

Intercara esferoidal *

Orlando Chablé †

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB

José G. Segovia-López ‡

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB

Analizamos un fluido simple de un solo componente en estado de coexistencia líquido-vapor, el cual, bajo ciertas condiciones de frontera forma una intercara esferoidal. Utilizando el método del tensor de esfuerzos, en una aproximación de campo medio, hemos calculado el gran potencial. Éste representa la cantidad de energía requerida para mantener esta intercara, el resultado se evalúa en la aproximación del perfil de densidad a un escalón. Hemos obtenido las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales las cuales son la tensión superficial, la curvatura espontánea y las constantes de rigidez.

We analyze a simple fluid of one component in the liquid-vapour coexistence state. Under some boundary conditions it is present the formation of a spheroidal interface. By using the stress tensor method, in a mean field approach, we have calculated the grand potential. This, represents the required energy to support the interface, the result is evaluated within the step-like approach for the density profile. We then obtain the microscopical expressions of the interfacial properties such as the surface tension, spontaneous curvature, and bending rigidity.

Palabras clave: líquido-vapor; tensor de esfuerzos; perfil de densidad; tensión superficial.

Keywords: liquid-vapour; stress tensor; density profile; surface tension.

1. Introducción

El cálculo de las propiedades interfaciales ha sido de interés desde hace mucho tiempo, particularmente en la intercara que se forma en un fluido simple de un solo componente en estado de coexistencia líquido-vapor [2, 1]. Estas propiedades son, la tensión superficial de una intercara plana γ , la curvatura espontánea c_0 , la constante de rigidez de flexión $\bar{\kappa}$ y la constante de rigidez asociada con la curvatura Gaussiana κ . En el caso de una intercara plana, la única propiedad interfacial es la tensión superficial para la cual los valores teóricos y experimentales concuerdan. Sin embargo, para una intercara curva todas las propiedades están presentes y el análisis es más complicado. Trabajos pioneros en esta dirección, se basaron en el análisis de Laplace que relaciona la tensión superficial y la diferencia de presión de una gota líquida [2, 3]. Sin embargo, este método incluye solo en forma parcial la contribución debida a las curvaturas. Una ruta más eficiente para realizar esta tarea es a través de la teoría fenomenológica de Helfrich, la cual propone un modelo para expresar la energía libre

*Recibido el 12 de mayo de 2009 y aceptado el 30 de mayo de 2009

†**Dirección postal:** Carr. Cunduacán-Jalpa Km 1, Cunduacán Tabasco, México. A.P. 24 C.P. 86690. Tel. (+52)914 336-0928.

‡**Dirección postal:** Carr. Cunduacán-Jalpa Km 1, Cunduacán Tabasco, México. A.P. 24 C.P. 86690. Tel. (+52)914 336-0928. **Correo electrónico:** jose.segovia@dacb.ujat.mx

de la superficie en potencias de las curvaturas media y Gaussiana a segundo orden [4]. La ecuación para la energía libre de Helfrich describe la cantidad de energía necesaria para mantener una configuración de la intercara curva, en la cual se introducen las propiedades de la superficie como un conjunto de parámetros fenomenológicos. No obstante, la ecuación de Helfrich proporciona información sobre el diagrama de fases en sistemas complejos, y hace posible la investigación de fluctuaciones alrededor de la superficie que representa el estado de equilibrio. Más aun, el modelo de Helfrich es ampliamente utilizado para comparar las energías libres microscópicas de superficies en equilibrio con diferentes curvaturas [6, 5].

Otra cuestión que surge en la descripción de intercara curvas es la localización de la superficie divisoria de Gibbs. Un desplazamiento en la localización de la intercara no modifica el valor de la tensión superficial, pero si altera el valor de las constantes de rigidez. Aunque el origen de las discrepancias de estas cantidades no se debe exclusivamente a la elección de esta superficie, es importante tener un criterio bien establecido para poder fijarla. Esta tarea ya ha sido realizada en un trabajo previo [6] y en este trabajo se omite una discusión al respecto.

