. En la última configuración [(d)] se formó un defecto puntual en el lado izquierdo de la malla en la cercanía de la superficie. Esto es consecuencia de los efectos de la malla y de la condición inicial, además se observa como la fase de aceite quiere “mojar” a la esfera en la mayoría de su superficie [Fig. 5.12].

Si el campo de pared $\mu_s > 0$, la configuración también presenta lamelas deformadas debido a la superficie cilíndrica. En la Fig. 5.13 se muestra un arreglo lamelar donde la superficie prefiere la fase rica en agua. Las lamelas son deformadas de una forma simétrica con respecto a la superficie. El efecto de “curvado” o distorsión de las lamelas se extiende sobre todo el sistema.

Los resultados anteriores nos permiten entender los efectos de la superficie caracterizada por los parámetros ω_s , g_s y μ_s . Para $\mu_s = 0$, el efecto superficial se determina a través de ω_s , ya que si $\omega_s > 0$ el fluido tiende a secar la superficie y cuando $\omega_s < 0$, la superficie es mojada por una de las fases. Esto puede entenderse mediante la contribución superficial a la energía libre [Ec.(5.2)] ya que si $\omega_s < 0$ y $g_s > 0$ la energía baja. Para $\mu_s \neq 0$, podemos definir la afinidad de la pared por una de las fases, es decir, si $\mu_s > 0$ la superficie prefiere la fase rica en agua y si $\mu_s < 0$ el cilindro prefiere la fase rica en aceite. En todos estos casos se escogió $\delta = 1$, es decir si $\lambda = 5$, existen al menos 5 puntos de la malla por cada lamela.

5.4.3. Interacción entre dos cilindros

Podemos calcular los perfiles de la densidad $\phi(x, y)$ para un arreglo de dos cilindros inmersos en una fase lamelar estable. Los resultados se muestran y discuten en esta sección para distintos conjuntos de parámetros de la superficie donde los parámetros de bulto son $g_0 = -3.2$ y $f_0 = 0$.

El primer conjunto de parámetros corresponde a los valores $\mu_s = 4.0$, $\omega_s = g_s = -4.0$ y se refiere a las configuraciones de la Fig. 5.14. En (a) los cilindros se encuentran a una cierta distancia $D = 2|x_c|$, donde el arreglo lamelar se ha curvado y forma un puente de la fase rica en agua entre éstos. También se observan defectos puntuales como en el caso de un cilindro. En (b) aproximadamente dos lamelas se han introducido entre los cilindros y para la configuración (d) ya se han introducido tres lamelas.

Con cada perfil estacionario obtenemos la energía libre sustituyendo $\phi(x, y)$

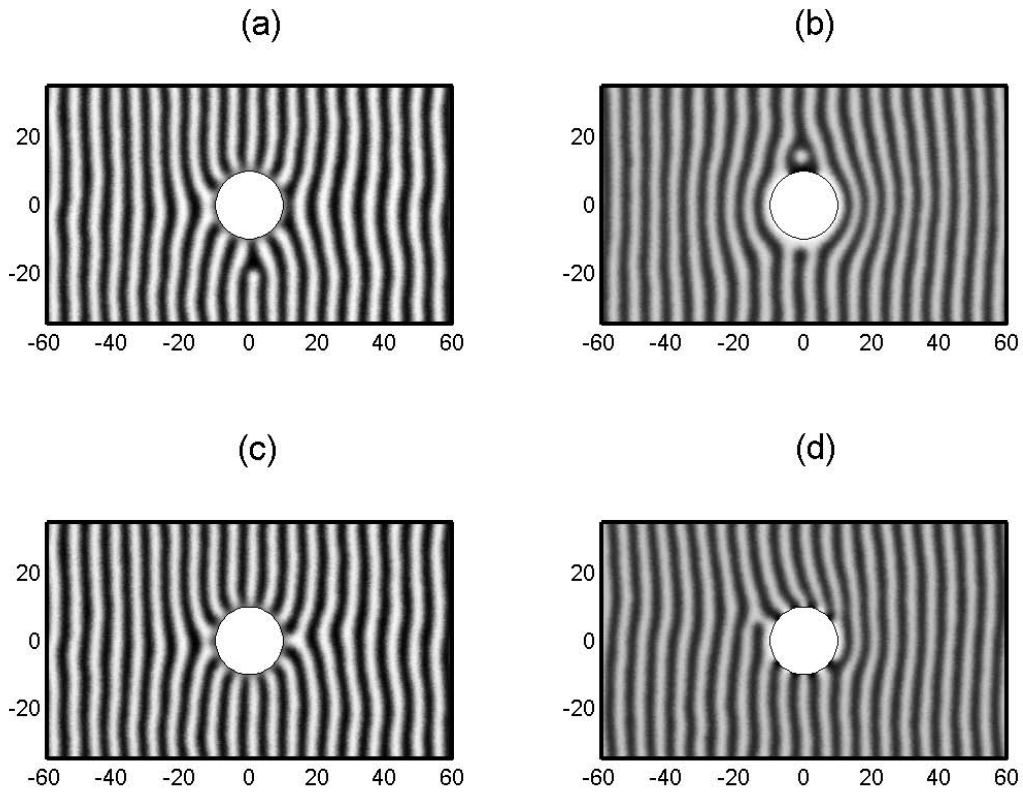


Figura 5.11: Perfiles de la densidad en el sistema de una cilindro inmerso en una fase lamelar. Los parámetros de bulo se indican en el texto, el radio del cilindro es $R = 10$. Para cada caso $\mu_s = 0$; en (a) $\omega_s = g_s = 4.0$, $-0.931 \leq \phi \leq 0.869$, en (b) $\omega_s = g_s = -4.0$, $-1.313 \leq \phi \leq 1.333$, en (c) $\omega_s = -g_s = 4.0$, $-0.892 \leq \phi \leq 0.919$ y en (d) $\omega_s = -g_s = -4.0$, $-1.25 \leq \phi \leq 1.374$.

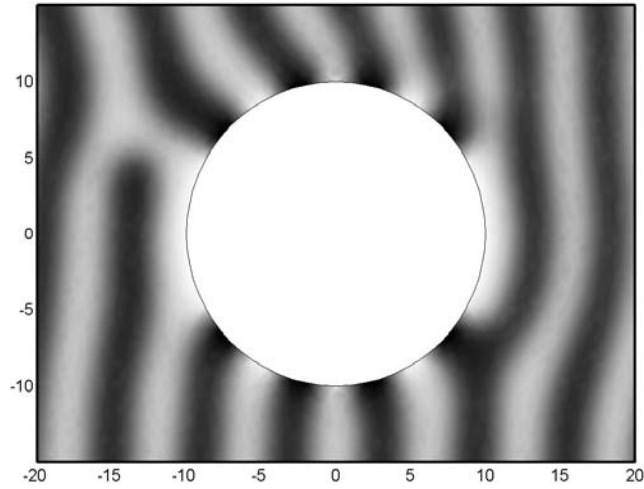


Figura 5.12: Detalle del efecto de la superficie curvada en el arreglo lamelar correspondiente a la Fig. 5.11 (d).

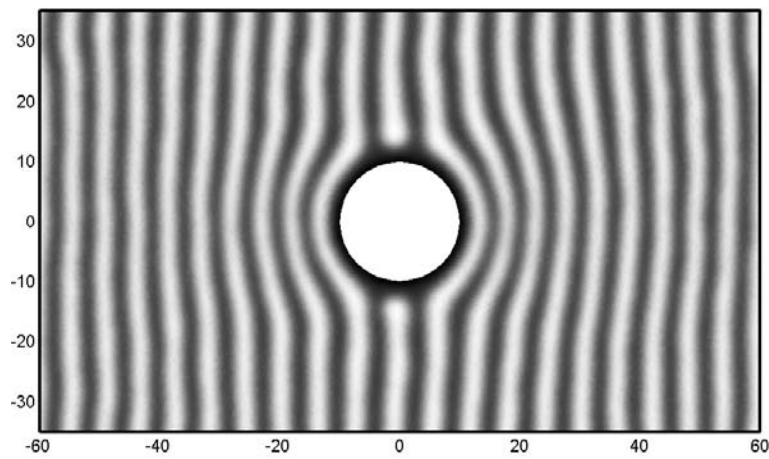


Figura 5.13: Efecto de la superficie en la configuración lamelar cuando los parámetros de pared son $\omega_s = g_s = -4 = -\mu_s$. Se puede observar que la superficie prefiere la fase rica en agua.

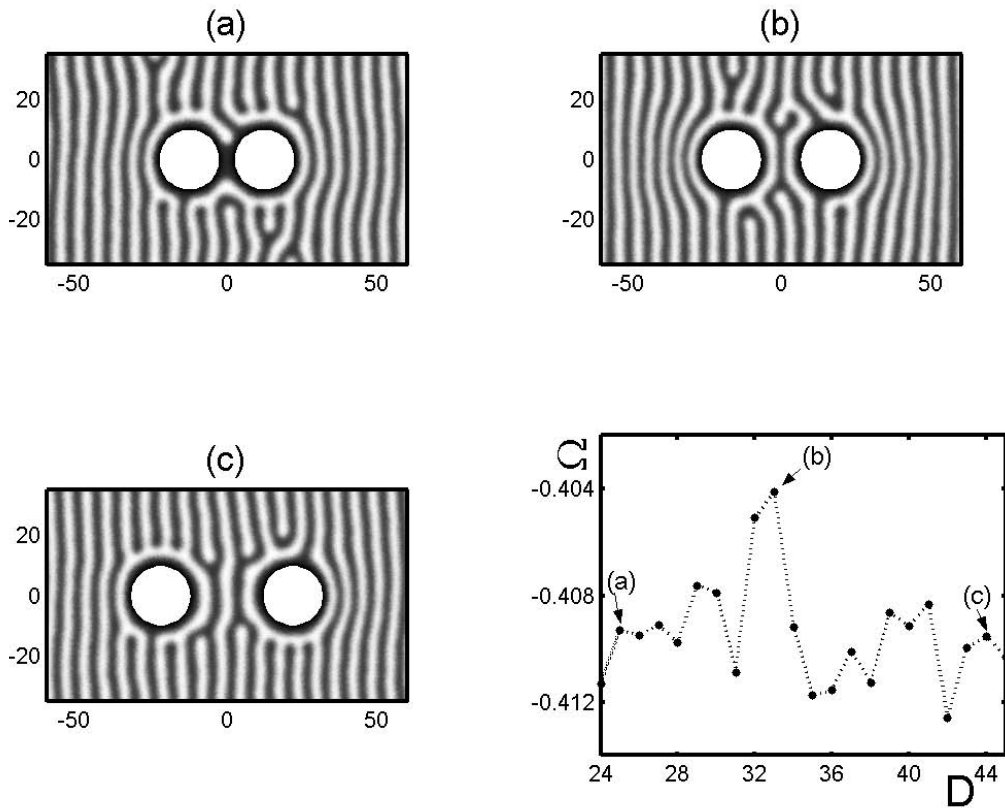


Figura 5.14: Energía $\Omega(D)$ y perfiles de la densidad $\phi(x, y)$ donde $-60 \leq x \leq 60$, $-35 \leq y \leq 35$. Las configuraciones (a), (b) y (c) corresponden a estados estacionarios para un sistema de dos cilindros inmersos en una arreglo lamelar conforme la separación entre éstos crece. La distancia es $D = 2|x_c|$, siendo x_c la coordenada correspondiente al centro de cada cilindro. En (a) $x_c = \pm 12.5$, $-1.44 \leq \phi \leq 0.95$, (b) $x_c = \pm 16.5$, $-1.442 \leq \phi \leq 0.94$ y (c) $x_c = \pm 22.0$, $-1.452 \leq \phi \leq 0.939$. La energía Ω en función de la separación D entre los cilindros está normalizada con el área de la malla. La curva discontinua es una guía.

en la Ec. (5.1) obteniendo la energía libre en el bulto Ω_b . La contribución de la superficie a la energía se obtiene sustituyendo los valores del perfil de la densidad determinados en las superficies en la Ec. (5.2). La energía queda determinada como $\Omega(D) = \Omega_b + \Omega_{s1} + \Omega_{s2}$ en función de la distancia D entre los cilindros. Esta energía se observa en la Fig. 5.14 donde $\Omega(D)$ está normalizada con el área de la malla $A = |(b - a)| \times |(d - c)|$. Aquí notamos un comportamiento aleatorio, donde la energía es una función con ruido asociado a la formación de defectos puntuales en las configuraciones de la Fig. 5.14 (a), (b) y (c) y a las características de la malla usada por el método del elemento finito. Es decir el cálculo depende de la malla lo cual indica que se necesita un valor de δ mas pequeño.

En el cálculo anterior el valor de la máxima distancia entre los nodos es de $\delta = 1$; es decir, existen cinco puntos de la malla en una longitud de onda. Aunque los perfiles convergen bien dentro de un parámetro de error de 10^{-6} , la energía libre siendo una suma sobre toda la malla puede no estar bien determinada. Así en el próximo problema reducimos el parámetro a $\delta = 0.55$, teniendo entonces 9 puntos por cada lamela. Claro que esto se paga porque aumenta el número de nodos y tenemos que reducir el tamaño del dominio para tener un número manejable de éstos.

