

Mezcla fluida de esferas duras y discos duros

Neftalí Charles Jiménez Segovia *

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB

José G. Segovia-López †

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB

Jorge Alejandro Bernal Arroyo ‡

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB

Usamos teoría de funcionales de la densidad (DFT) para describir el comportamiento de una mezcla fluida de t-componentes. Se calcula el gran potencial en una aproximación de campo medio de la teoría de la medida fundamental (FMT), el resultado se aplica a cuatro sistemas diferentes. Los sistemas que estamos estudiando es la mezcla de discos duros en dos dimensiones, mezcla de discos duros en tres dimensiones, mezcla de esferas duras y la mezcla de esferas duras con discos duros, estos se analizan en estado de coexistencia. Se obtiene la expresión microscópica del gran potencial que describe el comportamiento de mezcla fluida inhomogéneas. Se calculan las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales.

We use Density Functional Theory (DFT) to describe the behavior of a fluid mixture of t-componentes. The grand Potential is calculated in a mean field approximation of the Fundamental Measure Theory (FMT), the result is applied to four different mixing systems. The systems we are studying is the mixture of hard disks in two dimensions, a mixture of hard drives in three dimensions, a mixture of hard spheres and the mixture of hard spheres with hard drives, these are analyzed in a the coexistence state liquid-vapour interface. We obtain the microscopic expression of the grand potential that describes the behavior of inhomogeneous fluid mixture. The microscopic expressions of the interfacial properties are calculated.

Palabras clave: Partículas de núcleo duro de forma esférica y discos, intercara y gran potencial.

Keywords: Hard core particles in a spherical and disk interface and great potential.

1. Introducción

Un fluido simple de un solo componente en ausencia de campo externo se encuentra en un estado homogéneo. En presencia del campo externo se rompe la simetría, el sistema se separa en dos fases dando lugar a una región interfacial. Esta región de densidad variable, se conoce como la intercara del sistema, sus propiedades estructurales se ha investigado mediante diferentes estructuras teóricas, pero fundamentalmente

***Dirección postal:** Carr. Cunduacán-Jalpa Km 1, Cunduacán Tabasco, México. A.P. 24 C.P. 86690. Tel. (+52)914 336-0928. **Correo electrónico:** charles2581@hotmail.com

†**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

‡**Dirección postal:** Carr. Cunduacán-Jalpa Km 1, Cunduacán Tabasco, México. A.P. 24 C.P. 86690. Tel. (+52)914 336-0928. **Correo electrónico:** jorgebernalarroyo@hotmail.com

bajo el mismo principio de mínima energía [1, 2].

El estado de equilibrio de un sistema termodinámico esta bien definido, se requiere que satisfaga simultaneamente tres condiciones; equilibrio térmico, equilibrio químico y equilibrio mecánico. El primero garantiza que todo el sistema mantenga la misma temperatura, en todos los puntos. El segundo equivale a decir que el potencial químico tenga el mismo valor en ambas fases para cada una de las especies. Mientras que para un fluido homogéneo el equilibrio mecánico implica que la presión sea la misma en todos los puntos del sistema, para un fluido inhomogéneo la presión es un tensor, esta condición se transforma en una ecuación de balance de fuerzas.

En estado estacionario en presencia de campos externos, la información básica mas importante de un sistema de un solo componente en estado de coexistencia está contenida en el gran potencial. Esta cantidad es la transformada de Legendre de la energía libre de Helmholtz, la cual representa la cantidad de energía necesaria para mantener la forma geométrica de la intercara. Las propiedades interfaciales del sistema están contenidas en el gran potencial, estas son: La tensión superficial y las constantes de rigidez. El cálculo de primeros principios de estas propiedades constituye un importante reto teórico que ha dado lugar a diversos enfoques, derivaciones formales o atajos genuinos de los aspectos más difíciles de los fenómenos interfaciales [1, 2, 3].

Una de las teorías de fluidos inhomogéneos más generales y fundamentales, pero a la vez muy práctica para propósito de cálculos, ha sido elaborada por Varea, Romero-Rochín, Robledo [4]. Dicha teoría de fluidos inhomogéneos conocida como la teoría microscópica de tensor de esfuerzos, se basa en la ecuación de Euler-Lagrange (EL), que se obtiene de minimizar el gran potencial de la teoría de funcionales de la densidad. Se ha mostrado bajo este enfoque, que la ecuación de EL puede ser manipulada para mostrar que se satisface una ley de conservación, que establece un balance de fuerzas entre los diferentes elementos de volumen del sistema. Esta ecuación de balance implica la existencia de un tensor de esfuerzos. La obtención del tensor de esfuerzos por J. K Percus y V. Romero-Rochín [5], constituye uno de los logros más importantes de esta teoría. Para conseguir este importante resultado los autores contruyeron una teoría de campo para un sistema no-local; esto se consigue usando la formulación Lagrangiana de la mecánica de medios continuos, acompañada de las potentes técnicas del cálculo de funcionales. La expresión obtenida es simétrica, es la más general que se conoce en la literatura en este contexto, construida para cualquier aproximación de la energía libre [6]. Conociendo el tensor de esfuerzos se puede derivar la expresión microscópica del gran potencial. Aunque es una receta conocida, no es sencillo realizar el trabajo analítico. Este formalismo se ha utilizado exitosamente por Segovia-López y Romero-Rochín para predecir las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales en la aproximación de van der Waals (vdW), para geometrías planas, esféricas y cilíndricas [7]. Posteriormente, Chable-Cruz y Segovia-López analizan el caso de una intercara esferoidal prolata, para superficies con radios de curvaturas muy grandes comparados con el rango del potencial de interacción [8]. Mas recientemente Segovia-López et. al. analizan el caso de una intercara arbitrariamente curvada, usando una aproximación local de la superficie, obtiene la expresión microscópica de la energía libre [9]. Estos desarrollos se han realizado considerando el perfil de densidad como un escalón y para una expresión analítica mucho más general, en el límite de radios

de curvaturas muy grandes comparados con el rango del potencial de interacción. Hasta ahora la teoría de tensor de esfuerzos se ha desarrollado para describir el comportamiento de un fluido de un solo componente. Sin embargo, su estructura teórica no tiene ninguna limitación que le impida extenderse para sistemas de varios componentes, con diferentes energías libres; esa es la tarea que se realiza en este proyecto.

La determinación de las propiedades estructurales de equilibrio en sistemas multi-componentes, permanece como un desafío en mecánica estadística [1, 3, 10]. Tradicionalmente estas propiedades se han investigado mediante el diagrama de fase, para sistemas homogéneos. La descripción del estado de coexistencia líquido-vapor proporcionada por la ecuación de estado de van der Waals es el primer y más paradigmático ejemplo de la construcción de un diagrama de fases a partir de consideraciones moleculares [10]. Sin embargo, el éxito más importante de la mecánica estadística ha sido el establecimiento de la versión molecular de la segunda ley de la termodinámica. Esta formulación microscópica de la termodinámica clásica proporciona la base fundamental para el cálculo sistemático y "de primeros principios" de la energía libre de las fases del sistema. A pesar de estos avances tempranos en fluidos moleculares, el desarrollo de esquemas de aproximación para describir sistemas de varios componentes se ha rezagado, respecto al desarrollo para sistemas monocomponente. Este atraso se debe en gran medida a la dificultad para realizar mediciones experimentales y predicciones teóricas de las propiedades estructurales, ya que conforme se incrementa el número de componentes en el sistema, se inducen nuevos fenómenos interfaciales. También emergen otras peculiaridades que hacen más compleja la investigación. Dentro de las características que emergen con el incremento de los componentes podemos mencionar por ejemplo: (i) Las dimensiones del espacio de parámetros que permiten variar cuidadosamente el número de componente del sistema sin perder coexistencia de fase, (ii) En sistemas multicomponentes ocurren fenómenos de segregación en sus intercaras, lo cual puede influenciar significativamente la fluctuación de la intercara y viceversa.