En el presente trabajo estudiamos el sistema líquido-vapor cuando la intercara que separa ambas fases del bulto tiene una geometría esferoidal. Usamos la teoría de funcionales de la densidad de fluidos inhomogéneos, por la ruta del tensor de esfuerzos. Aplicamos la teoría al modelo de van der Waals, construimos una expresión microscópica para el gran potencial. El procedimiento es similar al que se ha seguido en un trabajo previo para otras geometrías [6]. Sin embargo, en este trabajo introducimos una aproximación que es válida para cualquier geometría. Considerando que el potencial de interacción es de corto alcance, desarrollamos esta cantidad en potencias de las curvaturas hasta segundo orden y calculamos las propiedades de interfaciales del sistema. El trabajo está desarrollado de la siguiente manera: en la sección II presentamos la teoría de funcionales de la densidad; en la sección III, se presenta el esquema para obtener el tensor de esfuerzos para la geometría de interés; los resultados principales se muestran en la sección IV y en la sección V hacemos una breve conclusión.

2. Teoría de funcionales de la densidad

El punto de partida de nuestro análisis consiste en proponer un funcional de la densidad, el cual contiene toda la información del sistema. Por tanto, el gran potencial se propone como [1],

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + [\mu - V_{ext}(r)]\rho(\vec{r}), \quad (1)$$

donde $F[\rho(\vec{r})]$ es la energía libre de Helmholtz, μ es el potencial químico, y V_{ext} es el potencial externo.

El valor del perfil de densidad en el punto de equilibrio se obtiene minimizando el gran potencial como

$$\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} - [\mu - V_{ext}(r)] = 0. \quad (2)$$

Esta ecuación en general no tiene una solución analítica, sin embargo podemos construir una aproximación utilizando el tensor de esfuerzos. A continuación des-

cribimos las líneas generales de este método sin proporcionar detalles, pero el lector interesado puede consultar las referencias [7, 8].

El equilibrio termodinámico implica que el sistema esté en equilibrio térmico, químico y mecánico. El primero implica que la temperatura sea la misma en todos los puntos del sistema, el segundo que el potencial químico es el mismo en todas las fases del sistema para cada una de las especies, y el equilibrio mecánico para un fluido homogéneo equivale a decir que la presión es la misma en todos los puntos del sistema. Sin embargo, para un fluido inhomogéneo la presión es un tensor, y debe satisfacer una ecuación de balance de fuerzas. En este sentido, la ec. (2) puede ser transformada a una ecuación de balance de fuerzas al multiplicarla por $\nabla\rho$, y manipulando se obtiene una ecuación de la forma

$$\nabla \cdot \tilde{\sigma} = \rho \nabla V_{ext}, \quad (3)$$

donde $\tilde{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos y $\rho V_{ext}(\vec{r})$ es la fuerza externa por unidad de área.

El tensor de esfuerzos no es único ya que siempre se le puede sumar un término cuya divergencia se anule. Esta libertad de norma se manifiesta directamente en el tensor de esfuerzos, como veremos mas adelante.

La naturaleza del sistema sugiere una separación del tensor de esfuerzos en sus contribuciones homogénea $\tilde{\sigma}_0$ e inhomogénea $\tilde{\sigma}_{inh}$, i.e.

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 + \tilde{\sigma}_{inh}. \quad (4)$$

La parte homogénea comprende las fases del bulto en las que el perfil de densidad es uniforme, mientras que la región inhomogénea es aquella para la cual $\nabla\rho(\vec{r}) \neq 0$.

La contribución de las fases homogéneas esta dada por

$$\tilde{\sigma}_0 = [f(r, [\rho]) - (\mu - V_{ext}(r))\rho_0]\mathbf{I}, \quad (5)$$

donde \mathbf{I} es el tensor unitario. Mientras que la contribución inhomogénea $\tilde{\sigma}_{inh}^i$ satisface la relación,

$$\nabla \tilde{\sigma}_{inh}(r) = \frac{\delta F}{\delta \rho} |_{\rho_0} \nabla \rho_0(r) - \nabla f(r, \rho_0), \quad (6)$$

donde la energía libre de Helmholtz es

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

La energía libre del sistema se obtiene integrando la componente normal del tensor de esfuerzos sobre todo el espacio. Al igual que el tensor de esfuerzos, esta energía se puede separar en dos contribuciones, una debida a la región homogénea y otra debida a la región inhomogénea [8].