Entonces ahora resolvemos un sistema con los valores de los parámetros de superficie $\mu_s = 4.0$, $\omega_s = -g_s = 4.0$. Como hemos mencionado, este caso es distinto al anterior ya que la malla es escalada respecto a la anterior donde el dominio se define en $-30 \leq x \leq 30$ y $-17.5 \leq x \leq 17.5$ y además el radio del cilindro es $R = 4.0$. Los perfiles de la densidad y la energía como función de la distancia D se observan en la Fig 5.15, donde los mínimos y máximos corresponden a los perfiles estacionarios. Podemos decir que la función $\Omega(D)$ oscila caracterizada por valores máximos y mínimos donde se observa que en el sistema se introducen capas lamelares, y las lamelas son distorsionadas en varias formas debido a la presencia de las superficies. Estos efectos se observan en (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) donde los perfiles se caracterizan por contener 9 lamelas en todo el dominio. En (a) se forma un puente de la fase rica en agua y en (b) ya se introdujo una lamela que se deforma debido a la interacción con las superficies. En las configuraciones (d) y (e) esta lamela es curvada de distintas formas, hasta que en (f) y en (g) se introducen dos y tres lamelas respectivamente.

En las curvas de energía contra distancia, encontramos tres mínimos en (c), (f) y (h), los cuales corresponden a la introducción de media lamela entre las dos superficies cilíndricas. La distancia entre estos mínimos es del

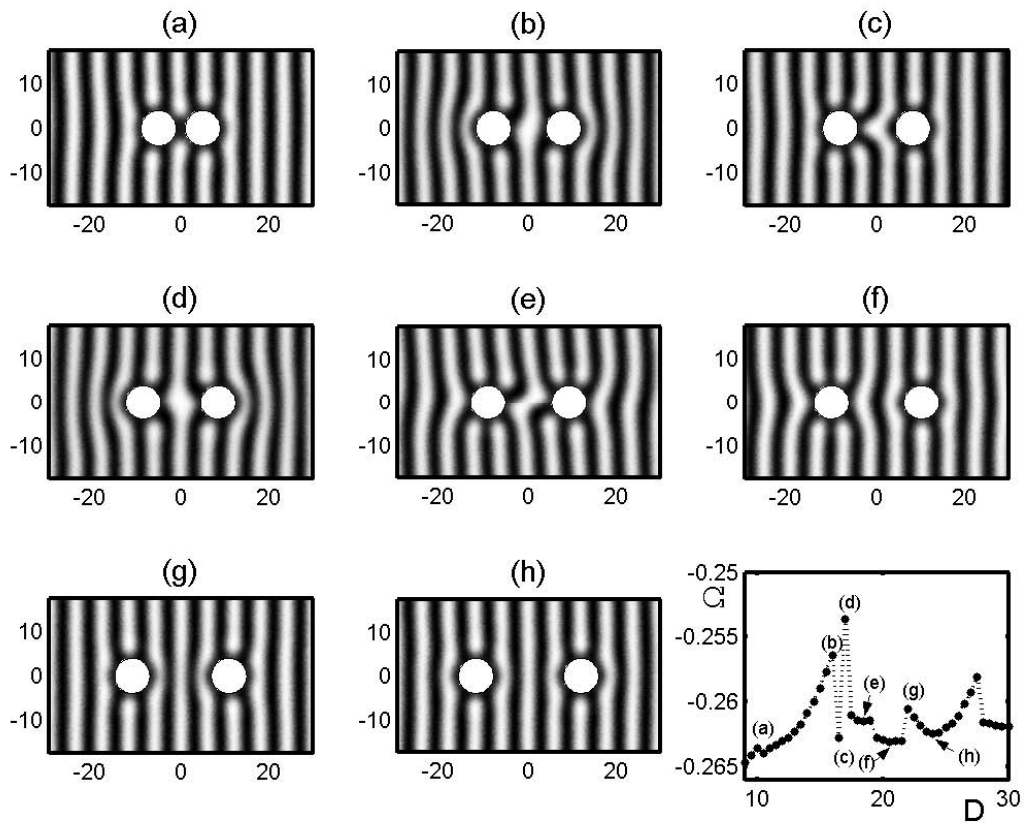


Figura 5.15: Energía $\Omega(D)$ y perfiles de la densidad $\phi(x, y)$ para un sistema de dos cilindros separados una distancia D . (a) $-0.820 \leq \phi \leq 0.862$, $D = 10$, (b) $-0.82 \leq \phi \leq 0.924$, $D = 16.0$, (c) $-0.853 \leq \phi \leq 0.982$, $D = 16.5$, (d) $-0.853 \leq \phi \leq 0.982$, $D = 17.0$, (e) $-0.864 \leq \phi \leq 0.93$, $D = 18.5$, (f) $-0.866 \leq \phi \leq 0.878$, $D = 20.5$, (g) $-0.817 \leq \phi \leq 0.865$, $D = 22$, (h) $-0.807 \leq \phi \leq 0.865$, $D = 24$.

orden de 3.7 que corresponde aproximadamente a media lamela. En el último mínimo en $D = 29$ los cilindros ya están muy cercanos por las condiciones a la frontera periódicas.

Otro conjunto de parámetros corresponde a los valores $\omega_s = -g_s = 4.0$, $\mu_s = 0$. Los resultados de la solución de este caso se aprecian en la Fig. 5.16 donde se obtiene el comportamiento del perfil de la densidad $\phi(x, y)$ para distintas posiciones de los cilindros y la energía Ω en función de la distancia D entre los cilindros. En esta figura observamos, en analogía con los sistemas anteriores, que la configuración inicial de lamelas ha sido deformada. Aquí los arreglos lamelares no forman puentes alrededor de los cilindros y no aparecen defectos puntuales.

Para este caso las lamelas convergen hacia las superficies cilíndricas porque $\omega_s > 0$. Cada una de estas configuraciones, (a), (b) y (c) corresponden a los máximos de la energía $\Omega(D)$ donde se observa que la energía Ω presenta un comportamiento oscilatorio en función de la distancia con $\lambda \simeq 4.0$, asociado a la introducción de medias lamelas.

El cálculo anterior fué refinado de tal forma que se realizó en una malla donde $-60 \leq x \leq 60$ y $-17.5 \leq y \leq 17.5$, con $R = 5.0$ y $\delta = 0.6$, con el mismo valor de los parámetros de superficie. Los resultados se muestran en la Fig. 5.17 donde se observan características similares a las encontradas en el caso anterior. En (a) se identifica media lamela introducida entre las dos superficies, en (b) existe $1\frac{1}{2}$ lamelas y para la configuración (c) ya se localizan $2\frac{1}{2}$ lamelas, lo que quiere decir que entre cada configuración se ha introducido una lamela.

Se observa una cierta periodicidad en la energía $\Omega(D)$ para el intervalo de distancias $16.0 \leq D \leq 30.0$, identificando una longitud de onda $\lambda \simeq 4.0$ entre los máximos (b) y (c). Observamos que para distancias pequeñas la energía Ω presenta máximos pronunciados debido a la introducción de una lamela en todo el dominio. Para $30.0 \leq D \leq 60.0$, se espera que el comportamiento sea simétrico debido a las condiciones en la frontera periódicas. Además como en casos anteriores existen algunos máximos que no hemos podido identificar con la estructura de las lamelas.

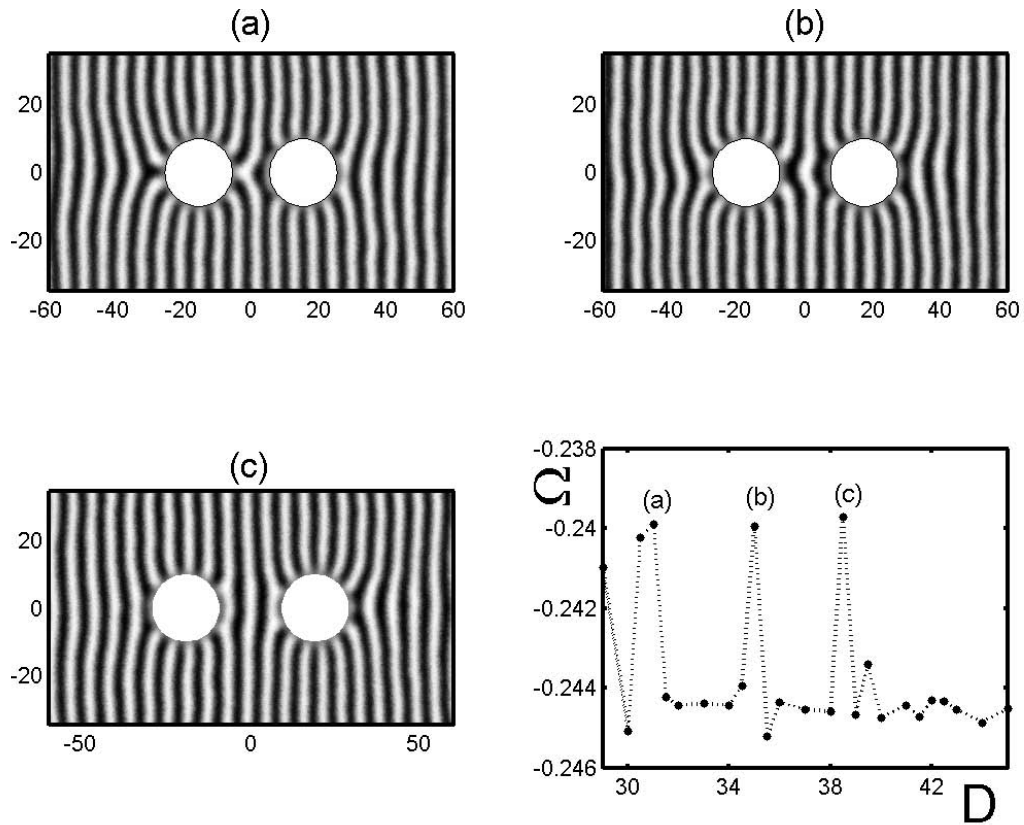


Figura 5.16: Energía $\Omega(D)$ y parámetro de orden $\phi(x, y)$ obtenidos para el sistema de dos cilindros inmersos en una fase lamelar. En (a), (b) y (c) $x_c = 15.5$, $-0.925 \leq \phi \leq 0.899$, $x_c = 17.5$, $-0.886 \leq \phi \leq 0.914$, $x_c = 19.25$, $-0.865 \leq \phi \leq 0.872$ respectivamente. La energía es oscilatoria con un periodo aproximado de media lamela.

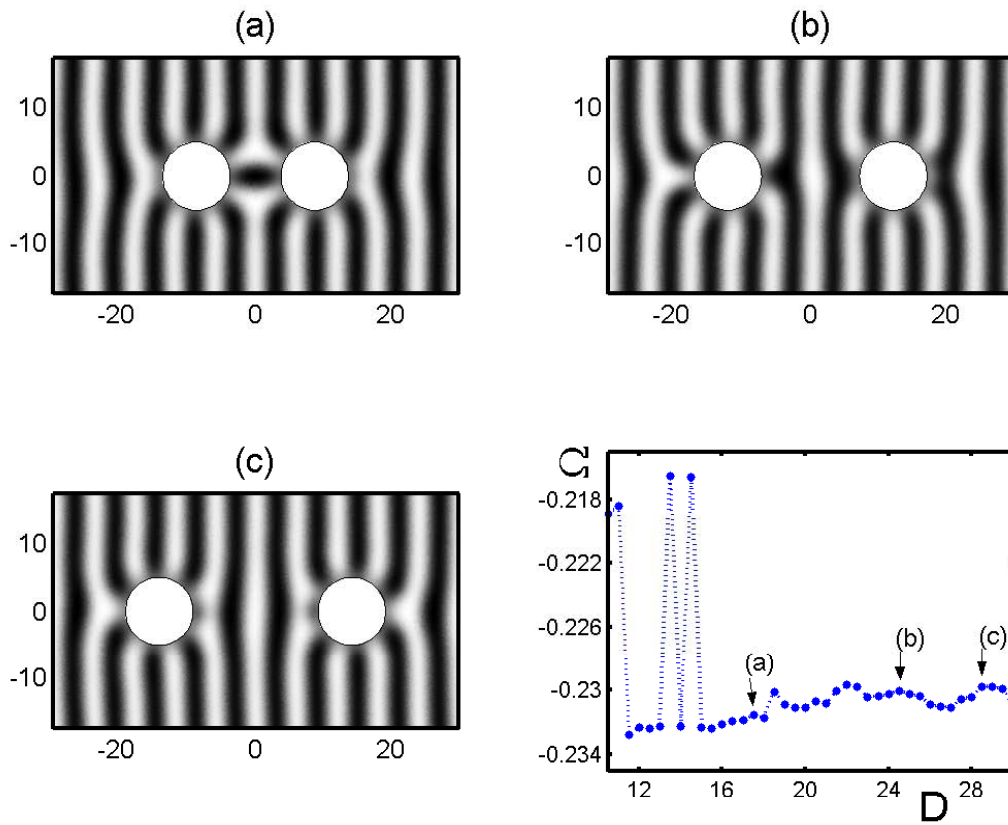


Figura 5.17: Perfiles de la densidad [(a), (b) y (c)] y energía $\Omega(D)$ calculada en el intervalo $10.5 \leq D \leq 30$ para el sistema a escala de la Fig. 5.16. En (a) $-0.876 \leq \phi \leq 0.924$, $D = 17.5$, (b) $-0.925 \leq \phi \leq 0.933$, $D = 24.5$, (c) $-0.890 \leq \phi \leq 0.911$, $D = 28.5$. Las configuraciones anteriores corresponden a los máximos señalados en la energía.

5.4.4. Cilindro inmerso en una fase lamelar confinada

Para estudiar el sistema de un cilindro inmerso en una fase lamelar y su interacción con una pared plana resolvemos la ecuación cinética en una malla rectangular donde $0 \leq x \leq 90$, $-35 \leq y \leq 35$, introduciendo condiciones en la frontera periódicas en la dirección y . Dos paredes se localizan en $x = 0$ y en $x = 90$ e interaccionan con el fluido.