Por otro lado la relevancia de sistemas de varios componentes y múltiples fases radica en que están presentes en muchos fenómenos naturales por ejemplo fenómeno de flujo de múltiples fases en medios porosos, movimientos naturales del agua de la tierra, para aumentar la recuperación del petróleo. Estos fenómenos están controlados en gran manera por la superficie o tensión superficial entre varios fluidos o fases del sistema, las microestructuras fluidas que incluyen interfaces fluido-fluido, fluido-sólido y región de contacto múltiples fases. Asociada con tales mezclas están la tensión interfacial y la microestructura del fluido. Una microestructura del fluido es una región en un fluido en el cual las densidades y composición de los componentes de la mezcla varían considerablemente en distancias del orden del rango del potencial molecular. Históricamente la predicción teórica de las propiedades de la superficie y tensión superficial se han rezagado, comparada con la predicción del comportamiento de fase de la mezcla fluida. Sin embargo, en años recientes ha habido un avance considerable en la teoría molecular de los fenómenos interfaciales [3, 11].

Veremos más adelante que la teoría de tensor de esfuerzos de un solo componente puede ser extendida sin dificultad a sistemas de varios componentes. La estructura teórica se aplica en dos niveles de aproximación, primero para un fluido simple en

una aproximación de campo medio (vdW) y posteriormente para un fluido de núcleos duros en una aproximación de la teoría de medidas fundamentales (FMT, por sus siglas inglés). La diferencia esencial entre ambas aproximaciones es debido a que FMT incorpora la geometría de la molécula, mientras que vdW la ignora. Con la primera aproximación se calcula el gran potencial considerando las moléculas del sistema como esferas puntuales, se obtiene para geometrías plana y esférica. En segundo con FMT se calcula el gran potencial para mezcla de discos duros, esferas y mezcla de ambos.

El trabajo se desarrolla de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describe brevemente los fundamentos termodinámicos y estadísticos de la coexistencia de fases, se discuten las aproximaciones básicas; en el capítulo 3 se realiza un análisis de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para una mezcla de t -componentes, además se describe a grandes rasgos la construcción del tensor de esfuerzos para campo no local; en el capítulo 4 se calcula el gran potencial para sistemas microscópicos y mesoscópicos en la aproximación de vdW y FMT; en el capítulo 5 se presentan los comentarios finales.

2. Teoría de funcionales de la densidad

Se ha mostrado que para un fluido inhomogéneo de varios componentes, con potencial de interacción esféricamente simétrico, el gran potencial se puede escribir en la forma

$$\Omega[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r}), \dots, \rho_t(\vec{r})] = F[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r}), \dots, \rho_t(\vec{r})] + \sum_{i=1}^t \int [\mu - V_{ext}^i(\vec{r})] \rho_i d\vec{r}, \quad (1)$$

donde $F[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r}), \dots, \rho_t(\vec{r})]$ es la energía libre intrínseca de Helmholtz de todo el sistema, en esta teoría esta cantidad se supone conocida; las cantidades μ_i , $V_{ext}^i(\vec{r})$ y $\rho_i(\vec{r})$ son el potencial químico, el potencial externo y el perfil de densidad de la i -ésima especie. El potencial externo, en este caso es la gravedad actuando en la dirección z -negativa.

La energía libre correspondiente al estado de equilibrio se obtiene al minimizar el funcional del gran potencial, lo cual permite conocer el perfil de densidad de equilibrio de cada una de las especies, es decir

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r}), \dots, \rho_t(\vec{r})]}{\delta \rho_i(\vec{r})} \right|_{\rho_0^i} = 0 \quad (2)$$

donde ρ_0^i es el perfil de densidad de equilibrio de la i -ésima especie. El gran potencial correspondiente al estado de equilibrio se obtiene por evaluar el gran potencial en los valores de equilibrio de la densidad $\Omega_0[\rho_0^1(\vec{r}), \rho_0^2(\vec{r}), \dots, \rho_0^t(\vec{r})]$.

Es importante enfatizar que el sistema se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, por lo tanto se satisfacen los requisitos respecto a la temperatura y

potencial químico para cada una de las especies. Sin embargo, como el sistema es inhomogéneo, la presión es un tensor y se debe satisfacer una ecuación de balance de fuerzas. Para identificar la ecuación de balance es necesario considerar la forma explícita de la ecuación de Euler- Lagrange que resulta del proceso de minimización, la cual tiene la forma

$$\frac{\delta F[\rho_1(\vec{r}_1), \rho(\vec{r}_2), \dots, \rho(\vec{r}_t)]}{\delta \rho^i(\vec{r})} + \mu^i - V_{ext}^i(\vec{r}) = 0. \quad (3)$$

Esta ecuación puede ser manipulada facilmente, para identificar la ecuación de conservación

$$\nabla \cdot \sigma = \sum_i \rho_0^i(r) \nabla V_{ext}^i(r), \quad (4)$$

donde σ es el tensor de esfuerzos del sistema completo. La expresión esta en acuerdo con la descripción del sistema como un medio continuo[18].

Desde el punto de vista macroscópico existen dos regiones bien definidas, las de las fases homogéneas del bulto (líquido-vapor) y la región interfacial inhomogénea. En escala microscópica es evidente que existe una interacción entre las moléculas de la frontera de las fases del bulto y la región interfacial. Sin embargo, podemos considerar que la contribución dominante esta contenida en cada una de las regiones homogéneas e inhomogéneas y no necesariamente entre las moléculas de la frontera. Desde este punto de vista, podemos proponer una separación del tensor de esfuerzos en dos contribuciones, es decir

$$\sigma = \sigma_{hom} + \sigma_{inh}, \quad (5)$$

donde σ_{hom} es la contribución homogénea de las fases del bulto, está dada por

$$\sigma_{hom} = [f(r, [\rho^1], [\rho^2], \dots, [\rho^t]) - \sum_{i=1}^t (\mu_i - V_{ext}^i(r)) \rho_0^i] \mathbf{I}, \quad (6)$$

con $f(r, [\rho^1], [\rho^2], \dots, [\rho^t])$ como la densidad de energía libre de helmholtz y \mathbf{I} es el tensor unitario. La contribución de la región interfacial σ_{inh} satisface la relación

$$\nabla \cdot \sigma_{inh}(r) = \sum_{j=1}^t \frac{\delta F}{\delta \rho_j} |_{\rho_0^j} \nabla \rho_0^j(r) - \nabla f(r, \rho_0^1, \rho_0^2, \dots, \rho_0^t). \quad (7)$$

Esta separación del tensor permite realizar la descripción del sistema de manera mas detallada. Sin embargo, es necesario ahora calcular la forma explícita de estas contribuciones. Las condiciones físicas del sistema permiten definir un campo de densidad y usando herramientas de mecánica de medio continuo y propiedades de simetría se puede calcular una expresión analítica del tensor de esfuerzos. Para el sistema de varios componentes esta tarea se ha realizado exitosamente [9], el resultado que se obtiene es

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}(\vec{r}) = & [f(r, [\rho^1], [\rho^2], \dots, [\rho^t]) - \sum_{i=1}^t (\mu_i - V_{ext}^i(r)) \rho_0^i] \mathbf{I} \\
 & - \sum_{i=0}^t \int_0^1 \int r'_\alpha \nabla_\beta \rho^i(\vec{r} + \lambda \vec{r}') \frac{\delta L_0(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}' | \rho_o^1, \dots, \rho_o^t)}{\delta \rho_o^i(\vec{r} + \lambda \vec{r}')} d\vec{r}' d\lambda \\
 & + \nabla_\nu \sum_{i=0}^t \int_0^1 \int \lambda r'_\beta \left(r'_\nu \nabla_\alpha \rho^i(\vec{r} + \lambda \vec{r}') - r'_\alpha \nabla_\nu \rho^i(\vec{r} + \lambda \vec{r}') \right) \\
 & \frac{\delta L_0(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}' | \rho_o^1, \dots, \rho_o^t)}{\delta \rho_o^i(\vec{r} + \lambda \vec{r}')} d\lambda d\vec{r}'. \tag{8}
 \end{aligned}$$

El parámetro λ en el manifiesta la libertad de norma en el tensor de esfuerzos y la integral sobre este parámetro también indica que se están tomando dos puntos vecinos del fluido, lo cual manifiesta la no-localidad del sistema. Es importante mencionar que el tensor de esfuerzos dado por la ec. (8), es la expresión más general que se conoce en este tema, la cual es exacta y para una energía libre arbitraria.