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \sigma^N(\vec{r}) = \int d\vec{r} \sigma_0^N(\vec{r}) - \int d\vec{r} \sigma_{inh}^N(\vec{r}). \quad (7)$$

La región homogénea que contribuye con términos de la forma presión por volumen, se pueden obtener sin dificultad. Sin embargo, en este trabajo estamos interesados en la región inhomogénea, por lo cual ignoramos la contribución a la energía debida

a las fases de bulto. De aquí la contribución más relevante a la energía libre, en la cual nos centramos en este trabajo es:

$$\Omega_{inh}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \sigma_{inh}^N(\vec{r}). \quad (8)$$

Observamos que conociendo la componente σ_{inh}^N se pueden obtener las propiedades de la superficie, por lo tanto la tarea es calcular σ_{inh} . Esto, fue ya hecho exitosamente por J. K. Percus y Romero-Rochín [9], quienes calculan de primeros principios el tensor de esfuerzos en su forma más general

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{inh}^{\alpha\beta}(r) = & \int \int_0^1 r'_\alpha \nabla_\beta \rho(r + \lambda r') \frac{\delta f_0(r - (1 - \lambda)r'; \rho)}{\delta \rho(r + \lambda r')} d\lambda dr' \\ & - \nabla_\nu \int \int_0^1 d\lambda dr' \lambda r'_\beta [r'_\alpha \nabla_\nu \rho(r + \lambda r') - \\ & r'_\nu \nabla_\alpha \rho(r + \lambda r')] \frac{\delta f_0(r - (1 - \lambda)r'; \rho)}{\delta \rho(r + \lambda r')}. \end{aligned}$$

Este tensor de esfuerzos es simétrico, y está construido para una energía libre arbitraria, es decir que no depende del modelo. Aplicando este resultado al modelo de van der Waals, que es el modelo más sencillo para describir la coexistencia de fases

$$\begin{aligned} F[\rho(\vec{r})] = & \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r})) + \\ & \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \tilde{\omega}(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'), \end{aligned}$$

obtenemos el tensor de esfuerzos

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \times \\ & \tilde{\omega}(\vec{r}') r'_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}') - \\ & \frac{1}{2} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') \tilde{\omega}(\vec{r}') \times \\ & r'_\beta [r'_\alpha \nabla_\nu \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}')]. \end{aligned} \quad (9)$$

El resultado depende exclusivamente del perfil de densidad, del potencial de interacción y es independiente de la geometría de la intercara. En realidad la geometría la define el perfil de densidad. Por ejemplo para una geometría plana $\rho(\vec{r}) = \rho(z)$, para una intercara esférica $\rho(\vec{r}) = \rho(|\vec{r}'|)$. En general para cualquier sistema de coordenadas si ξ es la coordenada normal, el perfil de densidad es una función exclusiva de esta cantidad $\rho(\vec{r}) = \rho(\xi)$. En este trabajo en particular, estamos interesados en una intercara esferoidal prolata, lo cual implica que necesitamos conocer el tensor de esfuerzos en coordenadas esferoidales, esta es la tarea que se realiza a continuación.

3. Geometría esferoidal y el tensor de esfuerzos

Conviene mencionar algunas características de estas coordenadas, teniendo en cuenta que existen diferentes parametrizaciones, en particular adoptamos la siguiente:

$$(x, y, z) = f(\sinh \xi \sin \eta \cos \phi, \sinh \xi \sin \eta \sin \phi, \cosh \xi \cos \eta), \quad (10)$$

donde f es el foco del elipsoide y $\xi \in [0, \infty]$, $\eta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$. En esta notación ξ es la coordenada normal, mientras que η y ϕ son las coordenadas angulares en un punto de la superficie.