En este sistema podemos estudiar las configuraciones conforme el cilindro se aleja o se acerca a una de las paredes. En este caso estudiamos la interacción del cilindro con la superficie de la derecha. Los parámetros de superficie del cilindro se escogen como $\omega_s = -g_s = 4.0$, $\mu_s = 0$ y para las paredes planas $\omega_{sp} = g_{sp} = -4.0$, $\mu_{sp} = 0$. Esto permite alinear las lamelas a lo largo de las paredes activas. Los parámetros de bulto corresponden a los usados en la sección anterior para el sistema de dos cilindros.

Partimos de la misma condición inicial $\phi(x, y) = 0.07 \cos([2\pi x/5])$ introducida en los caso anteriores, encontrando soluciones estacionarias para un tiempo $t = 2000$ en cada caso. En la Fig. 5.18 calculamos cuatro configuraciones donde el cilindro se acerca a la pared. Observamos que el efecto del cilindro es similar al obtenido en los resultados previos. Es decir las lamelas se deforman y convergen hacia el cilindro como en la Fig. (a) donde las paredes tienen preferencia por la fase de aceite ó agua. En la configuración (b) una de las lamelas se deforma de tal manera que se está rompiendo como ya lo ha hecho en la Fig. (c). En la configuración de la Fig. (d) una media lamela de la fase rica en aceite está en contacto con el cilindro en su extremo derecho.

Otra secuencia de configuraciones se calcula en la Fig. 5.19 donde de igual forma se sigue observando el efecto de las superficies, es decir las lamelas siguen deformándose y rompiéndose conforme el cilindro se acerca a una de las paredes. En (g) la capa de la fase de aceite cercana a la pared derecha presenta una deformación notoria en el lado cercano al cilindro. En la Fig. (h) se observan dos defectos puntuales producto de la naturaleza de la malla en el método numérico.

Con estos perfiles calculamos la energía $\Omega(D) = \Omega_b(D) + \Omega_{sL}(D) + \Omega_{sR}(D)$ que resultó tener un comportamiento aleatorio. Esta función presenta ruido debido a las características de la malla, a los defectos puntuales y a que el término $\Omega_{sL} + \Omega_{sR}$ es muy grande. Entonces, con el fin de mejorar el cálculo resolvimos el sistema en una malla escalada definida en el dominio $0 \leq x \leq 60$ y $-17.5 \leq y \leq 17.5$ con $R = 4.0$. Así la malla se puede dividir en

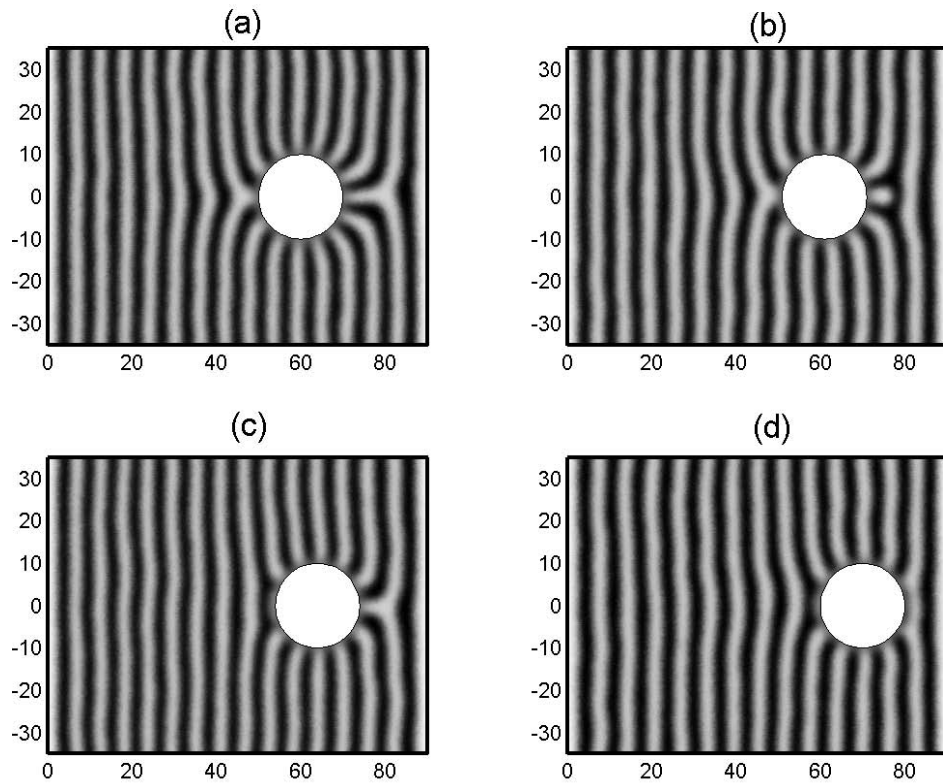


Figura 5.18: Primera secuencia de perfiles de la densidad $[\phi(x, y)]$ obtenidos para el sistema de un cilindro y dos paredes donde la posición del cilindro cambia. En (a), (b), (c) y (d), $x_c = 60$, $-0.932 \leq \phi \leq 1.348$, $x_c = 61$, $-0.938 \leq \phi \leq 1.349$, $x_c = 64$, $-0.917 \leq \phi \leq 1.352$, $x_c = 70$, $-0.875 \leq \phi \leq 1.352$ respectivamente. El radio es $R = 10$. La configuración inicial corresponde a lamelas orientadas en la dirección de las paredes planas.

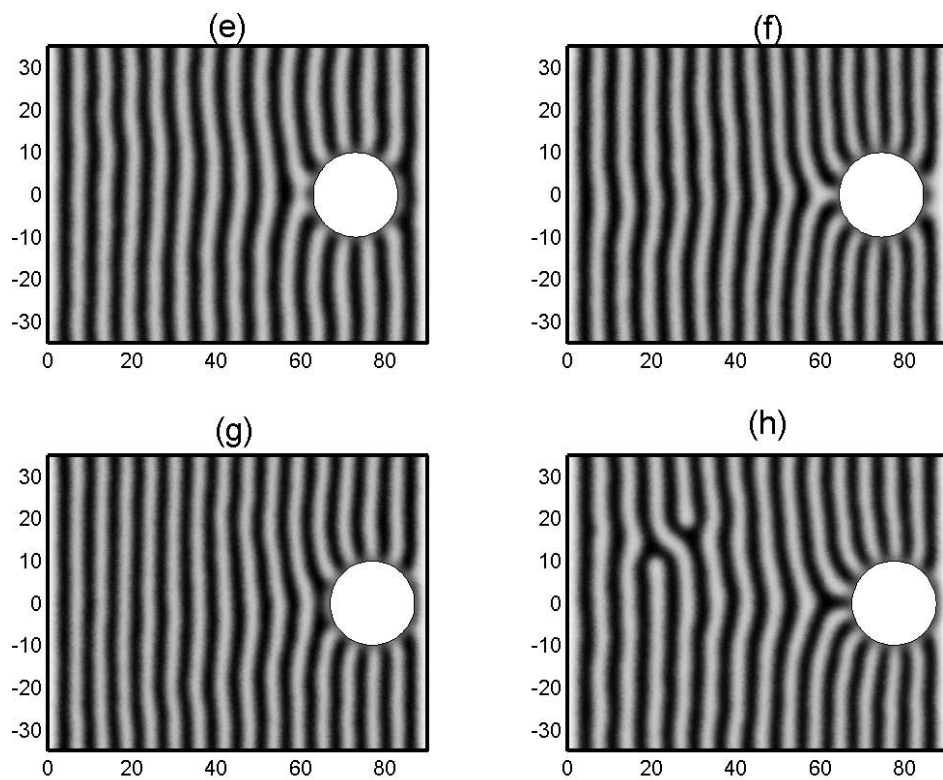


Figura 5.19: Segunda secuencia de perfiles $[\phi(x, y)]$ donde $x_c = 73, 74.5, 77, 77.5$ y $-0.915 \leq \phi \leq 1.348, -0.868 \leq \phi \leq 1.353, -0.859 \leq \phi \leq 1.339$ y $-0.925 \leq \phi \leq 1.355$ en (e), (f), (g) y (h) respectivamente. En (h) se observan defectos puntuales.

un número grande de elementos y se puede definir con una mejor precisión el perfil $\phi(x, y)$. El término de la energía superficial se redujo escogiendo los siguientes valores para los parámetros de las paredes (s_L y s_R), $\omega_{sp} = -0.05$, $g_{sp} = -4.0$ y $\mu_{sp} = 0$ y para el cilindro $\omega_s = 4.0$, $g_s = -4.0$ y $\mu_s = 0$.

El cálculo de los perfiles estacionarios se muestra en la Fig. 5.20. La energía como función de la distancia D y las configuraciones cercana a la inicial y final se muestran en la Fig. 5.21 lo que corresponde a una función oscilatoria la cual presenta mínimos localizados y máximos. Estos extremos son asociados a la introducción de capas lamelares entre el cilindro y la pared s_R y a la deformación de estas lamelas debido a la presencia del cilindro y de las dos superficies. Dicho efecto se aprecia en la Fig. 5.20 donde en (a) se observa una capa de la fase rica en agua y una capa de la fase rica en aceite deformada. Esta configuración corresponde a un mínimo. Conforme se separa el cilindro de la pared en (b) se observa como la capa de la fase rica en aceite se ha separado de la superficie cilíndrica y aparece otra capa de la fase rica en agua deformada por el cilindro. En (c) de manera similar existen dos capas de la fase rica en agua entre la pared y el cilindro y además una capa de la fase rica en aceite curvada hacia la superficie cilíndrica la cual en la configuración (c), se ha desprendido. Además de que una capa de la fase rica en agua se mantiene en contacto con el cilindro.

En este caso encontramos dos efectos. El primero ya descrito es la sucesiva inclusión de media lamela entre la pared de la derecha y el cilindro. El segundo corresponde a una inclusión de una lamela completa en todo el dominio, como sucede en algunos de los casos anteriores. Todos los mínimos de la energía Ω corresponden a sistemas en los que hay 10 lamelas mientras que en el resto de los otros puntos de la curva, caben 11 lamelas completas. No encontramos una clara periodicidad en este comportamiento y además hay que notar que es fácil perder un mínimo en el cálculo ya que están muy localizados.

Este cálculo se modifica cuando la malla se desplaza una posición en la dirección x y queda determinada en el dominio $1 \leq x \leq 61$ y $-17.5 \leq y \leq 17.5$. De esta manera la condición inicial cambia y podemos obtener resultados que presentan otras características. Estos cálculos se detallan en las Figs. 5.22 y 5.23, los cuales corresponden a las proyecciones de los perfiles de la densidad $\phi(x, y)$ conforme la distancia $D = 61 - x_c$ entre el cilindro y la pared de la derecha aumenta, y a la energía $\Omega(D)$ respectivamente.

Analizando las configuraciones (a)-(c) se puede determinar que de un lado se introduce una media lamela y del otro lado desaparece. Esto se puede identificar cuando en cada una de las configuraciones escogemos $y = 0$ y

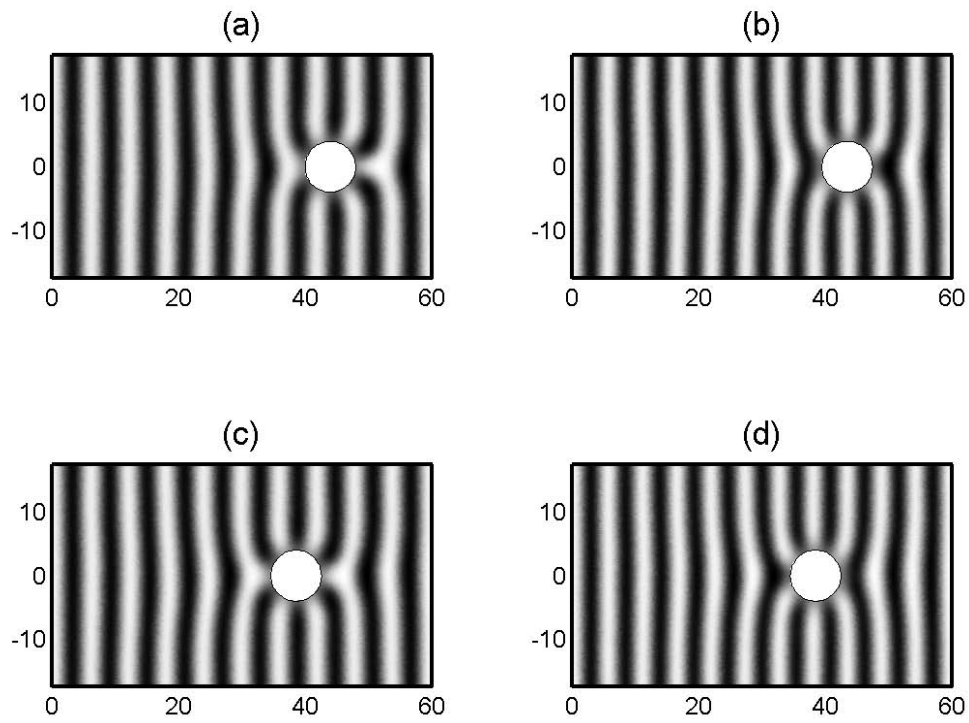


Figura 5.20: Perfiles de la densidad para un cilindro inmerso en una fase lamelar confinada conforme el cilindro se aleja de la pared de la derecha. (a) $-0.885 \leq \phi \leq 0.918$, $D = 16.0$, (b) $-0.817 \leq \phi \leq 0.836$, $D = 16.5$, (c) $-0.86 \leq \phi \leq 0.848$, $D = 21.0$, (d) $-0.817 \leq \phi \leq 0.823$, $D = 21.5$.