Ahora que se conoce el tensor de esfuerzos se puede pasar a la siguiente etapa, realizar el caculo de las propiedades relevantes del sistema. Para ello debemos tener presente que la geometía del sistema entra en el perfil de densidad, para explotar estas propiedades es necesario considerar la normal $\hat{n}(\vec{r})$ la cual depende de la geometría en consideración. En nuestro caso consideramos geometría plana y esférica para el sistema de moléculas puntuales, los vectores unitarios son ortogonales y la normal en cada caso es conocida. Para una especie arbitraria i , se escribe en la forma

$$\hat{n}(\vec{r}) = \frac{\nabla \rho(\vec{r})}{|\nabla \rho(\vec{r})|}, \tag{9}$$

evidentemente esta cantidad depende del punto en consideración y solo esta definida en la región interfacial.

Se ha mostrado que el gran potencial del sistema se obtiene integrando la componente normal del tensor de esfuerzos σ_n en todo el espacio. La componente normal se obtiene como $\sigma_n = \hat{n}(\vec{r}) \cdot \sigma \cdot \hat{n}\vec{r}$, demanera que

$$\Omega = \int d\vec{r} \sigma_n(\vec{r}). \tag{10}$$

La energía libre del sistema también se puede separar en dos contribuciones, una debida a la región homogénea y otra debida a la región inhomogénea, es decir

$$\Omega = \Omega_{hom} + \Omega_{inh}. \tag{11}$$

La contribución de las fases homogéneas esta descrita por términos de presión por volumen, en esta región el tensor de esfuerzos es isotrópico, el gradiente del perfil de

densidad se anula. Mientras que la contribución de la región interfacial contiene toda la información de las propiedades de la superficie y en este trabajo, nuestro análisis se restringe a esta región.

2.1 Aproximación de van der Waals

Hasta ahora solo se han discutido aspectos generales de los fluidos inhomogéneos, como la ecuación de balance de fuerza ec. (4), el tensor de esfuerzos ec. (8) y el gran potencial del sistema ec. (11). Sin embargo, para avanzar en la descripción del sistema, es necesario introducir una aproximación de la energía libre de Helmholtz, la cual es requerida en la expresión del tensor de esfuerzos. Esta puede ser obtenida del desarrollo perturbativo de la teoría de líquido [15], se ha probado que a nivel de campo medio es suficiente para describir el estado de coexistencia líquido-vapor [1, 21] para un sistema de varios componentes se escribe como

$$F[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^t \int d\vec{r} f(\rho_i(\vec{r})) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \tilde{\omega}_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}'),$$

donde $\tilde{\omega}_{ij}$ es el potencial de interacción entre dos especies arbitrarias, para un fluido molecular se considera esféricamente simétrico. El primer término de esta aproximación solo contiene información sobre la contribución local del sistema que puede ser de gas ideal y esferas duras, mientras que el segundo término captura los efectos de no-localidad. Para la región interfacial, solo el segundo término contribuye, debido a que en esta región se caracteriza por que el gradiente del perfil de densidad es diferente de cero.

Calculando la variación de la densidad de energía libre implicada en el tensor de esfuerzos ec. (8) y realizando algunas manipulaciones, tenemos la expresión correspondiente en este nivel de aproximación

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_i(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \tilde{\omega}_{ij}(\vec{r}') r'_\alpha \nabla_\beta \rho_j(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_i(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \tilde{\omega}_{ij}(\vec{r}') \lambda r'_\beta \\ & [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_j(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_j(\vec{r} + \lambda\vec{r}')]. \end{aligned} \quad (12)$$

Ahora el tensor de esfuerzos depende del potencial de interacción entre las partículas y del perfil de densidad de equilibrio ρ_0^i de cada una de las especies. La generalidad del resultado esta contenida en el perfil de densidad, el cual es exacto y es valido para una superficie de forma arbitraria. Es importante mencionar que para obtener resultados específicos, también es necesario realizar una aproximación del perfil de densidad, como veremos mas adelante.

Como en este trabajo solo estamos interesados en la contribución de la región interfacial a la energía libre, solo son relevantes los términos para los cuales $\nabla\rho \neq 0$.

El gran potencial correspondiente depende de la densidad de todas las especies y se indica como $\Omega_{inh} = \Omega_{inh}[\rho_0^1, \rho_0^2, \dots, \rho_0^t]$. Hemos visto que se calcula como

$$\Omega_{inh} = - \int d\vec{r} \sigma_{inh}^N. \quad (13)$$

La cual captura todos los detalles de la región interfacial de un fluido molecular, mas adelante se realizan algunos ejemplos ilustrativos con geometrías sencillas. Aunque el resultado esta completo hasta aquí, solo es conveniente para describir sistemas en el cual se ignora la forma geométrica de los constituyentes microscópicos. Para resolver esta situación se utiliza una forma diferente de la energía libre de Helmholtz para el sistema de varios componentes

$$\begin{aligned} F[\rho] = & \int f_o(\rho(\vec{r}))d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \iint f_{ij}(r_{12})\rho_i(\vec{r}_1)\rho_j(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \\ & + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^t \iiint f_{ij}(r_{12})f_{ik}(r_{13})f_{jk}(r_{23})\rho_i(\vec{r}_1)\rho_j(\vec{r}_2)\rho_k(\vec{r}_3)d\vec{r}_1d\vec{r}_2d\vec{r}_3 \\ & + O(\rho^4), \end{aligned} \quad (14)$$

donde lf_{ij} es la función de Mayer definida como $f_{ij} = \exp(-\beta V_{ij}(r)) - 1$, $V_{ij}(r)$ es el potencial de interacción entre las partículas de las especies i, j ; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, es la distancia de centro a centro de ambas partículas. Podemos considerar por ejemplo un sistema de esferas duras, en este caso la función de Mayer $f_{ij}(r)$ tiene una interpretación completamente geométrica:

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < R_i + R_j \\ 0, & \text{de otra manera,} \end{cases}$$

entonces

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} -1, & \text{si } r < R_i + R_j \\ 0, & \text{de otra manera.} \end{cases}$$

En una aproximación de campo medio la ec. (14) para interacción de esferas duras de t -partículas, se escribe como

$$\begin{aligned} F[\rho] = & \int f(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \\ = & \int \left\{ f_o(\rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \iint f_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}''|)\rho_i(\vec{r}'')\rho_j(\vec{r})d\vec{r}'' \right\} d\vec{r}, \end{aligned} \quad (15)$$

donde $f[\rho(\vec{r})]$ es la densidad de energía libre, su variación esta dada por

$$\begin{aligned} \frac{\delta f[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_l(\vec{r}')} &= \frac{df_o(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{jl} \int f_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}''|) \rho_i(\vec{r}'') d\vec{r}'' \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t f_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho_j(\vec{r}). \end{aligned} \quad (16)$$

Sustituyamos la variación de la densidad de energía libre ec. (16) haciendo $\vec{r} \rightarrow \vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'$ y $\vec{r}' \rightarrow \vec{r} + \lambda\vec{r}'$, en ec. (8) y considerando solo la parte inhomogénea del tensor de esfuerzos se tiene

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}'' \int_0^1 d\lambda \rho_j(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'') f_{ij}(\vec{r}'') r'_\alpha \nabla_\beta \rho_i(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_j(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') f_{ij}(\vec{r}') \\ &\lambda r'_\beta [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_i(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_i(\vec{r} + \lambda\vec{r}')]. \end{aligned} \quad (17)$$

La geometría de la intercara esta contenida en el perfil de densidad, el cual todos los casos dependen exclusivamente de la coordenada normal. La expresión anterior contiene una dependencia explicita de un parámetro arbitrario que indica una libertad de norma, pero también relaciona dos puntos distintos de la superficie fluida, como debe ocurrir en toda aproximación de campo medio.