Para un elipsoide prolato, $a = b$ y c son los semi-ejes. Para un elipsoide de tamaño ξ_0 los semi-ejes menores se localizan en $\eta = \frac{\pi}{2}$, $\phi = 0$, $a = b = f \sinh \xi_0$; el semi-eje mayor como $\eta = \frac{\pi}{2}$, $\phi = \frac{\pi}{2}$, $c = f \cosh \xi_0$.

Para un punto arbitrario sobre la superficie, el vector de posición es:

$$\vec{r} = \frac{f}{h_\xi} (\sinh \xi \cosh \xi \hat{e}_\xi - \cos \eta \sin \eta \hat{e}_\eta), \quad (11)$$

con $h_\xi = f(\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)^{\frac{1}{2}}$.

Los vectores unitarios se calculan facilmente siguiendo el procedimiento estandar [10], estos son:

$$\hat{e}_\xi = \frac{1}{h_\xi} (\cosh \xi \sin \eta \cos \phi \hat{i} + \cosh \xi \sin \eta \sin \phi \hat{j} + \sinh \xi \cos \eta \hat{k}), \quad (12)$$

$$\hat{e}_\eta = \frac{1}{h_\xi} (\sinh \xi \cos \eta \cos \phi \hat{i} + \sinh \xi \cos \eta \sin \phi \hat{j} - \cosh \xi \sin \eta \hat{k}), \quad (13)$$

$$\hat{e}_\phi = -\sin \phi \hat{i} + \cos \phi \hat{j}, \quad (14)$$

donde \hat{e}_ξ es el vector unitario que indica dirección en la que crece la coordenada normal ξ , y equivalentemente para los vectores \hat{e}_η y \hat{e}_ϕ en las coordenadas angulares.

La matriz de transformación entre los vectores unitarios de las coordenadas cartesianas a esferoidales es:

$$\begin{pmatrix} \hat{i} \\ \hat{j} \\ \hat{k} \end{pmatrix} = \frac{1}{h_\xi} \begin{pmatrix} \cosh \xi \sin \eta \cos \phi & \sinh \xi \cos \eta \cos \phi & -\sin \phi \\ \cosh \xi \sin \eta \sin \phi & \sinh \xi \cos \eta \sin \phi & \cos \phi \\ \sinh \xi \cos \eta & \cosh \xi \sin \eta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{e}_\xi \\ \hat{e}_\eta \\ \hat{e}_\phi \end{pmatrix} \quad (15)$$

El operador gradiente en estas coordenadas, se puede obtener facilmente considerando la función escalar $\Psi = \Psi(\xi, \theta, \phi)$ y su variación $d\Psi = \nabla \Psi \cdot d\vec{r}$, por lo que

$$\nabla = \frac{\hat{e}_\xi}{h_\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\hat{e}_\eta}{h_\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\hat{e}_\phi}{h_\phi} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (16)$$

donde $h_\xi = h_\eta$ y $h_\phi = f \sinh \xi \sin \eta$.

Con esta parametrización se pueden calcular las curvaturas media y gaussiana fácilmente, las cuales se muestran a continuación [10]:

Para la curvatura gaussiana se obtiene

$$K = \frac{\cosh^2 \xi}{f^2(\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)^2}, \quad (17)$$

mientras que para la curvatura media

$$H = \frac{-\cosh \xi(2 \sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)}{2f \sinh \xi_0 (\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)^{3/2}}. \quad (18)$$

Aunque existen diferentes procedimientos para obtener las componentes del tensor de esfuerzos en coordenadas esferoidales, seguimos un procedimiento simple transformando directamente el tensor de esfuerzos, a partir de su expresión en coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} = & \sigma_{xx} \hat{i}\hat{i} + \sigma_{xy} \hat{i}\hat{j} + \sigma_{xz} \hat{i}\hat{k} + \sigma_{yx} \hat{j}\hat{i} + \sigma_{yy} \hat{j}\hat{j} + \sigma_{yz} \hat{j}\hat{k} + \\ & \sigma_{zx} \hat{k}\hat{i} + \sigma_{zy} \hat{k}\hat{j} + \sigma_{zz} \hat{k}\hat{k}. \end{aligned} \quad (19)$$