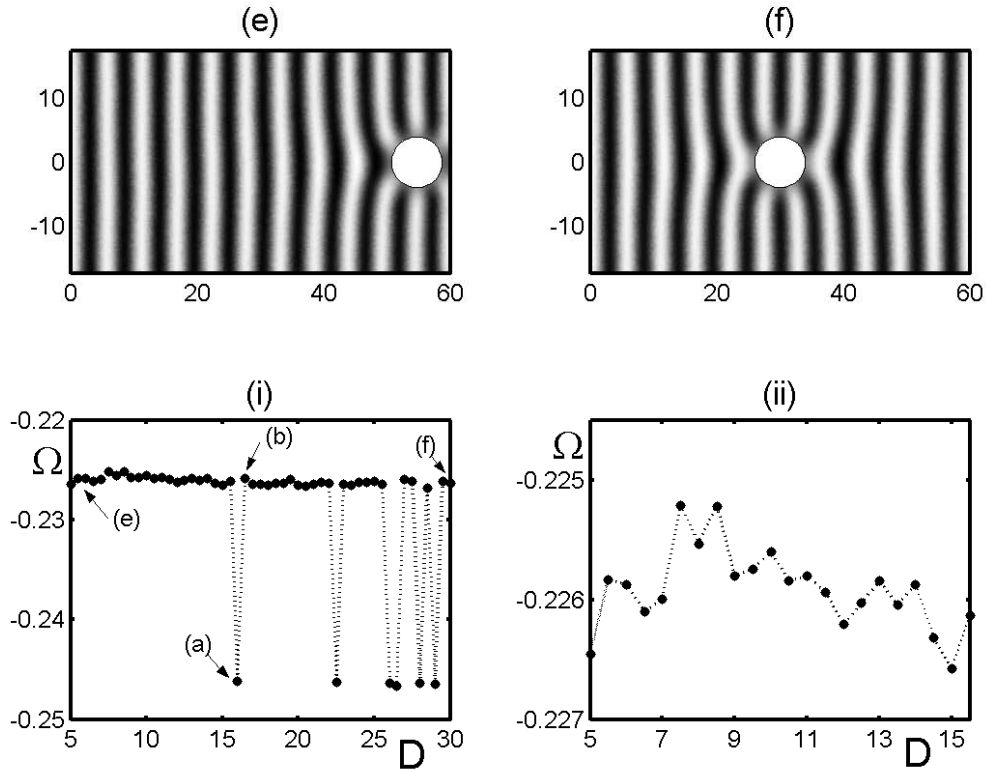


Figura 5.21: (i) Energía $\Omega(D)$ donde $15 \leq D \leq 30$ se refiere a la distancia con respecto a la pared de la derecha (s_R). El comportamiento es simétrico para $D > 30$. Las configuraciones (a) y (b) señaladas en $\Omega(D)$ se asocian a los perfiles de la Fig. 5.20. Las configuraciones (e) y (f) corresponden a $-0.783 \leq \phi \leq 0.811$, $D = 5.25$, $-0.815 \leq \phi \leq 0.798$, $D = 30$ respectivamente. (ii) Detalle de la energía Ω para $5.0 \leq D \leq 15.5$ donde se observa el comportamiento aleatorio de ésta.

caracterizamos los perfiles en una dimensión, identificando las zonas oscuras como mínimos y las zonas claras como máximos, además de que en la superficie $\phi \approx 0$. De esta manera en el caso (a) el perfil en una dimensión se caracteriza por $(7 + 3/4)$ lamelas del lado izquierdo y en el derecho por $(1/4)$ de una lamela. Para la configuración (b) el perfil cuenta con $(7 + 1/4)$ lamelas en el lado izquierdo y $(3/4)$ de lamela en el derecho lo que quiere decir que en (b) desaparece y se introduce $(1/2)$ lamela del lado izquierdo y derecho respectivamente. El mismo efecto se produce en (c) y (d) cada uno caracterizados por $(6 + 3/4)$, $(6 + 1/4)$ en el lado izquierdo y $(1 + 3/4)$, $(1 + 1/4)$ en el lado derecho, respectivamente. Debemos mencionar que existen máximos que son producto del ruido en el cálculo.

En la energía $\Omega(D)$ se pueden identificar estos efectos, donde los máximos de la función son obtenidos con las configuraciones (a), (b), (c) y (d). Aquí describimos los cuatros máximos asociados a las distancias $D = 9.5, 12.0, 15.5$ y 18.0 . Las distancias entre éstos corresponden a $d = 2.5, 3.5$ y 2.5 , respectivamente, por lo que en promedio podemos identificar una periodicidad en $\Omega(D)$ correspondiente a media lamela respecto a la fase en bulto. Esta periodicidad se define con más precisión cuando comparamos la energía total $\Omega = \Omega_b + \Omega_s$ con la energía en bulto Ω_b , donde se definen mejor los máximos. Calculando la transformada de Fourier $\tilde{\Omega}(\mathbf{k})$ y $\tilde{\Omega}_b(\mathbf{k})$ de Ω y Ω_b , [Fig. 5.23 (iii)], se obtiene la periodicidad de la energía que corresponde a media lamela.

En resumen encontramos que la inclusión de paredes planas y cilindros en la fase lamelar de una solución anfifílica siempre induce una fuerza sobre las inclusiones. Esta fuerza es periódica con una longitud de onda que corresponde a una lamela completa o a media lamela según las condiciones externas sobre el fluido. Como el cálculo de Ω involucra la suma sobre todos los puntos de la malla, podemos apreciar que el cálculo numérico de estas propiedades, en el caso de inclusiones cilíndricas, es muy demandante en cuanto a la capacidad de máquina ya que sólo con mallas muy finas se pueden obtener estas periodicidades.

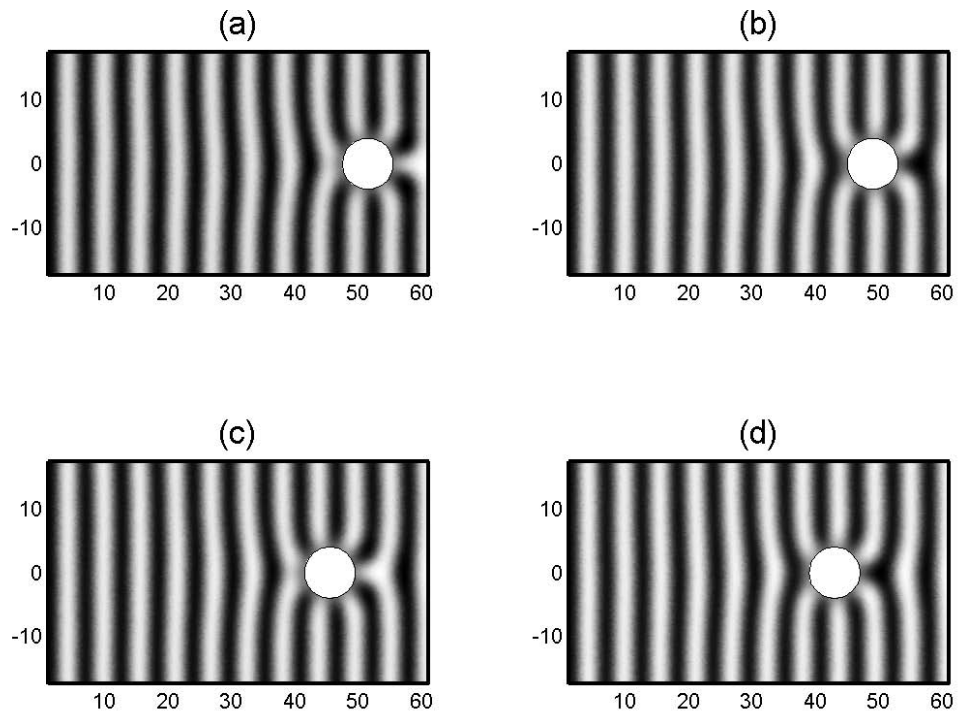


Figura 5.22: Perfiles de la densidad conforme la distancia D entre el cilindro y la pared derecha aumenta. En (a), (b), (c) y (d) $-0.843 \leq \phi \leq 0.975$, $D = 9.5$, $-0.916 \leq \phi \leq 0.919$, $D = 12.0$, $-0.87 \leq \phi \leq 0.905$, $D = 15.5$, $-0.896 \leq \phi \leq 0.871$, $D = 18.0$, respectivamente

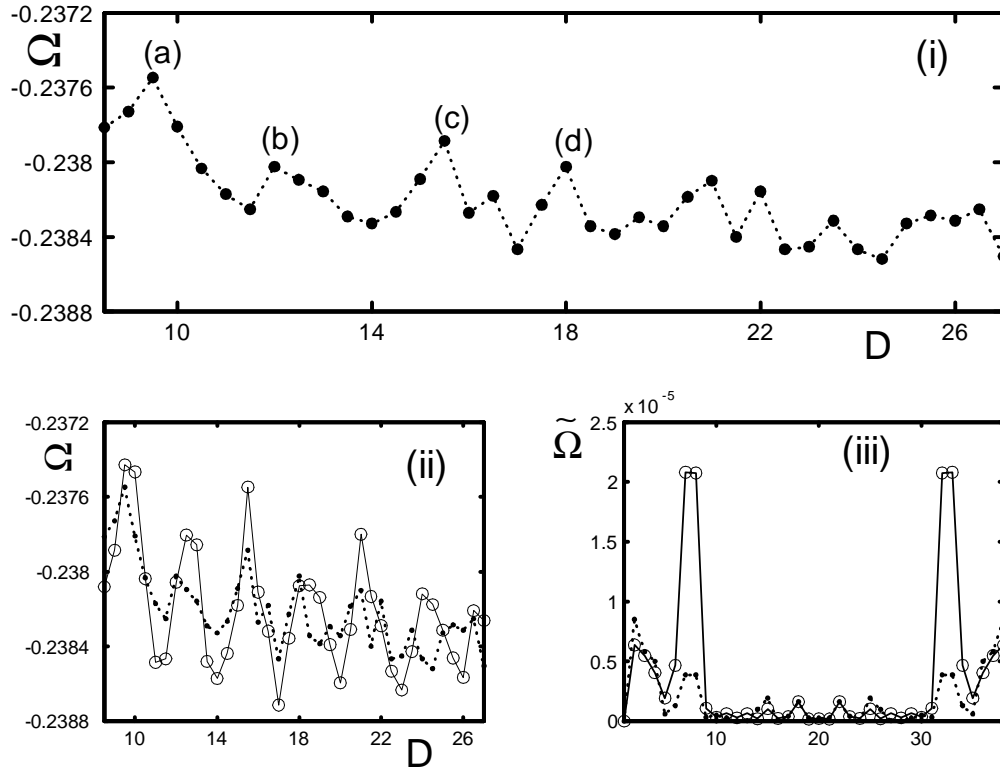


Figura 5.23: (i) Energía Ω como función de la distancia D entre la pared derecha y el cilindro. Los valores máximos de la energía se identifican con (a), (b), (c) y (d) y corresponden a las configuraciones de la Fig. 5.22. (ii) $\Omega(D)$ [$\cdots\bullet\cdots$] comparada con el valor la energía de bulto $\Omega_0(D) = \Omega_b - \Omega_m$ [$-o-$] donde $\Omega_m = 0.025$ es una constante. (iii) Transformada de Fourier de $\Omega(D)$ y Ω_0 , en términos del vector de onda k .

5.4.5. Solución alternativa: discretización del funcional

Para resolver el problema mediante otro método partimos del funcional de la densidad [Ec. (3.22)] escrito en forma discreta introduciendo términos asociados a interacciones por pares en el laplaciano y gradiente. Aquí la ecuación de Euler-Lagrange se resuelve con el método de Euler mediante el modelo ϕ^6 asociado a la energía libre de bulto [Ecs. (2.20) y (2.21)].

Como primer paso discretizamos el funcional de la Ec. (5.1) para lo cual definimos una malla en dos dimensiones de tamaño $N \times N$ con un cilindro de radio R . Queremos encontrar el perfil de equilibrio $\phi_{i,j}$ que minimiza este funcional el cual se forma de dos contribuciones,

$$\Omega [\phi_{i,j}] = \Omega_b [\phi_{i,j}] + \Omega_s [\phi_{i,j}]. \quad (5.18)$$

La contribución del bulto Ω_b lo escribimos como

$$\begin{aligned} \Omega_b [\phi_{i,j}] &= \sum_{i,j} [f(\phi_{i,j}) - \mu\phi_{i,j}] \cdot M_{i,j} & (5.19) \\ &+ \frac{1}{2a^2} [g(\phi_{i,j}) + g(\phi_{i+1,j})] \cdot [\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}]^2 \cdot M_{i,j} \cdot M_{i,j}^D \\ &+ \frac{1}{2a^2} [g(\phi_{i,j}) + g(\phi_{i,j+1})] \cdot [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}]^2 \cdot M_{i,j} \cdot M_{i,j}^L \\ &+ \frac{c}{a^4} [\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j}]^2 \cdot A_{i,j}, \end{aligned}$$

donde hemos introducido la definición del gradiente cuadrado y laplaciano en una malla determinados con las expresiones,

$$(\nabla\phi)^2 \simeq \frac{1}{a^2} \left([\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}]^2 + [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}]^2 \right), \quad (5.20)$$

$$\nabla^2\phi \simeq \frac{1}{a^2} [\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j}], \quad (5.21)$$

siendo a la constante de la red.