2.2 Teoría de Medidas Fundamentales (FMT)

Desarrollada por Rosenfeld [6], introduce un conjunto de nuevas funciones conocidas como las densidades pesadas las cuales son convoluciones de las densidades locales con funciones pesos geométricos donde la densidad de energía libre de exceso es función de estas densidades pesadas. Rosenfeld consideró la función de Mayer, describe la interacción entre dos esferas duras como una función peso; para construir a FMT, el autor utilizó las características geométricas de las partículas individuales en vez de la función de Mayer de una interacción de dos partículas esféricas.

$$\begin{aligned} \theta(|\vec{r} - \vec{r}'| - (R_i + R_j)) &= \omega_i^3 \otimes \omega_j^0 + \omega_j^3 \otimes \omega_i^0 + \omega_i^1 \otimes \omega_j^2 + \omega_j^1 \otimes \omega_i^2 + \omega_i^{v1} \otimes \omega_j^{v2} \\ &+ \omega_j^{v1} \otimes \omega_i^{v2}, \end{aligned}$$

En esta propuesta se define el funcional adimensional densidad pesada promedio de superficie o volumen

$$n_\nu(\vec{x}) = \sum_i \int \rho_i(\vec{x}) \omega_i^\nu(\vec{x} - \vec{x}') d^3 x',$$

con dimensiones $[n_q] = [\vec{n}_q] = (\text{volumen})^{(q-3)/3}$, entonces en el límite de densidad uniforme el funcional dimensional de densidad pesada escalar obedece $n_q \rightarrow \xi_q$; donde $\xi_q = \sum \rho_i \varrho_i^q$ son las variables de la teoría de partícula escalar y ϱ_i^q representa la medida fundamental de la esfera, mientras que la componente de \vec{n}_q tiende a cero, es decir, $n_q \rightarrow 0$. Usando

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\delta F_{inh}/k_B T}{\delta \rho_i(\vec{x})} \rightarrow \sum_{\nu \vartheta} \int n_\nu(\vec{x}') \omega_i^{\vartheta}(\vec{x} - \vec{x}') d\vec{x}', \quad (18)$$

$[n_\nu] + [n_\vartheta] = (\text{volumen})^{-1}$, (con todas las combinaciones de ν, ϑ resultan integrales dimensionales) implicando la siguiente forma general para el funcional de energía libre intrínseca de Helmholtz

$$F_{inh}(\{\rho_i(\vec{r})\})/k_B T = \int \Phi[\{n_m(\vec{x}), n_q(\vec{x})\}] d\vec{x} \equiv \int \Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}] d\vec{x}. \quad (19)$$

La densidad de energía libre inhomogénea, $\Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}]$, es una función sólo de las n_α . El gran potencial de la región inhomogénea se puede escribir como,

$$\Omega_{inh} = -P_{inh} V, \quad (20)$$

donde P_{inh} es la presión en la región inhomogénea y V es su volumen, expresado como

$$\begin{aligned} \Omega_{inh} &= - \int P_{inh}[\{n_\alpha(\vec{x})\}] d\vec{x} = F[\rho(\vec{x})] - \int \rho(\vec{x}) \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{x})} |_{\rho_0(\vec{x})} d\vec{x} \\ &= k_B T \int \Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}] d\vec{x} - k_B T \sum_\alpha \int n_\alpha(\vec{x}) \frac{\delta \Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}]}{\delta n_\alpha} d\vec{x}, \end{aligned} \quad (21)$$

con $P_{inh}[\{n_\alpha(\vec{x})\}]$ como la presión en la región inhomogénea, de la ec. (21) se obtiene

$$P_{inh}[\{n_\alpha(\vec{x})\}]/k_B T = -\Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}] + \sum_\alpha n_\alpha(\vec{x}) \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha(\vec{x})\}]}{\partial n_\alpha}, \quad (22)$$

la densidad de energía libre inhomogénea de acuerdo a Rosenfeld se escribe como función de las densidades pesadas n_α , es decir,

$$\Phi[\{n_\alpha\}] = \phi_0 n_0 + \phi_1 n_1 n_2 + \phi_2 n_2^3 + \phi_3 n \cdot n_{v2} + \phi_4 n_2 (n_{v2} \cdot n_{v2}), \quad (23)$$

para fluidos uniforme la teoría de la partícula escalar lo expresa como:

$$\Phi[\{n_\alpha\}] = \phi_0 \xi_0 + \phi_1 \xi_1 \xi_2 + \phi_2 \xi_2^3. \quad (24)$$

Ahora considere el problema del punto de vista de la teoría de la partícula escalar, aquí se muestra una aproximación para el potencial químico inhomogéneo μ_{inh} de una solución de partículas de esferas duras de radio R en un fluido uniforme. Se tiene que conforme $R \rightarrow \infty$, $\mu_{inh} \rightarrow PV$, donde V es el volumen de la partícula y P es la presión del bulto. De la ec. (23) resulta una aplicación para las mezclas donde el potencial de la solución, $\mu_{inh} = k_B T (\partial \Phi[\{n_\alpha\}] / \partial \rho)$, debe satisfacer la relación

$$\begin{aligned} \mu_{inh}/k_B T &= \sum_{\alpha=0}^3 \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial \rho(\vec{x})} \\ &= \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_3} \frac{\partial n_3}{\partial \rho(\vec{x})} + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial \rho(\vec{x})} + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial \rho(\vec{x})} \\ &\quad + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_0} \frac{\partial n_0}{\partial \rho(\vec{x})}, \end{aligned} \quad (25)$$

donde $\frac{\partial n_3}{\partial \rho(\vec{x})} = \frac{4}{3} \pi R^3$, $\frac{\partial n_2}{\partial \rho(\vec{x})} = 4\pi R^2$, $\frac{\partial n_1}{\partial \rho(\vec{x})} = R$ y $\frac{\partial n_0}{\partial \rho(\vec{x})} = 1$ entonces

$$\mu_{inh}/k_B T = \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_3} \frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_2} 4\pi R^2 + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_1} R + \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_0}, \quad (26)$$

se tiene que

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3} \mu_{inh}/k_B T = \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_3}, \quad (27)$$

de acuerdo a la teoría de la partícula escalar $\frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_3}$ puede ser identificado como $P/k_B T$. Se hace una suposición análoga a la teoría de la partícula escalar que es valido para fluidos inhomogéneos, es decir,

$$-\Phi[\{n_\alpha\}] + \sum_{\alpha} n_\alpha \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_\alpha} + n_0 = \frac{\partial \Phi[\{n_\alpha\}]}{\partial n_3}. \quad (28)$$

La sustitución de ec. (23) en ec. (28) conduce a cinco ecuaciones diferenciales de primer orden uno para cada coeficiente ϕ_i , con expresiones

$$\begin{aligned} \phi_0 &= -\ln(1 - n_3) + c_0, & \phi_1 &= \frac{c_1}{1 - n_3}, \\ \phi_2 &= \frac{c_2}{(1 - n_3)^2}, & \phi_3 &= \frac{c_3}{1 - n_3}, & \phi_4 &= \frac{c_2}{(1 - n_3)^2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Las constantes de integración, c_i , se escogen para garantizar que ambas, el funcional de energía libre y su segunda derivada (es decir, la función de correlación directa de dos partículas) coinciden exactamente en los límites conocidos de baja densidad con los de un fluido uniforme. Estas limitaciones son $c_0 = 0$, $c_1 = 1$, $c_2 = 1/24\pi$, $c_3 = -1$ y $c_4 = -1/8\pi$. La densidad de energía libre en la región inhomogénea puede escribirse en la forma

$$\Phi[\{n_\alpha\}] = -n_o \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - n_{v1} \cdot n_{v2}}{1 - n_3} + \frac{n_2^3 - 3n_2(n_{v2} \cdot n_{v2})}{24\pi(1 - n_3)^2}, \quad (30)$$

donde cada una de las densidades pesadas es una función de la posición.

La teoría de la medida fundamental es una forma generalizada de aproximación de densidades peso para un fluido consistente de partículas duras. Su desarrollo fue inspirado por la relación que existe entre la teoría de la partícula escalar y la aproximación de Percus-Yevick para esferas duras.

Funciones peso en la geometría plana

En muchas situaciones prácticas la densidad solo depende de una coordenada cartesiana, existen pequeñas traslaciones invariante en las direcciones restantes. Por ejemplo en una pared plana suave, donde el perfil de densidad sólo dependen de la distancia perpendicular z a esta. Para rotaciones una simplificación adicional conduce a una simetría rotacional (cilindrica) alrededor del eje z . Estos problemas son caracterizados solamente por z , y el ángulo de inclinación ϑ entre la partícula orientada y dicho eje.