Sustituyendo esta transformación de coordenadas entre los vectores unitarios ec. (15), se obtiene

$$\tilde{\sigma} = \sigma_{\xi\xi} \hat{e}_\xi \hat{e}_\xi + \sigma_{\eta\eta} \hat{e}_\eta \hat{e}_\eta + \sigma_{\phi\phi} \hat{e}_\phi \hat{e}_\phi. \quad (20)$$

Observamos que la expresión resultante es diagonal y depende de las componentes cartesianas del tensor de esfuerzos. Sin embargo, para ser consistentes con la geometría adoptada es necesario expresar el perfil de densidad como una función exclusiva de la coordenada normal. Haciendo esto para la componente normal, resulta

$$\begin{aligned} \sigma_{\xi\xi} = & -\frac{1}{2} \int \int f^3 (\sinh^2 \xi' + \sin^2 \eta') \sinh \xi' \sin \eta' d\xi' d\eta' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}(|\vec{r}'|) \times \\ & \rho(\vec{r}_\xi - (1-\lambda)\vec{r}_{\xi'}) \frac{2\pi \cosh \xi' \cos \eta' \sinh \xi \cos \eta}{(\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)} \frac{\partial \rho(\vec{r}_\xi + \lambda \vec{r}_{\xi'})}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (21)$$

donde se ha introducido la notación $\vec{r}_\xi = r_\xi \hat{e}_\xi$ para indicar que el perfil solo depende de la parte normal del vector $\vec{r} = r_\xi \hat{e}_\xi + r_\eta \hat{e}_\eta$ y en forma equivalente $\vec{r}_{\xi'} = r_{\xi'} \hat{e}_{\xi'}$ para el vector $\vec{r}' = r_{\xi'} \hat{e}_{\xi'} + r_{\eta'} \hat{e}_{\eta'}$.

La energía libre para la intercara, se obtiene integrando esta componente sobre el espacio disponible. En la próxima sección discutiremos la energía libre para una gota líquida de tamaño arbitrario.

4. Energía libre de la intercara esférica

La energía libre requerida para mantener una intercara con geometría esférica es:

$$\Omega_{inh}[\rho] = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}' (2\pi) \int d\eta' \int d\xi' f^3 (\sinh^2 \xi' + \sin^2 \eta') \sinh \xi' \sin \eta' \tilde{\omega}(|\vec{r}'|) \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r}_\xi - (1-\lambda)\vec{r}_{\xi'}) \frac{\cosh \xi' \cos \eta' \sinh \xi \cos \eta}{(\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)} \frac{\partial \rho(\vec{r}_\xi + \lambda\vec{r}_{\xi'})}{\partial \xi}. \quad (22)$$

Aquí, el factor contenido en la componente normal ec. (21), se puede identificar como el producto escalar de los vectores $\vec{r}_{\xi'}$ y $\nabla \rho(\vec{r}_\xi + \lambda\vec{r}_{\xi'})$, es decir

$$\frac{\cosh \xi' \cos \eta' \sinh \xi \cos \eta}{(\sinh^2 \xi + \sin^2 \eta)} \frac{\partial \rho(\vec{r}_\xi + \lambda\vec{r}_{\xi'})}{\partial \xi} = \vec{r}_{\xi'} \cdot \nabla \rho(\vec{r}_\xi + \lambda\vec{r}_{\xi'}), \quad (23)$$

La expresión para la componente normal del tensor de esfuerzos se reduce a

$$\sigma_{\xi\xi} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r}_\xi (1-\lambda)\vec{r}_{\xi'}) \tilde{\omega}(|\vec{r}'|) \vec{r}_{\xi'} \cdot \nabla \rho(\vec{r}_\xi + \lambda\vec{r}_{\xi'}) \quad (24)$$

de donde podemos eliminar el parámetro λ mediante la relación,

$$r_\alpha \nabla_\alpha \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') = \frac{\partial \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}')}{\partial \lambda}. \quad (25)$$