La densidad de energía libre en bulto es definida mediante el modelo ϕ^6 como

$$f(\phi_{i,j}) = (\phi_{i,j} - \phi_o)^2 (\phi_{i,j}^2 + f_0) (\phi_{i,j} - \phi_w)^2 \quad (5.22)$$

y la cantidad $g(\phi_{i,j})$ es,

$$g(\phi_{i,j}) = g_0 + g_2 \phi_{i,j}^2, \quad (5.23)$$

con $g_2 = 4\sqrt{(1 + f_0)} - g_0 + 0.01$. Para estos cálculos usaremos los valores $\phi_o = -\phi_w = 1.0$.

El primer término de la Ec. (5.19) es la suma en todos los sitios en el bulto. Los dos términos siguientes toman en cuenta sólo interacciones por pares. Esto se puede hacer introduciendo las matrices \mathbf{M} , \mathbf{M}^D y \mathbf{M}^L , ya que la suma se realiza en los sitios de bulto, sin tomar en cuenta los que se encuentran dentro del cilindro. Esto se ilustra en el esquema de la Fig. 5.24. \mathbf{M} es una matriz con entradas $M_{i,j} = 1$ en el bulto y $M_{i,j} = 0$ fuera de éste. \mathbf{M}^D y \mathbf{M}^L se construyen a partir de la matriz \mathbf{M} con un sitio recorrido hacia abajo ($i = i - 1$) y hacia la izquierda ($j = j - 1$) respectivamente.

La matriz $\mathbf{A} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^D \cdot \mathbf{M}^L \cdot \mathbf{M}^U \cdot \mathbf{M}^R$, que multiplica al término de laplaciano discretizado, define la suma de ‘cruces’ o de cinco sitios. Las matrices \mathbf{M}^U y \mathbf{M}^R son calculadas a partir de la matriz \mathbf{M} con un sitio recorrido hacia arriba ($i = i + 1$) y hacia la derecha ($j = j + 1$) respectivamente.

La contribución superficial a la energía es

$$\begin{aligned} \Omega_s [\phi_{i,j}] &= \sum_{i,j} \mu_s \phi_{i,j} \cdot S_{i,j} + \omega_s \phi_{i,j}^2 \cdot S_{i,j} \\ &+ g_s \sum_{i,j} \{ [\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}]^2 \cdot S_{i,j} \cdot M_{i,j}^D \\ &+ [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}]^2 \cdot S_{i,j} \cdot M_{i,j}^L \}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

En esta expresión, se ha introducido la matriz de superficie \mathbf{S} que define la suma únicamente en los sitios de la pared cilíndrica, donde $S_{i,j} = 1$ en la superficie y $S_{i,j} = 0$ fuera de ésta. También usamos la definición de gradiente cuadrado discretizado de forma análoga a la Ec. (5.20). Los parámetros de superficie tienen el mismo significado físico ya discutido, donde el parámetro μ_s es el valor del potencial de pared. El parámetro ω_s mide la diferencia entre las interacciones en la superficie y las interacciones en el bulto y g_s está relacionado con un potencial químico local del anfilo en la pared.

Una vez determinado el funcional de la energía libre, calculamos la primera variación para encontrar la ecuación de Euler-Lagrange y encontrar los perfiles de la densidad en equilibrio. La ecuación de Euler-Lagrange del bulto, correspondiente a la Ec. (5.18) es

$$\frac{\delta\Omega_b}{\delta\phi_{i,j}} = [f'(\phi_{i,j}) - \mu] \cdot M_{i,j} + \frac{1}{2a^2} g'(\phi_{i,j}) T_1 + \frac{1}{a^2} T_2 + \frac{2c}{a^4} T_3 = 0, \quad (5.25)$$

donde

$$\begin{aligned} T_1 = & [\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}]^2 M_{i,j} \cdot M_{i,j}^D + [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}]^2 M_{i,j} \cdot M_{i,j}^L \\ & + [\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}]^2 M_{i,j} \cdot M_{i,j}^U + [\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}]^2 M_{i,j} \cdot M_{i,j}^R, \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} T_2 = & g(\phi_{i-1,j}) [\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}] M_{i,j} \cdot M_{i,j}^U \\ & - g(\phi_{i+1,j}) [\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}] M_{i,j} \cdot M_{i,j}^D \\ & + g(\phi_{i,j-1}) [\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}] M_{i,j} \cdot M_{i,j}^R \\ & - g(\phi_{i,j+1}) [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}] M_{i,j} \cdot M_{i,j}^L \\ & - g(\phi_{i,j}) [\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1} - 4\phi_{i,j}] \cdot A_{i,j} \end{aligned} \quad (5.27)$$

y

$$\begin{aligned}
T_3 = & \left[\phi_{i,j} + \phi_{i-2,j} + \phi_{i-1,j+1} + \phi_{i-1,j-1} - 4\phi_{i-1,j} \right] \cdot A_{i,j}^U \quad (5.28) \\
& + \left[\phi_{i+2,j} + \phi_{i,j} + \phi_{i+1,j+1} + \phi_{i+1,j-1} - 4\phi_{i+1,j} \right] \cdot A_{i,j}^D \\
& + \left[\phi_{i+1,j-1} + \phi_{i-1,j-1} + \phi_{i,j} + \phi_{i,j-2} - 4\phi_{i,j-1} \right] \cdot A_{i,j}^R \\
& - \left[\phi_{i+1,j+1} + \phi_{i-1,j+1} + \phi_{i,j+2} + \phi_{i,j} - 4\phi_{i,j+1} \right] \cdot A_{i,j}^L \\
& + 4 \left[\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j} \right] \cdot A_{i,j}.
\end{aligned}$$

Las matrices \mathbf{A}^U , \mathbf{A}^D , \mathbf{A}^R y \mathbf{A}^L en la expresión (5.28) toman en cuenta las ‘cruces’ (conjunto de cinco sitios) desplazadas hacia arriba, abajo, derecha e izquierda, respectivamente. En analogía con el esquema de la Fig. 5.24, que ilustra los sitios descontados en la suma, estas matrices permiten contar el conjunto de cinco sitios que se encuentran en el bulto, no contando los que se localizan dentro o en la misma superficie. Las matrices se definen a partir de la matriz \mathbf{A} con los sitios recorridos en las cuatro direcciones ($i = i \pm 1$, $j = j \pm 1$).

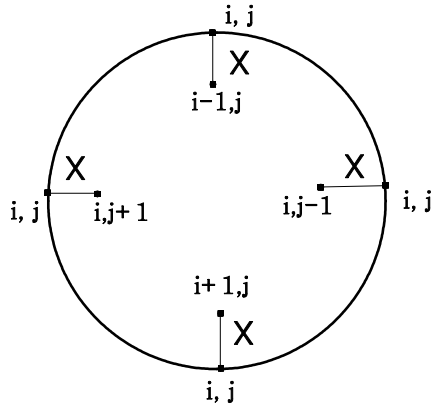


Figura 5.24: Esquema de los sitios discriminados en la suma debido a su localización dentro del contorno cilíndrico.

La condición en la superficie es

$$\begin{aligned}
\frac{\delta\Omega_s}{\delta\phi} &= \left. \frac{\delta\Omega_b}{\delta\phi} \right|_s + \mu_s \cdot S_{i,j} + 2\omega_s \phi_{i,j} \cdot S_{i,j} \\
&\quad - 2g_s \{ [\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}] S_{i,j} \cdot M_{i,j}^D - [\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}] S_{i,j} \cdot M_{i,j}^U \\
&\quad + [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}] S_{i,j} \cdot M_{i,j}^L - [\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}] S_{i,j} \cdot M_{i,j}^R \}.
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Donde el primer término corresponde a la variación (5.25) definida en la superficie.

Para resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange (5.25) y (5.29) usamos el método numérico de Euler iterando con un perfil de entrada. Esto significa resolver la ecuación cinética $\delta\Omega/\delta\phi = -\partial\phi/\partial t$.

El cálculo se lleva a cabo introduciendo un perfil $\phi_{i,j}$ inicial y bajo un proceso iterativo encontramos las soluciones $\phi_{i,j}$ en cada paso Δt de la cinética, donde usamos un método de Euler convencional. Para saber si el sistema se relaja al equilibrio calculamos la energía, sustituyendo el perfil para cada t en la Ec. (5.18). De esta forma encontramos la energía como función del tiempo $\Omega(t)$. Si después de un cierto número de iteraciones esta energía no cambia hemos encontrado el valor de equilibrio de la energía correspondiente al perfil estable.

Para estudiar el caso de dos cilindros, calculamos una matriz compuesta \mathbf{S} la cual define dos contornos circulares mediante \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 . Esta matriz permite definir las matrices de bulto \mathbf{M} y \mathbf{A} . El modelo de la Ec. (5.18) se modifica y es usado para resolver un sistema compuesto de dos cilindros inmersos en una mezcla ternaria. La variación del funcional de la densidad define la misma Ec. de Euler-Lagrange (5.25) con la condición en la frontera (5.29).

En la Fig. 5.26 se muestra una configuración correspondiente a una malla de 248×248 puntos y un cilindro de radio $R = 14$. La configuración inicial corresponde a una fase lamelar donde $\phi = \cos(kx)$, donde $x = ia$, para toda i (Fig. 5.25). Observamos que el sistema evolucionó hacia una configuración donde las lamelas son deformadas alrededor de la superficie y los dominios forman defectos.

En la Fig. 5.27 se muestra una configuración final con dos cilindros inmersos en una fase lamelar donde $N = 260$. Aquí se ha comenzado con un perfil, semejante al usado para un cilindro, de lamelas orientadas en una dirección. Se observa que las lamelas se deforman de forma similar a como ocurre para

el caso de un cilindro y se forman también defectos. Estas características se han propagado sobre toda la red.

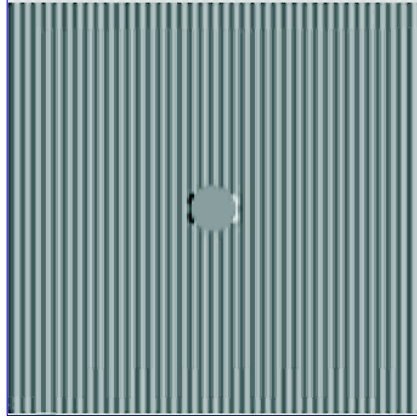


Figura 5.25: Configuración inicial correspondiente a una fase lamelar orientada en una dirección.

En estos cálculos se puede ver que hay muy pocos puntos de la malla por lamela y sin embargo se observa cómo se extiende el efecto del cilindro sobre toda la malla. Por otro lado es muy difícil expresar las contribuciones de bulto y superficie a la energía libre. Sin embargo vemos que no existen muchas diferencias cualitativas en los perfiles respecto a los cálculos llevados a cabo con el método del elemento finito. Aunque de entrada la geometría de la malla es distinta ya que aquí la red es cuadrada.

En el caso de dos cilindros se observa con claridad el efecto de la malla porque las lamelas deformadas forman ángulos muy precisos debido a que éstas se definen con muy pocos puntos de la malla. Este cálculo se podría mejorar incluyendo un incremento en la malla dx y definiendo

$$(\nabla\phi)^2 \simeq \frac{1}{(a\,dx)^2} \left([\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}]^2 + [\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}]^2 \right), \quad (5.30)$$

$$\nabla^2\phi \simeq \frac{1}{(a\,dx)^2} [\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j}], \quad (5.31)$$

ya que esto aumenta el número de puntos en cada lamela pero también reduce el tamaño del dominio.

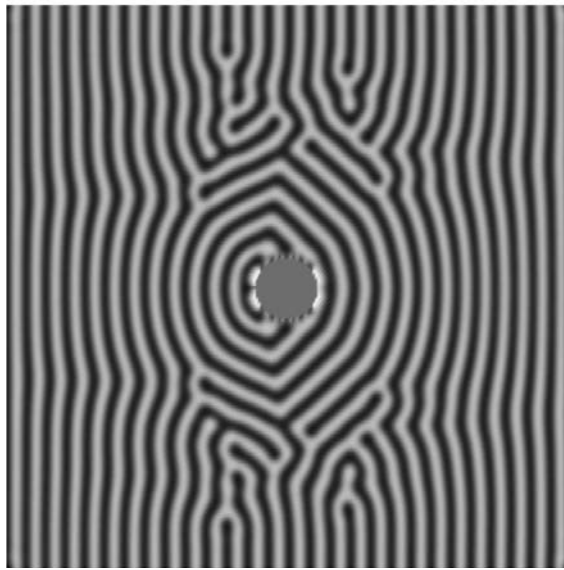


Figura 5.26: Evolución del sistema de un cilindro inmerso en una fase lamelar. Se observa un arreglo de lamelas deformadas y defectos. Los parámetros de bulto son $f_0 = 0$, $g_0 = -4.0$ y los parámetros de superficie son $\mu_s = 0$, $g_s = 0$, $\omega_s = 0$. La malla se define con $N = 248$, $a = 0.55$ y $R = 14.0$.