Las funciones peso en geometría plana, para los sistemas cuyos constituyentes tienen las geometrías más comunes son:[13]

Esferas duras, se obtienen de la siguiente manera

$$\omega_\epsilon^i(z) = \int \int \omega_\epsilon^i(\vec{r}) dx dy, \quad \epsilon = 3, 2, 1, 0, v2, v1; \quad (31)$$

donde $\omega_\epsilon^i(\vec{r})$ se ha dado en [13] para esferas de radio R_i , resulta entonces lo siguiente

$$\begin{aligned} \omega_3^i(z) &= \pi(R_i^2 - z^2)\Theta(R_i - |z|), \\ \omega_2^i(z) &= 2\pi R_i \Theta(R_i - |z|), \\ \omega_{v2}^i(z) &= 2\pi z \Theta(R_i - |z|) \hat{k}, \\ \omega_1^i(z) &= \frac{\Theta(R_i - |z|)}{2}, \\ \omega_0^i(z) &= \frac{\Theta(R_i - |z|)}{2R_i}, \\ \omega_{v1}^i(z) &= \frac{z \Theta(R_i - |z|)}{2R_i} \hat{k}. \end{aligned} \quad (32)$$

Las funciones peso para discos duros en la geometría plana son obtenidos por inte-

gración sobre las coordenadas laterales, es decir:

$$\begin{aligned}\omega_\epsilon^{iD}(z, \vartheta) &= \int \int \omega_\epsilon^{iD}(\vec{r}, \vec{e}) dx dy, & \epsilon &= 0, 1, 2, \\ \mathbf{w}_{v1}^{iD}(z, \vartheta) &= \int \int \int \mathbf{w}_{v1}^{iD}(\vec{r}, \vec{e}) \frac{d\varphi}{2\pi} dx dy, \\ \omega_1^{iDD}(z, \vartheta, \vartheta') &= \int \int \int \omega_1^{iDD}(\vec{r}, \vec{e}, \vec{e}') \frac{d\varphi}{2\pi} dx dy.\end{aligned}\quad (33)$$

También por [13] se conoce a,

$$\begin{aligned}\omega_2^{iD}(z, \vartheta) &= \frac{4}{\sin \vartheta} \sqrt{R_i^2 - \frac{z^2}{\sin^2 \vartheta}} \Theta(R_i \sin \vartheta - |z|), \\ \omega_1^{iD}(z, \vartheta) &= \frac{R_i \Theta(R_i \sin \vartheta - |z|)}{4\sqrt{R_i^2 \sin^2 \vartheta - z^2}}, \\ \omega_0^{iD}(z, \vartheta) &= \frac{\Theta(R_i \sin \vartheta - |z|)}{\pi\sqrt{R_i^2 \sin^2 \vartheta - z^2}}, \\ \mathbf{w}_{v1}^{iD}(z, \vartheta) &= \frac{z}{8R_i \sin^2 \vartheta} \sqrt{\frac{R_i^2 \sin^2 \vartheta - z^2}{R_i^2 - z^2}} \hat{k},\end{aligned}\quad (34)$$

con

$$\omega_1^{iDD}(z, \vartheta, \vartheta') = \begin{cases} 0, & \text{si } p^2 < 0, \\ \frac{1}{2} \cos \vartheta', & \text{si } p^2 \sin(\vartheta - \vartheta') \sin(\vartheta + \vartheta') > z^2 \sin^2 \vartheta', \\ e, & \text{de otra manera.} \end{cases}$$

donde $e = \frac{1}{\pi p} \left(\sqrt{(z^2 + p^2) \frac{\sin^2 \vartheta'}{\sin^2 \vartheta} - p^2} + p |\cos \vartheta'| \arccos \frac{p |\cot \vartheta'|}{\sqrt{z^2 + R_i^2 \cos^2 \vartheta}} \right)$ además se tiene que $p = \sqrt{R_i^2 \sin^2 \vartheta - z^2}$.

Las funciones peso para la mezcla de esferas duras y discos duros en la geometría plana se obtienen mediante los siguientes cálculos:[13]

$$\begin{aligned}\omega_{SD}^2(z, \vartheta) &= \int \int \omega_{SD}^2(\vec{r}, \vec{e}), \\ w_{SD}^{v2}(z, \vartheta) &= \int \int \int w_{SD}^{v2}(\vec{r}, \vec{e}) \frac{d\varphi}{2\pi} dx dy, \\ \omega_{SDD}^2(z, \vartheta, \vartheta') &= \int \cdots \int \omega_{SDD}^2(\vec{r}, \vec{e}, \vec{e}') \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{d\varphi'}{2\pi} dx dy,\end{aligned}\quad (35)$$

de donde

$$\begin{aligned}\omega_{SD}^2(z, \vartheta) &= \frac{2}{\pi^2} \Theta(R - |z|) \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{R^2 - [(R^2 - z^2) \cos \varphi \sin \vartheta + z \cos \vartheta]^2}, \\ w_{SD}^{v2}(z, \vartheta) &= \frac{8\pi}{R_D} z \sin^2 \vartheta \sqrt{R^2 - z^2} \Theta(R - |z|) \hat{k},\end{aligned}\quad (36)$$

$$\omega_{SDD}^2(z, \vartheta, \vartheta') = \Theta(R - |z|) \int_0^{2\pi} d\varphi'' \begin{cases} \frac{8}{\pi}|t|, & \text{si } t^2 > s^2, \\ q, & \text{de otra manera.} \end{cases}$$

$$\text{donde } q = \frac{16}{\pi^2} \left(\sqrt{s^2 - t^2} + t \arcsin \frac{t}{s} \right).$$

Es importante distinguir entre la geometría de la región interfacial y la geometría de las moléculas. En el primer caso se refiere a la forma de la superficie de la intercara la cual contiene las moléculas, mientras que en la segunda se refiere a la forma que tienen los constituyentes de dicha superficie, sobre los cuales se basa la aproximación de FMT. Cuando solo se considera la forma de la intercara, con una aproximación de campo medio se puede describir el sistema. Cuando además de la geometría de la molécula se incorpora la de las partículas que la constituyen, se requiere de FMT para describir correctamente el sistema.

3. Energía libre y propiedades interfaciales

3.1 Superficie plana en la aproximación de van der Waals

Ahora podemos usar los resultados anteriores para analizar algunos casos sencillos y obtener resultados concretos, el primero de ellos es el de una superficie plana. En este caso el perfil de densidad es una función exclusiva de la coordenada normal, $\rho_i(r) = \rho_i(z)$, de acuerdo a la ec. (12) la componente normal del tensor de esfuerzos esta dada por

$$\sigma_{inh}^{zz}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_i(z - (1-\lambda)z') \tilde{\omega}_{ij}(|\vec{r}'|^2) z' \frac{\partial \rho_j(z + \lambda z')}{\partial z}.$$

La expresión microscópica del gran potencial se puede obtener integrando la componente normal del tensor de esfuerzos en todo el espacio,

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \rho_i(z - (1-\lambda)z') \tilde{\omega}_{ij}(|\vec{r}'|^2) z' \frac{\partial \rho_j(z + \lambda z')}{\partial z}.$$

Realizando los cambios variable $z_1 = z + \lambda z'$ y $z_2 = z - (1-\lambda)z'$, se tiene la siguiente expresión

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx' dy' dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz_2 \rho_i(z_2) \tilde{\omega}_{ij}(x'^2 + y'^2 + (z_1 - z_2)^2) (z_1 - z_2) \frac{d\rho_j(z_1)}{dz_1}.$$

La cual puede ser manipulada, para transformarla a una forma conocida, con esta finalidad se define la función auxiliar W_{ij} , la cual esta relacionada con el potencial de interacción $\tilde{\omega}$ de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
(z_1 - z_2)\tilde{\omega}_{ij}(x'^2 + y'^2 + (z_1 - z_2)^2) &= \frac{d}{d(z_1 - z_2)} W_{ij}(x'^2 + y'^2 + (z_1 - z_2)^2) \\
&= \frac{d}{dz_1} W_{ij} = -\frac{d}{dz_2} W_{ij}.
\end{aligned} \tag{37}$$

Usando esta relación entre estas funciones, se tiene

$$\begin{aligned}
\Omega_{inh}(\vec{r}) &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R' \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \frac{d\rho_j(z_1)}{dz_1} \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \rho_i(z_2) \\
&\quad \frac{d}{dz_2} W_{ij}(|\vec{R}'|^2 + (z_1 - z_2)^2),
\end{aligned}$$

donde se han usado los vectores bidimensionales $\vec{R} = (x, y)$ y $\vec{R}' = (x', y')$. Integrando por partes respecto a la variable z_2 ,

$$\begin{aligned}
\Omega_{inh}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R' \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \frac{d\rho_j(z_1)}{dz_1} \frac{d\rho_i(z_2)}{dz_2} \\
&\quad W_{ij}(|\vec{R}'|^2 + (z_1 - z_2)^2).
\end{aligned} \tag{38}$$