El resultado para el gran potencial debido a la contribución de la región inhomogénea es,

$$\Omega_S = -\frac{1}{4} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^\infty ds \nabla \rho_0(\vec{r}_\xi) \cdot \nabla \rho_0(\vec{r}_{\xi'}) \times \tilde{w}(s + (\vec{r}_\eta - \vec{r}_{\eta'})^2 + (\vec{r}_\xi - \vec{r}_{\xi'})^2)$$

Ya que el gran potencial obtenido depende exclusivamente del perfil de densidad y del potencial de interacción, conociendo el primero de ellos, se pueden obtener las propiedades interfaciales. Al carecer de un método directo que nos permita obtener esta cantidad, es inevitable introducir ciertas aproximaciones y verificar que los resultados sean consistentes con los de trabajos previos. Una aproximación que ha sido ampliamente usada con buenos resultados es la del perfil escalón [5, 6],

$$\rho(r_\xi) = \rho_l \theta(r_{\xi_0} + r_\xi) + \rho_v \theta(r_\xi - r_{\xi_0}). \quad (26)$$

siendo ρ_l y ρ_v las densidades del líquido y del vapor, respectivamente.

Introduciendo la aproximación y después de algunas simplificaciones

$$\nabla\rho(r_\xi) \cdot \nabla\rho(r'_\xi) = \frac{\hat{e}_\xi \cdot \hat{e}'_\xi}{h_\xi h'_\xi} (\Delta\rho)^2 \delta(r_\xi - r_{\xi_0}) \delta(r'_\xi - r_{\xi_0}). \quad (27)$$

El elemento de volumen $d\vec{r} = f^3 h_\phi h_\eta h_\xi d\phi d\eta d\xi$, y su equivalente en el sistema primado, sustituyendo en el gran potencial

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{(\Delta\rho)^2}{4} \int f^2 h'_\phi h'_\eta h'_\xi d\phi' d\eta' d\xi' \int f^2 h_\phi h_\eta h_\xi d\xi d\eta d\phi \frac{\hat{e}_\xi \cdot \hat{e}'_\xi}{h_3 h'_3} \\ & \times \delta(r_\xi - r_{\xi_0}) \delta(r_{\xi'} - r_{\xi_0}) \int_0^\infty ds \tilde{\omega}(s + (\vec{r} - \vec{r}')^2). \end{aligned} \quad (28)$$

La aparición de la función delta de Dirac en el integrando de la coordenada normal ξ , facilita los cálculos y el gran potencial que se obtiene es

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{(\Delta\rho)^2}{4} \int f^2 h'_1 h'_2 d\eta' d\phi' \int f^2 h_1 h_2 d\eta d\phi \hat{e}_\xi \cdot \hat{e}'_\xi \int_0^\infty ds \\ & \times \tilde{\omega}(s + (\vec{r} - \vec{r}')^2|_{\xi_0}). \end{aligned} \quad (29)$$

Para evaluar esta cantidad aproximamos la superficie de la intercara, a un paraboloide. La aproximación es ampliamente justificada si el radio promedio de la superficie de la intercara es muy grande comparada con el rango del potencial de interacción entre las moléculas. Entonces, la superficie se puede aproximar localmente como un plano mas términos de corrección [11]. La figura 1 describe tal aproximación.

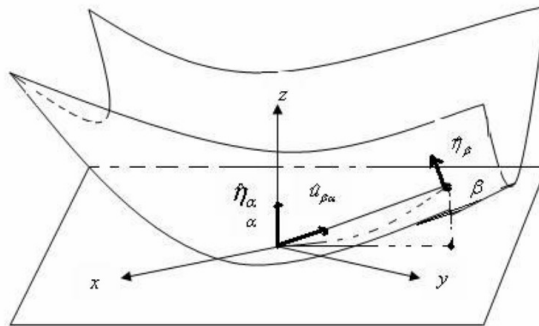


Figura 1. Aproximación local a una superficie curva.