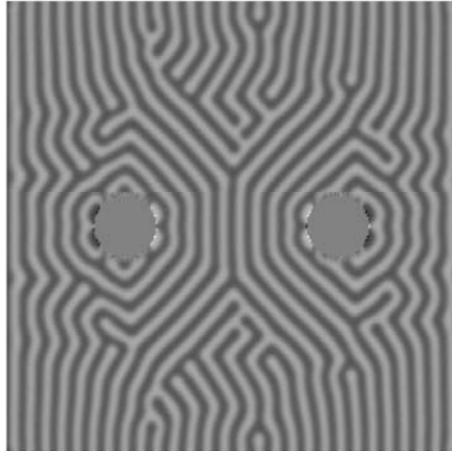


Figura 5.27: Configuración generada después de 1×10^6 iteraciones para el sistema de dos cilindros. $N = 260$, $a = 0.55$, $R = 18$, $\mu_s = 1.0$, $g_s = 0$, $\omega_s = 0$.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo estudiamos diversos efectos en el comportamiento de fases de superficies sólidas esféricas, planas y cilíndricas inmersas en fluidos ternarios anfífilicos. Resolvimos dos problemas los cuales correspondieron al estudio del mojado de una esfera y al estudio de los efectos de paredes planas y cilíndricas inmersas en fases lamelares.

En el mojado de una esfera por el fluido anfífilico encontramos transiciones de primer orden de casi-mojado entre capas gruesas y delgadas. Estas transiciones se representan en diagramas de fase donde distintas estructuras promovidas por el mojado son estables. Este problema se resolvió usando la teoría de Ginzburg-Landau con un modelo parabólico por partes para la energía libre en bulto f y un modelo de constantes por partes para la función A . Este modelo nos permitió encontrar soluciones analíticas para los perfiles de la densidad y realizar el cálculo de los diagramas de fase. Las transiciones de casi-mojado son verificadas usando mínimos locales del gran potencial o potencial efectivo.

Escogimos dos conjuntos de parámetros en uno de los cuales la microemulsión es estable y esta fase se impone como condición en la frontera. Este es el caso de una intercara pared-fase rica en anfifilo donde existen dos tipos de soluciones de la ecuación de Euler-Lagrange. Una solución corresponde al perfil grueso cuando la fase rica en aceite se encuentra en contacto con la superficie y otra solución a un perfil delgado $d - 1$ cuando la densidad corresponde a una fase rica en anfifilo únicamente. Sin embargo, debido a que las soluciones $d - 1$ son estables hasta un cierto límite de metaestabilidad y después de éste sólo existe el perfil grueso, encontramos una solución $d - 2$ la cual corresponde a un perfil delgado el cual no satisface la condición de

discontinuidad de la tercera derivada. Este perfil constituye un mínimo local que, en principio puede tener una energía menor que el perfil grueso y su existencia puede ser una consecuencia de la primera derivada discontinua de f y A en el modelo. Entonces las transiciones de casi-mojado ocurren entre los estados *grueso* y $d-2$. Estas transiciones son de primer orden y terminan en un punto crítico superficial (*SCP*).

Obtenemos el comportamiento de los diagramas de fase superficiales para radios distintos encontrando que el límite para $R \rightarrow \infty$, corresponde a la curva de coexistencia entre perfiles de mojado y no mojado en el plano. La línea de puntos críticos de superficie tiende a la línea de puntos críticos asociados a la transición delgada-gruesa encontrada en el plano. Una transición de este tipo no se encuentra en la intercara pared-microemulsión ni tampoco transiciones de segundo orden, donde la capa de mojado crece de manera continua.

Otro conjunto de parámetros se asocia al caso de la intercara pared-fase rica en agua donde la fase rica en anfífilo es metaestable y donde existen distintos tipos de soluciones de la ecuación de Euler-Lagrange. Estas soluciones se asocian a un perfil *grueso* y tres perfiles de capas delgadas: *delgado* 1, 2, 3. La competencia entre estas fases genera un diagrama superficial de transiciones de fase de primer orden entre capas delgadas y gruesas enriquecido con diferentes regiones de estabilidad de estas estructuras. En este diagrama se puede observar la ocurrencia de puntos críticos de superficie (*CP*) y puntos triples (*TP*). El comportamiento de este diagrama conforme variamos el radio sugiere la existencia de un estado donde dos puntos triples se convierten en uno solo y donde coexisten cuatro soluciones con la misma energía libre. Al igual que en el primer conjunto de parámetros, no existen transiciones continuas de mojado y no encontramos algún otro tipo de transición superficial.

La coexistencia del perfil *grueso-delgado* - 3, implica la existencia de un mínimo local para la solución del perfil $d-3$, como en el caso de la intercara pared-microemulsión. Esto es consecuencia del modelo por partes ya que en el potencial efectivo no existen mínimos mas allá de R . Aún así el cálculo del potencial con dos constricciones nos permitió identificar las transiciones de casi-mojado entre capas delgadas y gruesas.

En el comportamiento del grosor de la capa de mojado en función del radio de la esfera, cuando la microemulsión es metaestable, se observa un mínimo asociado a una estructura tipo micela. Esto sugiere la existencia de una estructura micelar intrínseca asociada al modelo ya que las estructuras

micelares son estables aún sin la presencia de una esfera sólida. Es decir, cuando una esfera es inmersa en el fluido, la capa de mojado decrece hasta un valor mínimo asociado al valor del radio de la micela. Conforme el radio de la esfera aumenta, la capa de mojado crece de forma logarítmica en función de éste lo cual corresponde al comportamiento de mojado para un fluido simple.

Otro aspecto que estudiamos es la formación de estructuras cuando paredes planas y cilíndricas son inmersas en fases lamelares. Aquí usamos el modelo ϕ^6 para la energía libre en bulto con el mismo funcional de Ginzburg-Landau. Esto nos permitió generar estructuras lamelares imponiendo condiciones en la frontera periódicas en una malla discreta a diferencia del modelo por partes para f y A donde la condición de frontera en el bulto resulta ambigua. La ecuación diferencial de Euler-Lagrange se resuelve con el método del elemento finito para una y dos dimensiones. Los parámetros de bulto f_0 y g_0 del modelo fueron seleccionados mediante el análisis lineal de la ecuación cinética de Landau con lo cual partimos de una condición inicial caracterizada por una longitud de onda $\lambda \simeq 5.0$.

En el caso de paredes planas inmersas en fases lamelares se encontraron los perfiles de la densidad estacionarios con lo cual se calculó la energía y fuerza de interacción entre las dos superficies en función de la separación entre éstas. Cuando dos paredes de ancho L son inmersas en el fluido, la energía y la fuerza son funciones periódicas donde $\lambda \simeq 6.0$. La fuerza oscila entre valores negativos y positivos lo cual quiere decir que las paredes se atraen y repelen de manera oscilatoria. Cuando una pared de ancho D es inmersa en la fase lamelar calculamos la energía y fuerza conforme la distancia D cambia. En este caso la energía aumenta cuando la distancia crece y es una función oscilatoria al igual que la fuerza con $\lambda \simeq 10.0$. Es decir en cada máximo de la energía, se introducen dos lamelas correspondientes al lado derecho e izquierdo de la pared. Con la introducción de las lamelas la energía es máxima y la fuerza es repulsiva para puntos bien localizados. En la mayor parte del intervalo de distancias la fuerza es atractiva entre las paredes.

Cuando una pared es inmersa en una fase lamelar confinada por paredes planas, se obtiene la energía y la fuerza como función de la distancia entre la superficie inmersa y la pared derecha que confina el fluido. Las funciones son periódicas con $\lambda \simeq 2.5$, correspondiente a media lamela la cual se introduce y desaparece en cada lado de la superficie ya sea que D disminuya o aumente respectivamente. De igual forma cuando media lamela se introduce la fuerza es repulsiva. Esta fuerza en promedio es cero entre las dos super-

ficies, existiendo máximos y mínimos localizados que implican repulsiones y atracciones respectivamente.

En el caso de cilindros inmersos en fases lamelares obtuvimos diversas características en las estructuras formadas, además del comportamiento de las interacciones conforme la distancia entre éstos cambia. Aquí resolvimos la ecuación de Euler-Lagrange con las condiciones en las superficies en una malla en dos dimensiones.

Partimos del caso de un cilindro inmerso en el líquido con el fin de estudiar el efecto de los parámetros de superficie del modelo. Aquí observamos distintos comportamientos, de tal forma que el campo de pared μ_s tiene el efecto de formar lamelas curvadas alrededor de la superficie y de acuerdo al valor negativo ó positivo, la superficie tiene afinidad por una fase rica en aceite o agua respectivamente. El parámetro de exacerbamiento ω_s , tiene que ver con la manera en la cual el líquido moja o seca la superficie, de acuerdo al valor de la energía de superficie. De esta forma cuando $\mu_s = 0$ y $\omega_s = g_s > 0$, las lamelas convergen hacia el cilindro y no forman capas alrededor de éste, a diferencia de cuando $\mu_s = 0$ y $\omega_s = g_s < 0$, en donde una de las fases forma capas curvadas en la cercanía de éste.

Con la caracterización de los parámetros de superficie comenzamos por resolver el caso de dos cilindros, donde $\mu_s > 0$ y $\omega_s = g_s < 0$, lo cual promueve la formación de capas de la fase rica en agua alrededor de la superficie. Encontramos soluciones estacionarias donde se forman estructuras lamelares con defectos puntuales. Aquí se observa que cuando los cilindros están separados muy poco, se forma un puente de la fase rica en agua entre ellos y cuando la distancia entre éstos crece se introducen lamelas entre sus superficies. En el cálculo de la energía no se distingue la periodicidad relacionada con la introducción de las lamelas y ésta función se comporta de manera aleatoria. Este comportamiento es producto del tamaño finito de la malla, de los defectos que se forman y del método numérico.

Con el fin de mejorar el cálculo anterior escalamos el sistema y redujimos el radio de los cilindros, usando los parámetros de superficie definidos como $\mu_s > 0$, $\omega_s > 0$ y $g_s < 0$. De esta manera no aparecen defectos puntuales y la pared sigue prefiriendo la fase rica en agua. La energía está mejor definida y se puede identificar una cierta periodicidad donde $\lambda \simeq 3.7$, asociada a la introducción de media lamela entre las superficies. Debido al tamaño finito y a la reducción de la malla no se pueden determinar un gran número de máximos asociados a la introducción de las lamelas pero se puede identificar el efecto de las condiciones en la frontera periódicas y las lamelas quedan

definidas con un número mayor de puntos en la red.

Otro conjunto de parámetros de superficie donde $\mu_s = 0$, $\omega_s > 0$ y $g_s < 0$, produce configuraciones con características particulares para el sistema de dos cilindros. En este caso la energía como función de la distancia de separación entre los cilindros, presenta una periodicidad con máximos localizados donde $\lambda \simeq 4.0$, lo que quiere decir que media longitud de onda se introduce entre las paredes cuando la distancia entre éstas aumenta. Además se observa otro efecto que tiene que ver con la introducción de una lamela completa en todo el dominio de la red. Este cálculo fué mejorado escalando la malla donde se definen los mismos efectos en la periodicidad de la energía y la introducción de lamelas en todo el dominio asociado a valores máximos de la energía.

El último caso en el cual un cilindro es inmerso en una fase lamelar confinada, resultó de gran interés debido a los múltiples efectos de las superficies en la fase lamelar y en el cilindro inmerso. Aquí $\omega_s = -g_s > 0$ para la superficie cilíndrica y $\omega_{sp} = g_{sp} < 0$, para las paredes planas. Este sistema se resolvió en una malla con condiciones en la frontera periódicas en la dirección y y con condiciones en las superficies para cada una de las paredes. Las configuraciones muestran las mismas características que en las estructuras anteriores, donde las lamelas son curvadas debido a la presencia del cilindro. La energía presenta un comportamiento aleatorio debido al efecto del tamaño finito y de la gran contribución de la energía superficial de las paredes.

Como en los casos anteriores mejoramos este cálculo escalando la malla, disminuyendo el radio del cilindro y resolviendo el sistema con un valor del parámetro ω_{sp} tal que redujera el efecto de las paredes que confinan el fluido. El resultado obtenido fue una energía en función de la distancia entre el cilindro y la pared de la derecha, en la cual no se define una periodicidad y aparece de nuevo el efecto de la introducción de una lamela en todo el dominio. Es decir, en los mínimos localizados esta lamela no aparece y el sistema en todo el intervalo de distancias está definido con un determinado número de éstas.

El último cálculo consistió en resolver este mismo sistema pero con un cambio en la condición inicial donde se recorre la malla un sitio a la derecha y de esta manera las configuraciones presentan una característica particular, la cual tiene que ver con la afinidad por una fase rica en agua y aceite de las paredes izquierda y derecha respectivamente. En la energía se define una periodicidad la cual tiene que ver con la introducción o desaparición de media lamela y está asociada a los valores máximos de la energía.

La solución del problema de un cilindro inmerso en fases lamelares por dos métodos nos condujo a obtener información adicional y complementaria del sistema. La dificultad del método alternativo donde se discretiza el funcional implica definir una forma específica de escribir el laplaciano y gradiente cuadrado y la implementación de las condiciones en la superficie. Además de la introducción de una manera correcta de contar los sitios de bulto y de superficie donde no se toman en cuenta las interacciones que involucran sitios localizados dentro del cilindro. Esto se realizó mediante la construcción de matrices que recorren los sitios en las cuatro direcciones en la malla.

Por otro lado, en el método del elemento finito la ecuación diferencial con condiciones en la frontera se resuelve dividiendo el dominio en elementos adecuados donde se aproxima la solución mediante la suma de funciones base. La solución numérica se obtiene después de un número de pasos en el tiempo y la cantidad de éstos varía con el número de grados de libertad resueltos en la malla lo cual está relacionado con el refinamiento de la misma. Una ventaja de este método es el uso de una forma más sencilla de implementar la solución de la ecuación diferencial con condiciones en las superficies y la obtención de estructuras mejor definidas, lo que no sucede en el método alternativo donde las configuraciones presentan defectos pronunciados y son caracterizadas por los efectos de la malla cuadrada y por la superficie curvada, que en este caso no puede ser definida con tal precisión como en el caso del elemento finito.