Usando la relación entre la función auxiliar y el potencial de interacción $W_{ij}(|\vec{R}'|^2 + u'^2) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} ds \tilde{\omega}_{ij}(s + |\vec{R}'|^2 + u'^2)$ y realizando algunas manipulaciones se obtiene la expresión microscópica del gran potencial y por lo tanto de la tensión superficial,

$$\begin{aligned}
\Omega_{inh}(\vec{r}) &= -\frac{1}{4} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R \int_{-\infty}^{\infty} d^2 R' |\vec{R}'|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \frac{d\rho_i(z)}{dz} \frac{d\rho_j(z')}{dz'} \\
&\quad \tilde{\omega}_{ij}(|\vec{R}'|^2 + (z - z')^2).
\end{aligned}$$

Este resultado se reduce al valor del caso monocomponente de esta misma teoría y esta de acuerdo con la predicción de la teoría de fluctuación [21] depende exclusivamente del gradiente del perfil de densidad y del potencial de interacción. Para obtener una expresión asintótica de la tensión superficial, necesitamos introducir una aproximación límite del perfil de densidad, la más usual es [5]

$$\rho_i(z) = \rho_l^i \Theta^i(z_o^i - z) + \rho_v^i \Theta^i(z - z_o^i), \tag{39}$$

donde $\Theta(\cdot)$ es la función de Heaviside, ρ_l y ρ_v son los valores correspondientes de la densidad de las fases líquida y vapor del bulto, mientras que z_o^i es la superficie divisora Gibbs de la i -ésima especie. Esta aproximación es adecuada cuando el radio de la gota es muy grande comparada con el rango del potencial de interacción, se puede suponer que los valores de las densidades de coexistencia del bulto son los mismos, en la misma geometría y que corresponden a los valores de la construcción de Maxwell de áreas iguales. Su derivada implica la existencia de una función delta de Dirac.

$$\frac{d\rho_i(z)}{dz} = -\hat{k} \Delta \rho_i \delta^i(z - z_o^i).$$

Sustituyendo lo anterior y evaluando las integrales, se obtiene un resultado asintótico para el gran potencial

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^2R \left\{ -\frac{\pi}{2} \sum_{ij} \Delta\rho_i \Delta\rho_j \int_0^{\infty} dr_o r_o^3 \tilde{\omega}_{ij}(r_o^2 + (z_o^i - z_o^j)^2) \right\}. \quad (40)$$

Esta expresión describe el comportamiento de un sistema inhomogéneo formado por moléculas puntuales, que interactúa a través de un potencial esféricamente simétrico y se puede observar que se obtiene la tensión superficial del sistema multicomponente.

3.2 Gota esférica en la aproximación de van der Waals

Sin lugar a dudas, la gota esférica es un caso muy interesante para un sistema de uno y varios componentes. La descripción apropiada de esta región interfacial y el conocimiento de sus propiedades estructurales, siempre ha sido de relevancia por mucho tiempo en los fluidos inhomogéneos [19, 20]. Esto puede ser debido en gran manera a la diversidad de sistemas que existen en la naturaleza que sugieren su estudio.

En este caso la simetría requiere que el perfil de densidad sea una función exclusiva de la magnitud del vector de posición $\rho(\vec{r}) = \rho(|\vec{r}|)$, el vector normal sobre cualquiera de las superficies de coexistencia es $\hat{n}_i = \frac{\nabla \rho_i(\vec{r})}{|\nabla \rho(\vec{r})|}$.

Las componentes del tensor de esfuerzos, a nivel de campo medio se obtienen de la ec. (12). Empezemos calculando la componente normal del tensor de esfuerzos

$$\sigma^N(\vec{r}) = \hat{n}_\alpha \cdot \sigma_{inh}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \cdot \hat{n}_\beta. \quad (41)$$

Sea $\vec{r} = r\hat{e}_r$ y $\vec{r}' = r'\hat{e}_{r'}$, es necesario expresar a \vec{r}' en la base de \vec{r} para poder hacer las operaciones del tensor de esfuerzos dado en la ec. (12). Se tiene

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= r'(\cos\theta' \cos\theta + \sin\theta' \sin\theta \cos(\phi' - \phi))\hat{e}_r \\ &+ r'(\sin\theta' \cos\theta \cos(\phi' - \phi) - \cos\theta' \sin\theta)\hat{e}_\theta + r' \sin\theta' \sin(\phi' - \phi)\hat{e}_\phi, \end{aligned} \quad (42)$$

Con esta dependencia angular explícita las operaciones algebraicas se vuelven muy tediosas. Sin embargo, para esta geometría en particular se puede hacer una simplificación, eligiendo el vector \vec{r} en la dirección de z' , sin perder generalidad. Con esta elección $\theta = 0$ y $\phi = 0$, véase la figura (1), se obtiene

$$\vec{r}' = r' \cos\theta' \hat{e}_r + r' \sin\theta' \cos\phi' \hat{e}_\theta + r' \sin\theta' \sin\phi' \hat{e}_\phi. \quad (43)$$

La simetría esférica se obtiene por considerar que el perfil de densidad $\rho(\vec{r})$ depende exclusivamente de la magnitud de \vec{r} , lo cual es cierto para cualquier punto de la superficie esférica, la densidad cambia exclusivamente en la dirección normal a la superficie, como en la superficie plana. Los vectores en el argumento de los perfiles de densidad son:

$$\begin{aligned} \vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}' &= (r - (1 - \lambda)r' \cos\theta')\hat{e}_r - (1 - \lambda)r' \sin\theta' \cos\phi' \hat{e}_\theta \\ &- (1 - \lambda)r' \sin\theta' \sin\phi' \hat{e}_\phi \\ \vec{r} + \lambda\vec{r}' &= (r + \lambda r' \cos\theta')\hat{e}_r + \lambda r' \sin\theta' \cos\phi' \hat{e}_\theta + \lambda r' \sin\theta' \sin\phi' \hat{e}_\phi. \end{aligned}$$

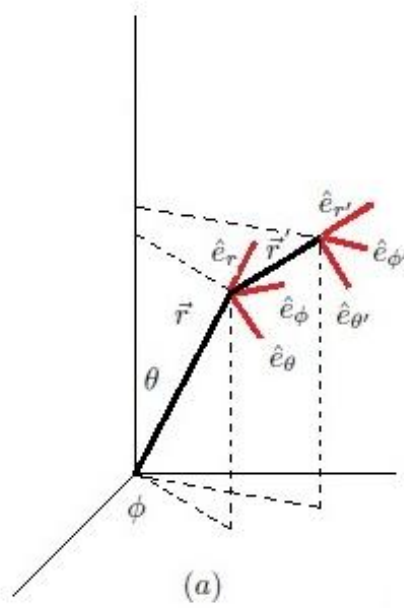


Figura 1. Localización de los vectores \vec{r} , \vec{r}' en el espacio; en forma general

Podemos notar que $\nabla \rho_i(\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}') = \hat{e}_r \frac{\partial \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|)}{\partial r}$, $\nabla \rho_i(\vec{r} + \lambda\vec{r}') = \hat{e}_r \frac{\partial \rho_i(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|)}{\partial r}$ y

$$\nabla_\nu r'_\nu = \frac{\partial}{\partial r}(r' \cos \theta') + \frac{\partial}{\partial \theta}(r' \sin \theta' \cos \theta') + \frac{\partial}{\partial \phi}(r' \sin \theta' \sin \theta') = 0.$$

Incorporando toda esta información en la ec.(12), se tiene la siguiente expresión para la componente normal del tensor de esfuerzos.

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{rr}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \tilde{\omega}_{ij}(r') r' \cos \theta' \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}_{ij}(r') \lambda [r'^2 \cos^2 \theta' \frac{\partial}{\partial r} \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & - r'^2 \cos^2 \theta' \frac{\partial}{\partial r} \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & + r'^2 \cos^2 \theta' \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial^2}{\partial r^2} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & - r'^2 \cos^2 \theta' \rho_i(|\vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial^2}{\partial r^2} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|)]. \end{aligned} \quad (44)$$

Simplicando se obtiene una expresión sencilla de esta cantidad

$$\sigma^{rr}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda r' \cos \theta' \tilde{\omega}_{ij}(r') \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|). \quad (45)$$

La expresión anterior corresponde al tensor de esfuerzos radial, sólo tiene dependencia radial en el argumento de los perfiles de densidad.