Construimos ahora un sistema local de coordenadas en la vecindad de un punto α sobre la superficie. La normal en ese punto es \hat{n}_α , por tanto eligiendo el eje z paralelo a este vector, las coordenadas x e y caen sobre el plano tangente a la curva en las direcciones de los radios principales de curvaturas $R_1(\alpha)$ y $R_2(\alpha)$. En este sistema, la curvatura se puede describir como

$$z = \frac{1}{2} \left[\frac{x^2}{R_1(\alpha)} + \frac{y^2}{R_2(\alpha)} \right] + \dots \quad (30)$$

donde la métrica está dada por $g = 1 + [\nabla z_\alpha(x, y)]^2$, y el producto escalar de las normales es $\hat{n}_\alpha \cdot \hat{n}_\beta = g^{-\frac{1}{2}}$. Adicionalmente tenemos

$$(\nabla z)^2 = \frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2}, \quad (31)$$

donde $\frac{x}{R_1} \ll 1$, $\frac{y}{R_2} \ll 1$.

Así, en esta aproximación

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{(\Delta\rho)^2}{4} \int dS_1 \int dS_2 \int_0^\infty ds \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2}}} \right) \\ & \times \tilde{\omega} \left(s + x^2 + y^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Desarrollando el binomio de Newton que define la métrica y reteniendo el término de segundo orden. En forma equivalente desarrollando el el potencial de interacción a segundo orden

$$g = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2}}} \approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right) + \frac{3}{8} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right)^2 + \dots, \quad (33)$$

$$\tilde{\omega} \left(s + x^2 + y^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right) \right) = \tilde{\omega}(s + x^2 + y^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right) \tilde{\omega}'(s + x^2 + y^2) + \dots \quad (34)$$

Sustituyendo en el potencial de interacción, y manteniendo los términos hasta segundo orden.

Desarrollando cada uno de los términos, finalmente la expresión para Ω_{inh} :

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & -\frac{(\Delta\rho)^2}{4} \int dS_1 \int dx \int dy \int_0^\infty ds \tilde{\omega}(s + x^2 + y^2) - \frac{(\Delta\rho)^2}{4} \int dS_1 \\ & \times \int dx \int dy \int_0^\infty ds \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2} \right) \tilde{\omega}(s + x^2 + y^2) \right] + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

Nos quedamos a segundo orden en el inverso del radio de curvatura para comparar con el modelo fenomenológico. Realizando las manipulaciones pertinentes,

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} = & - \int dS_1 \left[\frac{\pi(\Delta\rho)^2}{2} \int_0^\infty r^3 dr \tilde{\omega}(r^2) - \frac{\pi(\Delta\rho)^2}{16} \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right) \right. \\ & \left. \times \int r^5 dr \tilde{\omega}(r^2) \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

Aquí notamos

$$2H^2 - K = \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (37)$$

Este resultado es comparado con el modelo fenomenológico de Helfrich

$$\Omega_s = \int ds \left\{ \gamma - 4\kappa c_0 H + 4\kappa H^2 + \bar{\kappa} K \right\}. \quad (38)$$

Las propiedades interfaciales en este nivel de aproximación son las siguientes:
La curvatura espontánea

$$c_0 = 0, \quad (39)$$

la tensión superficial

$$\gamma = -\frac{\pi(\Delta\rho)^2}{2} \int_0^\infty r^3 dr \tilde{\omega}(r^2), \quad (40)$$

y las constantes de rigidez

$$2\kappa + \bar{\kappa} = \frac{\pi(\Delta\rho)^2}{16} \int r^5 dr \tilde{\omega}(r^2). \quad (41)$$

El resultado para la tensión superficial ésta de acuerdo con el que se han obtenido en trabajos previos desde otros puntos de vista [12, 6]. El valor para la curvatura espontánea es el que se esperaba en este nivel de aproximación del perfil de densidad [6], también notamos que hay una contribución de la rigidez, el cual esta en abierta discrepancia de las predicciones de otros puntos de vista [5]. Es un hecho bien conocido que este valor depende de la elección de la superficie divisoria de Gibbs.