Para obtener un mejor cálculo se puede optimizar la cantidad de elementos que dividen la malla y obtener un promedio de varias configuraciones producto del uso de mallas con geometrías distintas. Esto sin embargo, demanda un gran tiempo de cómputo. Por otro lado se puede discretizar la ecuación de Euler-Lagrange y las condiciones en la superficie e implementar su solución con algún otro método numérico distinto al de Euler y al del elemento finito. Esto representa una alternativa adicional en la cual hemos trabajado y se encuentra en proceso de realización.

Los problemas aquí resueltos implicaron el estudio del fenómeno del mojado de una esfera y las interacciones entre cilindros cuando estos sustratos son inmersos en líquidos anfífilos. Los resultados que obtuvimos tienen gran importancia en el entendimiento de las intercaras anfífilas curvadas donde podemos hacer notar las conclusiones más importantes de nuestro trabajo:

En el caso del mojado de esferas por estos líquidos:

- El mojado de una partícula esférica resultó ser un mecanismo que promueve la estabilidad de microemulsiones y micelas esféricas. Este resultado se ve reflejado en la riqueza del comportamiento de fases en los diagramas superficiales con distintas zonas de estabilidad y con la existencia de puntos críticos de superficie y puntos triples. Por ejemplo, obtuvimos las propiedades de una mezcla cuando la fase de microemulsión tiene un factor de estructura con oscilaciones lo cual forma un arreglo alrededor de la esfera. Este tipo de fenómenos se estudian también en coloides donde se ha encontrado que existen otra clase de fuerzas que podrían reemplazar las interacciones coulombianas [36].
- Hemos mostrado que para cubrir una partícula con una capa microscópica, ésta tiene que ser más pequeña que el tamaño de las micelas que se forman naturalmente en la microemulsión. Este resultado tiene gran relevancia y se identifica cuando la capa de mojado tiene un comportamiento no-monótono en función del radio de la esfera.

Por lo tanto pensamos que estos resultados motivarán la producción de trabajo experimental en el comportamiento de mojado de los fluidos complejos, en la estabilidad de coloides y emulsiones y en nanopartículas. En principio las transiciones de mojado en esferas por fluidos ternarios anfifílicos podrían ser reproducibles en experimentos.

En el caso de las interacciones de planos y cilindros con la fase lamelar:

- Cuando estudiamos el sistema de dos paredes planas además de las características oscilatorias de las estructuras fluidas analizamos el confinamiento de estos fluidos donde la energía y la fuerza oscila con un periodo relacionado al de la fase lamelar en bulto. Este comportamiento coincide con estudios realizados de sistemas anfifílicos confinados por paredes [28], donde la introducción de cada lamela tiene que ver con un salto en la energía como función de la distancia entre paredes.
- Lo mismo sucede para el caso de dos cilindros donde pudimos encontrar las energías de interacción conforme la distancia entre éstos cambia y cuya periodicidad está relacionada con el periodo de la fase en bulto y tiene que ver con la inserción o desaparición de lamelas entre las partículas.

- En el caso de una pared y un cilindro se obtiene una gran riqueza de comportamiento debido a la inclusión de los efectos del confinamiento donde participan varios sustratos y donde la energía también tiene que ver con una periodicidad asociada a la de la fase lamelar en bulto. En estas estructuras observamos el ordenamiento de las lamelas cercanas a las paredes planas y la curvatura de éstas en la cercanía al cilindro.
- El efecto más notorio en las configuraciones de cilindros inmersos en fases lamelares es la distorsión o curvado del arreglo lamelar inicial. Esta característica es definida para un cierto punto en el diagrama de fases en el bulto y para un conjunto de parámetros de superficie seleccionados de entre una gran variedad de éstos. En cada caso se observa la convergencia hacia la superficie de las lamelas y sólo en alguno de ellos se define la formación de puentes de una fase alrededor del cilindro lo que resulta un caso muy interesante debido a la formación de lamelas esféricas o tipo “cebollas” [80].

Esta diversidad en el comportamiento ocurre para valores de f_0 y g_0 donde la fase lamelar es estable con una longitud de onda escogida de acuerdo a las características de la malla. Situaciones de diferente naturaleza se presentan cuando se calculan las estructuras en otro punto del diagrama de fases en bulto [Fig. 2.14]. Por ejemplo en la cercanía de la curva de transición de primer orden donde coexisten la fase lamelar y la fases agua-aceite. En este caso se podrían identificar efectos de mojado en la superficie y se obtendrían estructuras diversas que podrían resultar en estructuras de gota cuando las fases agua-aceite son estables. Este cálculo se encuentra en proceso en suma a otros que tienen que ver con la exploración de características adicionales de la mezcla y las superficies.

Además, el entendimiento de los mecanismos de formación de estructuras alrededor de un cilindro inmerso en fases lamelares tiene repercusiones directas en el estudio de membranas biológicas y en la identificación del tipo de interacciones involucradas entre las partículas y las estructuras lamelares [37], [81, 82].

De esta manera podemos decir que el mojado y las interacciones en sustratos curvados inmersos en fluidos anfifílicos representan fenómenos importantes y relevantes en el estudio de la ciencia de los materiales complejos debido a la riqueza de comportamientos superficiales que podrían tener aplicaciones tecnológicas.

Apéndices

Apéndice A

Ecuación de Euler-Lagrange y las Condiciones en la Superficie

Consideremos el funcional de la densidad de gradiente y laplaciano cuadrados

$$\begin{aligned}\Omega[\phi(\mathbf{r})] &= \int \left\{ f(\phi) - \mu\phi + g(\phi) [\nabla\phi]^2 + c [\nabla^2\phi]^2 \right\} d^3\mathbf{r} \\ &+ \int \left\{ \mu_s\phi + \omega_s\phi^2 + g_s (\nabla\phi)^2 \right\} d^2\mathbf{r}.\end{aligned}\tag{A.1}$$

La primera variación de Ω es $\delta\Omega = \Omega(\phi + \delta\phi) - \Omega(\phi) = \delta\Omega_H + \delta\Omega_G + \delta\Omega_L + \delta\Omega_s$, donde cada término tiene las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\delta\Omega_H &= \int \left\{ f(\phi + \delta\phi) - f(\phi) - \mu[\phi + \delta\phi] + \mu\phi \right\} d^3\mathbf{r} \\ &= \int \left\{ \frac{df}{d\phi} - \mu \right\} \delta\phi d^3\mathbf{r},\end{aligned}\tag{A.2}$$

$$\begin{aligned}\delta\Omega_G &= \int \left\{ g(\phi + \delta\phi) [\nabla(\phi + \delta\phi)]^2 - g(\phi) [\nabla\phi]^2 \right\} d^3\mathbf{r} \\ &= \int \left\{ 2g(\phi)\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi + \frac{dg(\phi)}{d\phi} [\nabla\phi]^2 \delta\phi \right\} d^3\mathbf{r}.\end{aligned}\tag{A.3}$$

El primer término dentro del funcional de la Ec. (A.3) se puede escribir como

$$2g(\phi)\nabla\phi\cdot\nabla\delta\phi = \nabla\cdot[2g(\phi)\nabla\phi\delta\phi] \quad (\text{A.4})$$

$$-2\frac{dg(\phi)}{d\phi}[\nabla\phi]^2\delta\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi\delta\phi$$

y la variación (A.3) queda expresada por

$$\delta\Omega_G = \int \left\{ \nabla\cdot[2g(\phi)\nabla\phi\delta\phi] - \frac{dg(\phi)}{d\phi}[\nabla\phi]^2\delta\phi - 2g(\phi)\nabla^2\phi\delta\phi \right\} d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.5})$$

$\delta\Omega_L$ está dado por,

$$\begin{aligned} \delta\Omega_L &= \int \left\{ c[\nabla^2(\phi + \delta\phi)]^2 - c[\nabla^2\phi]^2 \right\} d^3\mathbf{r} \\ &= \int 2c\nabla^2\phi\nabla^2\delta\phi d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Usando la expresiones¹

$$\nabla^2\phi\nabla^2\delta\phi = \nabla\cdot[\nabla^2\phi\nabla\delta\phi] - \nabla[\nabla^2\phi]\cdot\nabla\delta\phi, \quad (\text{A.7})$$

$$\nabla[\nabla^2\phi]\cdot\nabla\delta\phi = \nabla\cdot[\nabla(\nabla^2\phi)\delta\phi] - \nabla^4\phi\delta\phi. \quad (\text{A.8})$$

El término (A.6) es:

$$\delta\Omega_L = \int 2c \left\{ \nabla\cdot[\nabla^2\phi\nabla\delta\phi] - \nabla\cdot[\nabla(\nabla^2\phi)\delta\phi] + \nabla^4\phi\delta\phi \right\} d^3\mathbf{r}. \quad (\text{A.9})$$

El último término de la variación $\delta\Omega_s$, resulta ser:

$$\delta\Omega_s = \int \left\{ \mu_s\delta\phi + 2\omega_s\phi\delta\phi + 2g_s\nabla\phi\cdot\nabla\delta\phi \right\} \mathbf{n}\cdot d^2\mathbf{r}. \quad (\text{A.10})$$

¹Para obtener las expresiones (A.4), (A.7) y (A.8) hemos usado la identidad vectorial $\nabla\cdot[U\mathbf{V}] = \nabla U\cdot\mathbf{V} + U\nabla\cdot\mathbf{V}$

De esta forma la primera variación del funcional es

$$\begin{aligned}
\delta\Omega &= \int \left\{ \frac{df}{d\phi} - \mu - \left[\frac{dg(\phi)}{d\phi} [\nabla\phi]^2 + 2g(\phi)\nabla^2\phi \right] + \nabla^4\phi \right\} \delta\phi d^3\mathbf{r} \\
&+ \int \left\{ 2g(\phi)\nabla\phi\delta\phi + 2c [\nabla^2\phi\nabla\delta\phi - \nabla(\nabla^2\phi)\delta\phi] \right\} \cdot \mathbf{n} d^2\mathbf{r} \\
&+ \int \left\{ \mu_s\delta\phi + 2\omega_s\phi\delta\phi + 2g_s\nabla\phi \cdot \nabla\delta\phi \right\} \mathbf{n} \cdot d^2\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

donde las expresiones de la forma $\int \nabla \cdot F d^3\mathbf{r}$ son iguales a $\int F \cdot \mathbf{n} d^2\mathbf{r}$, de acuerdo con el teorema de la divergencia.

Igualando la primera variación de la funcional a cero $\delta\Omega = 0$, obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange:

$$2c\nabla^4\phi - \frac{dg(\phi)}{d\phi} [\nabla\phi]^2 - 2g(\phi)\nabla^2\phi + \frac{df}{d\phi} - \mu = 0, \quad (\text{A.11})$$

con las condiciones en la superficie,

$$\mu_s + 2\omega_s\phi_s + 2g(\phi_s)\nabla\phi \cdot \mathbf{n} - 2c\nabla(\nabla^2\phi_s) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (\text{A.12})$$

$$g_s\nabla\phi \cdot \mathbf{n} + c\nabla^2\phi_s = 0. \quad (\text{A.13})$$

Estas ecuaciones nos permiten estudiar las intercaras anfílicas en presencia de superficies para cualquier geometría.

Apéndice B

Método del Elemento Finito

B.1. 1 dimensión

El método del elemento finito consiste en resolver una ecuación diferencial aproximando la solución u mediante un número finito de parámetros,

$$u = \sum_i u_i \varphi_i. \quad (\text{B.1})$$

El conjunto de funciones $u(x)$ genera el espacio del elemento finito y en general son polinomios por trozos de grado k en cada elemento de la malla. φ_i son las funciones base y tienen la siguiente restricción

$$\varphi_i = \begin{cases} 1 & \text{en el } i\text{-ésimo nodo,} \\ 0 & \text{en el resto de los nodos.} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Para cada uno de los nodos p_i existe un grado de libertad $u_i = u(p_i)$ y una función base φ_i . Insertando la solución (B.1) en la forma débil de la ecuación (forma variacional) se genera un sistema de ecuaciones para cada uno de los grados de libertad.

Como ejemplo consideremos el problema de valor en la frontera

$$\begin{aligned} y'' + f(x) &= 0, & 0 < x < a, \\ y(0) &= y(a) = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Como primer paso dividimos el dominio en n subintervalos iguales de longitud $l_x = a/n$ donde $x_{i-1} \leq x \leq x_i$ y queremos encontrar una solución aproximada para $u(x)$ la cual es continua en $0 \leq x \leq a$ y es lineal por partes.

Entonces se propone un conjunto de funciones φ_i continuas y lineales con $i = 0, 1, \dots, n$ las cuales pueden ser de la forma

$$\varphi_i(x) = \begin{cases} (1/l_x)(x - x_{i-1}), & x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ 1 - (1/l_x)(x - x_i), & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0, & \text{en otros puntos.} \end{cases}$$

De acuerdo con las condiciones en la frontera $y(0) = y(a) = 0$.