Ahora se calcula en forma analoga las componentes tangenciales del tensor de esfuerzos, comenzamos el cálculo del tensor θ , para el cálculo de cualquiera de los dos tensores utilizaremos la siguiente ecuación

$$\sigma_{\alpha\beta}^T(\vec{r}) = t_i^\alpha \cdot \sigma_{inh}^{\alpha\beta} \cdot t_j^\beta. \quad (46)$$

Con la aproximación introducida se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\theta\theta}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \tilde{\omega}_{ij}(r') r' \sin \theta' \cos \phi' \nabla_\theta \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}_{ij}(r') \lambda [r'^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi' \nabla_\nu \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\nu \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & -r' \sin \theta' \cos \phi' r'_\nu \nabla_\nu \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\theta \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & +r'^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi' \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\nu^2 \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & -r' \sin \theta' \cos \phi' \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\nu r'_\nu \nabla_\theta \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) \\ & -r' \sin \theta' \cos \phi' r'_\nu \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\nu \nabla_\theta \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|)]. \end{aligned}$$

Simplificando se obtiene la expresión final

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{\theta\theta}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}_{ij}(r') \lambda [r'^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi' \nabla_\nu \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \\ & \nabla_\nu \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) + r'^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi' \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \nabla_\nu^2 \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|)]. \end{aligned} \quad (47)$$

Considerando la propiedad vectorial correspondiente podemos simplificar ec. (47), el resultado final es

$$\begin{aligned} \sigma^{\theta\theta}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}_{ij}(r') \lambda r'^2 \sin^2 \theta' \cos^2 \phi' \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \\ & \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|). \end{aligned} \quad (48)$$

De igual manera se obtiene la expresión correspondiente de la componente tangencial restante

$$\begin{aligned} \sigma^{\phi\phi}(\vec{r}) = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \tilde{\omega}_{ij}(r') \lambda r'^2 \sin^2 \theta' \sin^2 \phi' \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \\ & \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|). \end{aligned} \quad (49)$$

Se puede observar que aparentemente las componentes tangenciales son distintas. Sin embargo, como el argumento del perfil de densidad no depende de ϕ' , se puede integrar esta cantidad y se concluye que ambas son idénticas, como debe ser por simetría.

El gran potencial en la geometría esférica se calcula integrando la componente normal del tensor de esfuerzos en todo el espacio, la ec. (13) y la ec. (45) se tiene

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda r' \cos \theta' \tilde{\omega}_{ij}(r') \rho_i(|\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'|) \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|). \quad (50)$$

Considerando que

$$\vec{r}' \cdot \nabla \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) = r' \cos \theta' \frac{\partial}{\partial r} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \rho_j(|\vec{r} + \lambda\vec{r}'|).$$

Utilizando estas relaciones, realizando un cambio de variable y haciendo algunas manipulaciones se obtiene

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\vec{r}^{(1)} - \vec{r}^{(2)}) \tilde{\omega}_{ij}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \rho_j(|\vec{r}_1|) \nabla^{(2)} \rho_i(|\vec{r}_2|). \quad (51)$$

Ahora definiendo una función auxiliar W , de tal manera que satisfaga la relación

$$(r_i^{(1)} - r_i^{(2)}) \tilde{\omega}_{ij}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \nabla_i^{(1)} W_{ij}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\nabla_i^{(2)} W_{ij}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (52)$$

Usando esta relación, realizando integración por partes y algunas manipulaciones se obtiene el resultado final para el gran potencial

$$\Omega_{inh}(\vec{r}) = -\frac{1}{4} \sum_{i,j} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^\infty ds \omega_{ij}(s + |\vec{r} - \vec{r}'|) \nabla \rho_i(|\vec{r}|) \nabla' \rho_j(|\vec{r}'|). \quad (53)$$

Esta es la expresión exacta, depende del perfil de la superficie esférica y el potencial de interacción de partículas en dos puntos distintos. Aunque se trata de un sistema en tres dimensiones, el perfil de densidad es una función exclusiva de la coordenada normal, de manera que el gradiente actúa sobre una sola coordenada. El perfil de densidad involucrado es el de una esfera de tamaño arbitrario. Un valor asintótico de la ec.(53) se obtiene modelando el perfil de densidad como un escalón

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho_i^i \Theta(R - r) + \rho_v^i \Theta(r - R). \quad (54)$$

Esta aproximación es apropiada cuando la superficie que define la región interfacial es muy grande comparada con el rango del potencial de interacción. Evaluando esta

aproximación se obtiene final para la expresión microscópica del gran potencial

$$\Omega_{inh}[\rho(\vec{r})] = 4\pi R^2 \sum_{ij} \Delta\rho_i \Delta\rho_j \left\{ -\frac{\pi}{2} \int_0^\infty r^3 dr \omega_{ij}(r^2) + \frac{\pi}{8R^2} \int_0^\infty dr r^5 \omega_{ij}(r^2) \right\}.$$

Se observa que además de la tensión superficial, existe una contribución adicional debido al doblado de la superficie. Esto sugiere una competencia entre estos dos términos, el primero que tiende a mantener plana la superficie y el segundo que indica tiende a doblar la misma.

Fluidos inhomogéneos en la aproximación de FMT

En la descripción microscópica realizada en los casos anteriores solo se toma en cuenta la interacción entre las moléculas, pero se ignora la geometría de las mismas. Usualmente se considera que estas son de forma esférica, pero no hay ninguna razón física que indique que tengan que ser así. A continuación se muestra el cálculo para el gran potencial en la región inhomogénea de una mezcla fluida, que se encuentra formando una geometría plana. Se consideran partículas de diferentes geometrías, la mezcla de ellas son de diferentes tamaños. La incorporación de la geometría es de gran utilidad en la descripción de sistemas mesoscópicos, por ejemplo una suspensión coloidal.

Gran potencial de mezcla de esferas duras

Ahora consideramos la función de Mayer de una mezcla coloidal, cuyas partículas se pueden modelar como esferas duras de diferentes tamaños. El potencial de interacción que se considera es el de esferas duras, la función de Mayer, se puede escribir en términos de los bloques constructores del sistema de la siguiente manera

$$f_{ij}^{SS}(\vec{r}) = \omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^j(\vec{r}) + \omega_3^j(\vec{r}) \otimes \omega_o^i(\vec{r}) + \omega_1^i(\vec{r}) \otimes \omega_2^j(\vec{r}) + \omega_1^j(\vec{r}) \otimes \omega_2^i(\vec{r}) + \omega_{v1}^i(\vec{r}) \otimes \omega_{v2}^j(\vec{r}) + \omega_{v1}^j(\vec{r}) \otimes \omega_{v2}^i(\vec{r}), \quad (55)$$

donde los términos indican la convolución entre funciones peso en tres dimensiones

$$h(\vec{r}) \otimes g(\vec{r}) = \int d^3x h(\vec{x}) g(\vec{x} - \vec{r}).$$

Eligiendo los vectores en la forma; $\vec{r} = (0, 0, r)$, para la variable de integración $\vec{x} = (r' \sin \phi', r' \cos \phi', z')$, realizando los cálculos explícitamente para el primer término

$$\begin{aligned} \omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^j(\vec{r}) &= \int d^3x \omega_3^i(\vec{x}) \omega_o^j(\vec{x} - \vec{r}) \\ &= \frac{1}{2R_j^2} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \Theta(R_i - \sqrt{r'^2 + z'^2}) \delta(R_j - \sqrt{r'^2 + (z' - r)^2}) r' dr' dz'. \end{aligned}$$

Haciendo $g(r') = R_j - \sqrt{r'^2 + (z' - r)^2}$, los límites de integración de la variable g son: $g(r' = 0) = R_j - |z' - r|$; $g(r' = \infty) = -\infty$, con $r'dr' = -(R - g)dg$. La expresión se transforma en

$$\omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^j(\vec{r}) = \frac{1}{2R_j} \int_{-R_j+r}^{R_j+r} \Theta(R_i^2 - R_j^2 + r^2 - 2rz') dz'.$$