5. Conclusiones

Hemos analizado las propiedades de la intercara que se forma entre un líquido en equilibrio con su vapor, cuando ésta se encuentra formando una superficie esferoidal. También, hemos obtenido una expresión microscópica de la energía requerida para su existencia. Aún cuando el resultado obtenido para el gran potencial ec. (26), es valido en general para cualquier tamaño de la gota, y para el perfil de densidad del sistema (exacto), en ese estado no es posible hacer predicciones de las propiedades físicas con las cuales comparar. En este sentido, se han realizado aproximaciones pertinentes para obtener expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales a partir de este resultado general. Nuestros resultados descansan básicamente en dos aproximaciones; primero, suponer el perfil de densidad como una función escalón, y la segunda consiste en suponer que el radio promedio de la superficie que representa la intercara es grande comparado con el rango del potencial de interacción, de tal manera que la superficie se puede aproximar como un paraboloide. Con estas aproximaciones, las propiedades de la superficie son fácilmente obtenibles. Nuestro gran

potencial, ec. (36), ha sido comparado con el modelo fenomenológico de Helfrich ec. (38) y así se identifican las propiedades interfaciales. Estas propiedades dependen exclusivamente del potencial de interacción. El valor calculado para la tensión superficial y la curvatura espontánea, están de acuerdo con los obtenidos mediante otros puntos de vista por [5, 6, 12]. El valor de las constantes de rigidez son diferentes a los encontrados en la literatura. Es posible que ésta discrepancia tenga su origen, o bien en la elección de la superficie divisoria de Gibbs, o a la forma en que se propone la separación de la energía libre en sus contribuciones de bulto y superficie. Como tarea pendiente queda realizar el análisis para una geometría curva arbitraria.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Alejandro González Sánchez sus valiosos comentarios durante la preparación del documento.

Referencias

- [1] Rowlinson, J. S., and Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon, Oxford, (1982)
- [2] R.C. Tolman: *The Effect of Droplet Size on Surface Tension*, *J. Chem. Phys.* **17**, 333(1949).
- [3] M. P. A. Fisher and M. Wortis; Curvature corrections to the surface tension of fluid drops: Landau theory and scaling hypothesis, *Phys. Rev. B* **29**, 6252 (1984).
- [4] W. Helfrich. Elastic properties of Lipid Bilayers: Theory and possible experiments, *Z. Naturforsch* **28c**, 693 (1973)
- [5] A.E van Giessen, E.M Blokhuis, and D.J Bukman, J.: Mean Field Curvature correction to the surface tension, *Chem. Phys.* **108**, 1148 (1998).
- [6] José G. Segovia López and Víctor Romero- Rochín: Interfacial properties of liquid-vapour interface with planar, spherical and cylindrical geometries in mean field, *Phys. Rev. E*. **73**, 2160-1 (2006).
- [7] V. Romero-Rochin, C. Varea, and A. Robledo: Stress tensor of curved interface, *Mol.Phys.* **80**, 821 (1993).
- [8] C. Varea y A. Robledo: Bending rigidities and spontaneous curvature for a spherical interface, *Physica A* **220**, 33 (1995)
- [9] V.Romero-Rochín and J. K. Percus: *Stress tensor of liquid-vapour states of inhomogeneous fluids*, *Phys. Rev. E* **53**, 5130 (1996).
- [10] Barret Oprime Neill, *Elementos de Geometría diferencial*, Limusa, (1990); Eugene Butkov, *Mathematical Physics*, Addison-Wesley, New York (1968).
- [11] Bertrand Duplantier, Raymond E. Goldstein, V. Romero Rochín, and Adriana Pesci; *Geometrical and Topological Aspects of Electric Double Layers near Curved Surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **59** 2486 (1987).
- [12] Triezemberg and R. Zwanzig; *Fluctuation Theory of Surface Tension*, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1183 (1972).