Las funciones $\varphi_1(x), \dots, \varphi_{n-1}(x)$ generan el subespacio de funciones que forma la aproximación de Galerkin del elemento finito

$$u(x) = \sum_{i=1}^{n-1} u_i(x_i) \varphi_i(x). \quad (\text{B.4})$$

Multiplicando la Ec. (B.3) por una función $\eta(x)$ suave por partes la cual cumple las condiciones en la frontera $\eta(0) = \eta(a) = 0$, obtenemos

$$y''\eta(x) + f(x)\eta(x) = 0,$$

Al integrar esta ecuación por partes resulta

$$\langle y', \eta' \rangle = \int_0^a y' \eta' (x) = - \int_0^a f(x) \eta(x) = \langle f, \eta \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Esta es la forma variacional o débil lo cual quiere decir que una solución del problema es cualquier función $\eta(x)$ que satisfaga la Ec. (B.5) y las condiciones en la frontera.

Entonces la solución aproximada $u(x)$ satisface la ecuación

$$\int_0^a u'(x) \varphi_i'(x) = \int_0^a f(x) \varphi_i(x), \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (\text{B.6})$$

Sustituyendo la solución (B.4) obtenemos un sistema de $n-1$ ecuaciones lineales cuya solución son los coeficientes u_i (u_1, \dots, u_{n-1}),

$$\sum_{i=1}^{n-1} u_i \int_0^a u_i'(x) \varphi_j'(x) = \int_0^a f(x) \varphi_j(x), \quad \dots, j = 1, 2, \dots, n-1.$$

la cual podemos escribir como

$$\sum_{i=1}^{n-1} u_i \langle u'_i, \varphi'_j \rangle = \langle f, \varphi_j \rangle$$

y en forma matricial por

$$B\mathbf{u} - \boldsymbol{\phi} = \mathbf{0}.$$

donde B es una matriz cuyos elementos son $B_{i,j} = \langle u_i, \varphi_j \rangle$, $\boldsymbol{\phi} = \langle f, \varphi_j \rangle$ y $\mathbf{u} = [u_1, u_2, \dots, u_{n-1}]^T$ es el vector solución.

B.2. 2 Dimensiones

Para un dominio (D) en dos dimensiones es común que se divida el espacio en triángulos. En este trabajo resolvimos un problema de Neumann en dos dimensiones. La forma débil de la ecuación es

$$\iint_{(D)} \frac{\partial u}{\partial t} \eta dS = \iint_{(D)} - \left[2c \nabla^2 v - 2g(\phi) \nabla^2 u - g'(\phi) (\nabla u)^2 + f'(u) \right] \eta dS, \quad (\text{B.7})$$

con $v = \nabla^2 u$. η es una función que cumple las condiciones en la frontera. Integrando la Ec. (B.7) y sustituyendo la aproximación de Galerkin (B.4) se obtiene un sistema de ecuaciones para cada u_{ij} .

La forma en la cual el paquete COMSOL MULTIPHYSICS divide la malla en un cierto número de elementos para el sistema de un cilindro inmerso en un fluido se ilustra en la Fig. B.1.

Con este paquete a través de varios módulos se implementa la ecuación diferencial por resolver y las constantes del sistema físico.

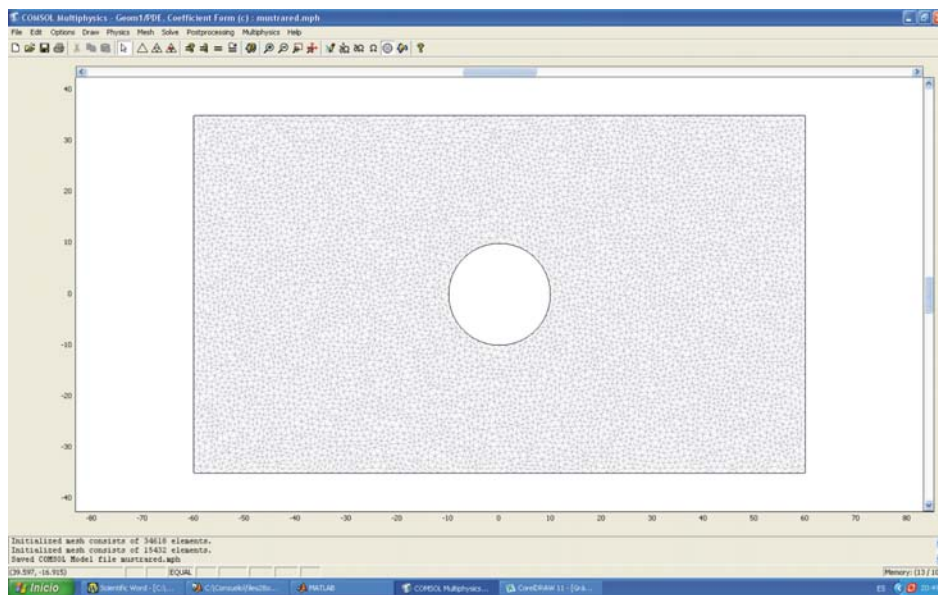


Figura B.1: Sistema de un cilindro en una malla en dos dimensiones con un valor $\delta = 1.5$.

Bibliografía

- [1] G. Gompper, M. Schick, *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 16, editado por C. Domb, J. L. Lebowitz, Academic Press, London, 1994.
- [2] *Surfactants*, editado por Th. F. Tadros, Academic Press, 1984.
- [3] D. Fennell Evans, Håkan Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, 2a. edición, Edit. Wiley-VCH, 1999.
- [4] *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, editado por W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, New York, Springer-Verlag, 1994.
- [5] A. M. Cazabat, S. H. Chen, M. Kotlarchyk, J. B. Hayter, R. H. Ottewill, P. N. Pusey, D. Senatra, G. G. T. Guarini, G. Gabrielli en *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions* Proceedings of the International School of Physics: “Enrico Fermi”, editado por V. Degiorgio y M. Corti, Elsevier Science Publishers 1985.
- [6] Thomas Hellweg, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 50 (2002).
- [7] C. M. Bate, *J. Appl. Phys.* **72**, 3084 (1992).
- [8] Bidyut K. Paul, Satya P. Moulik, *Current Science* **80**, 990 (2001).
- [9] C. Varea, A. Robledo, *Physica A* **290**, 360 (2001).
- [10] C. Varea, A. Robledo, *Physica A* **306**, 301 (2002).
- [11] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, New York, Springer 2004.

- [12] S. Dietrich en *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 12, editado por C. Domb, J. L. Lebowitz, Academic Press, London, 1988.
- [13] M. Schick en *de Les Houches, Session XLVIII 1988, Liquides aux interfaces/liquids at interfaces*, editado por J. Charvolin, J. F. Joanny, J. Zinn-Justin, Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
- [14] D. Beysens en *de Les Houches en Session XLVIII 1988, Liquides aux interfaces/liquids at interfaces*, editado por J. Charvolin, J. F. Joanny y J. Zinn-Justin, Elsevier Science Publishers B. V. 1990.
- [15] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
- [16] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
- [17] H. Nakanishi, M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1565 (1982).
- [18] R. Holyst, A. Poniewierski, *Physica A* **149**, 622 (1988).
- [19] R. Holyst, A. Poniewierski, *Phys. Rev. B* **36**, 5628 (1987).
- [20] T. Bieker, S. Dietrich, *Physica A* **252**, 85 (1998).
- [21] C. Bauer, T. Bieker, S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **62**, 5324 (2000).
- [22] M. P. Gelfand, R. Lipowsky, *Phys. Rev. B* **36**, 8725 (1987).
- [23] J. O. Indekeu, *Nucl. Phys. B* **5A**, 168 (1988).
- [24] P. J. Upton, J. O. Indekeu, J. M. Yeomans, *Phys. Rev. B* **40**, 666 (1989).
- [25] D. Beysens, D. Estève, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2123 (1985).
- [26] R. Steitz, Chr. Braun, P. Lang, G. Reiss, G. H. Findenegg, *Physica B* **234**, 377 (1997).
- [27] D. D. Lee, S. H. Chen, C. F. Majkrzak, S. K. Satija, *Phys. Rev. E* **52**, 52R29 (1995).
- [28] M. Tasinkevych, A. Ciach, *Phys. Rev. E* **60**, 7088 (1999).
- [29] M. Tasinkevych, A. Ciach, *Phys. Rev. E* **72**, 061704 (2005).
- [30] F. Schmid, M. Schick, *Phys. Rev. E* **48**, 1882 (1993).

- [31] G. Gompper, S. Zschocke, Phys. Rev. A **46**, 4836 (1992).
- [32] F. Clarysse, C. J. Boulter, Physica A **278**, 356 (2000).
- [33] C. J. Boulter, F. Clarysse, Phys. Rev. E **60**, R2472 (1999).
- [34] F. Clarysse, C. J. Boulter, Fluid Phase Equilibria **185**, 111 (2001).
- [35] P. Kékicheff, H. K. Christenson, Phys. Rev. Lett **63**, 2823 (1989).
- [36] P. Galatola, J. B.-Fournier, Phys Rev. Lett. **86**, 3915 (2001).
- [37] P. Sens, M. S. Turner, P. Pincus, Phys. Rev. E **55**, 4394 (1997).
- [38] P. Richetti, P. Kékicheff, Phys. Rev. Lett. **68**, 1951 (1992).
- [39] J. L. Parker, P. Richetti, P. Kékicheff, Phys. Rev. Lett. **68**, 1955 (1992).
- [40] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley, Langmuir **8**, 1831 (1992).
- [41] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Physical Kinetics Course of Theoretical Physics*, Vol 10, Pergamon Press, 1981.
- [42] *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 8, editado por C. Domb y J.L. Lebowitz, Academic Press London, 1994.
- [43] Young W. Kwon, Hyochoong Bang, *The Finite Element Method Using Matlab*, 2a. edición, CRC Press, N. Y., 2000.
- [44] Chandrakant S. Desai, Tribikram Kundu, *Introduction to Finite Element Method*, CRC Press, 2001.
- [45] Callen Herbert B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, 1985.
- [46] *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 9, editado por C. Domb y J.L. Lebowitz Academic Press, Academic Press London, 1994.
- [47] M. Kahlweit, R. Strey, M. Aratono, G. Busse, J. Jen, K. V. Schubert, J. Chem. Phys. **95**, 2842 (1991).
- [48] G. Gompper, Holyst, M. Schick, Phys. Rev. A **43**, 3157 (1991).
- [49] M. Teubner, R. Strey, J. Chem. Phys. **87**, 3195 (1987).

- [50] W. Jahn, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **92**, 2294 (1988).
- [51] D. Roux, C. R. Safinya, F. Nallet, *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, editado por W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, Springer-Verlag, 1994.
- [52] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3a edicion, Pergamon, New York, Vol. 5, Addison Wesley, 1963.
- [53] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
- [54] G. Gompper, S. Klein, *J. Phys. II France* **2**, 1725 (1992).
- [55] G. Gompper, M. Hennes, *J. Chem. Phys.* **102**, 2871 (1995).
- [56] Samuel Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes.*, Addison-Wesley, 1994.
- [57] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford University Press, 1982.
- [58] J. E. Rutledge, P. Taborek, *Phys. Rev Lett* **69**, 937 (1992).
- [59] Moldover M., J. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **79**, 379 (1983).
- [60] Ioannis Hadjiagapiou, *J. Chem Phys.* **105**, 2927 (1996).
- [61] V. Gurfein, D. Beysens, F. Perrot, *Phys. Rev. A* **40**, 2543 (1989).
- [62] T. Sintès, A. Baumgärtner, *J. Chem. Phys.* **106**, 5744 (1997).
- [63] M. Doxastakis, Y.-L. Chen, J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **123**, 034901 (2005).
- [64] H. T. Dobbs, J. M. Yeomans., *J. Phys.: Condens. Matt.* **4**, 10133 (1992).
- [65] D. J. Bukman, J. O. Indekeu, G. Langie, G. Backx, *Phys. Rev. B* **47**, 1577 (1993).
- [66] P. Jakubczyk, M. Napiórkowski, *Physica A* **334**, 173 (2004).
- [67] H. T. Dobbs, G. A. Darbellay, J. M. Yeomans, *Europhys. Lett.* **18**, 439 (1992).

- [68] M. E. Fisher, A. J. Jin, Phys. Rev. B **44**, 1430 (1991).
- [69] A. J. Jin, M. E. Fisher, Phys. Rev. B **47**, 7365 (1993).
- [70] C. Varea, A. Robledo, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 9075 (2001).
- [71] G. Gompper, M. Schick, Phys. Rev. Lett. **65**, 1116 (1990).
- [72] K.- V. Schubert, R. Strey, J. Chem. Phys. **95**, 8532 (1991).
- [73] L.-J. Chen, W.-J. Yan, J. Chem. Phys. **98**, 4830 (1993).
- [74] J. Putz, Robert Holyst, M. Schick, Phys. Rev. A **46**, 3369 (1992).
- [75] M. Tasinkevych, A. Ciach, J. Chem. Phys. **110**, 7548 (1999).
- [76] Robert Holyst, P. Oswald, J. Chem. Phys. **109**, 11051 (1998).
- [77] G. Gompper, Martin Kraus, Phys. Rev. E **47**, 4289 (1993).
- [78] G. Gompper, Martin Kraus, Phys. Rev. E **47**, 4301 (1993).
- [79] J. O. Indekeu, Europhys. Lett. **10**, 165 (1989).
- [80] Y. Zhu, H. Yu, J. Zhu, G. Zhao, W. Jiang, X. Yang, Chem. Phys. Lett. **460**, 257 (2008).
- [81] N. Taulier, M. Waks, T. Gulik-Krzywicki, W. Urbach, Europhys. Lett. **59**, 142 (2002).
- [82] Tamir Gil, Mads C. Sabra, John Hjort Ipsen, Oleg G. Mouritsen, Biophys. J. **73**, 1728 (1997).