Realizando el cambio de variable $s(z') = R_i^2 - R_j^2 + r^2 - 2rz'$, se tiene $-\frac{ds}{2r} = dz'$,

$$\begin{aligned} \omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^j(\vec{r}) &= \frac{1}{4R_j r} \int_{R_i^2 - R_j^2 - r^2 - 2rR_j}^{R_i^2 - R_j^2 - r^2 + 2rR_j} \Theta(s) ds = \frac{1}{4R_j r} s\Theta(s) \Big|_{R_i^2 - R_j^2 - r^2 - 2rR_j}^{R_i^2 - R_j^2 - r^2 + 2rR_j} \\ &= \frac{1}{4R_j r} [(R_i^2 - (r - R_j)^2)\Theta(R_i - |r - R_j|) \\ &\quad - (R_i^2 - (r + R_j)^2)\Theta(R_i - |r + R_j|)]. \end{aligned} \quad (56)$$

En forma análoga se calculan los siguientes términos de la función de Mayer de esferas duras, los resultados que se obtienen son:

$$\begin{aligned} \omega_3^j(\vec{r}) \otimes \omega_o^i(\vec{r}) &= \frac{1}{4R_i r} [(R_j^2 - (r - R_i)^2)\Theta(R_j - |r - R_i|) \\ &\quad - (R_j^2 - (r + R_i)^2)\Theta(R_j - |r + R_i|)], \\ \omega_1^i(\vec{r}) \otimes \omega_2^j(\vec{r}) &= \frac{R_i}{2r} \Theta(2R_i r - |r^2 + R_i^2 - R_j^2|), \\ \omega_1^j(\vec{r}) \otimes \omega_2^i(\vec{r}) &= \frac{R_j}{2r} \Theta(2R_j r - |r^2 + R_j^2 - R_i^2|), \\ \omega_{v1}^i(\vec{r}) \otimes \omega_{v2}^j(\vec{r}) &= \frac{1}{4R_i r} (R_i^2 + R_j^2 - r^2)\Theta(2R_i r - |r^2 + R_i^2 - R_j^2|), \\ \omega_{v1}^j(\vec{r}) \otimes \omega_{v2}^i(\vec{r}) &= \frac{1}{4R_j r} (R_i^2 + R_j^2 - r^2)\Theta(2R_j r - |r^2 + R_j^2 - R_i^2|). \end{aligned}$$

Sustituyendo los términos anteriores en la ec. (55), se obtiene la función de Mayer. Para escribir explícitamente el gran potencial, para una mezcla de esferas duras de diferentes tamaños, cuando la región interfacial que los contiene describe una superficie plana, como se indica en la siguiente figura. Sin embargo, es conveniente identificar el vector que interviene en la función de Mayer, en la interacción esfera-esfera, se puede observar que \vec{r}' medido en el laboratorio, véase la fig. (2), se escribe como $\vec{r}' = \vec{r}'' - \vec{r}$ donde $\vec{r}'' = (x, y, z + z')$ y $\vec{r} = (x, y, z)$ entonces $\vec{r}' = (0, 0, z')$ esto implica que en la función de Mayer de esfera-esfera obtenida de la ec. (55) cambiamos a r por z' , es decir,

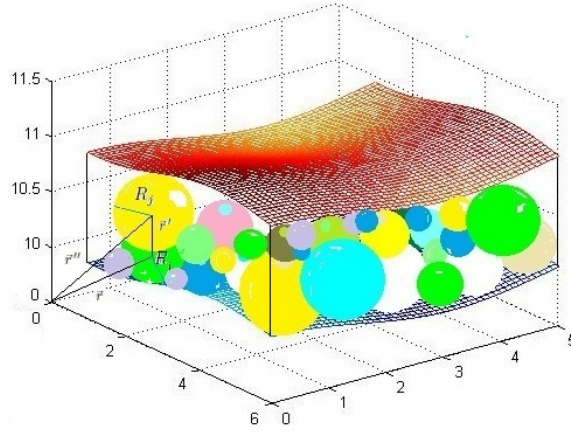


Figura 2. Punto de observación en el laboratorio

$$\begin{aligned}
 f_{ij}^{SS}(\vec{r}) = & \frac{1}{4R_j z'} [(R_i^2 - (z' - R_j)^2) \Theta(R_i - |z' - R_j|) \\
 & - (R_i^2 - (z' + R_j)^2) \Theta(R_i - |z' + R_j|)] \\
 & + \frac{1}{4R_i z'} [(R_j^2 - (z' - R_i)^2) \Theta(R_j - |z' - R_i|) \\
 & - (R_j^2 - (z' + R_i)^2) \Theta(R_j - |z' + R_i|)] \\
 & + \frac{R_i}{2z'} \Theta(2R_i z' - |z'^2 + R_i^2 - R_j^2|) + \frac{R_j}{2z'} \Theta(2R_j z' - |z'^2 + R_j^2 - R_i^2|) \quad (57) \\
 & + \frac{1}{4R_i z'} (R_i^2 + R_j^2 - z'^2) \Theta(2R_i z' - |z'^2 + R_i^2 - R_j^2|) \\
 & + \frac{1}{4R_j z'} (R_i^2 + R_j^2 - z'^2) \Theta(2R_j z' - |z'^2 + R_j^2 - R_i^2|).
 \end{aligned}$$

Al sustituir la ec. (57) en la ec. (17) y posteriormente dicho resultado en ec. (10) se

obtiene el gran potencial de esfera-esfera en geometría plana, donde $f_{ij}^{SS} = f_{ij}(|\vec{r}'|)$

$$\begin{aligned} \Omega_{inh}[\rho(\vec{r})] = & \frac{k_B T}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \int \int \left\{ \frac{1}{4R_j z'} [(R_i^2 - (z' - R_j)^2) \Theta(R_i - |z' - R_j|) \right. \\ & - (R_i^2 - (z' + R_j)^2) \Theta(R_i - |z' + R_j|)] \\ & + \frac{1}{4R_i z'} [(R_j^2 - (z' - R_i)^2) \Theta(R_j - |z' - R_i|) \\ & - (R_j^2 - (z' + R_i)^2) \Theta(R_j - |z' + R_i|)] \\ & + \frac{R_i}{2z'} \Theta(2R_i z' - |z'^2 + R_i^2 - R_j^2|) + \frac{R_j}{2z'} \Theta(2R_j z' - |z'^2 + R_j^2 - R_i^2|) \quad (58) \\ & + \frac{1}{4R_i z'} (R_i^2 + R_j^2 - z'^2) \Theta(2R_i z' - |z'^2 + R_i^2 - R_j^2|) \\ & \left. + \frac{1}{4R_j z'} (R_i^2 + R_j^2 - z'^2) \Theta(2R_j z' - |z'^2 + R_j^2 - R_i^2|) \right\} \rho_i(z - z') \\ & z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_j(z) dx' dy' dz' dz dx dy, \end{aligned}$$

si las esferas se consideran con el mismo radio el sistema sería más simple. Al igual que los otros sistemas en esté podemos obtener la tensión superficial, es una característica de los sistemas con dicha geometría.

Gran potencial de mezcla de discos duros en tres dimensiones

Con un sistema de discos duros se pueden estudiar dos casos, en dos y en tres dimensiones. El caso de dos dimensiones es el caso estrictamente bidimensional, la normal a la superficie de los discos apuntan en la misma dirección. Sin embargo, como estamos interesados en la descripción de una intercara, la cual no es bidimensional se omite este caso.

Cuando los discos se mueven en un espacio de tres dimensiones tres dimensiones, la normal a la superficie de los discos, pueden apuntar en cualquier dirección, el resultado que se obtiene para la función de Mayer se puede escribir como [13]

$$-f_{ij}^{DD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') = \omega_1^{iDD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') \otimes \omega_2^{jD}(\vec{r}, \vec{e}') + \omega_2^{iD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_1^{jDD}(\vec{r}, \vec{e}'; \vec{e}). \quad (59)$$

La convolución tridimensional se indica como

$$h(\vec{r}) \otimes g(\vec{r}) = \int d^3x h(\vec{x}) g(\vec{x} - \vec{r}).$$

Ahora los vectores se eligen en la forma, $\vec{r} = (0, r, z)$, $\vec{e} = (0, 0, 1)$, $\vec{e}' = (\sqrt{1 - \bar{z}^2} \sin \bar{\varphi}, \sqrt{1 - \bar{z}^2} \cos \bar{\varphi}, \bar{z})$ y la variable de integración en la convolución es $\vec{x} = (r' \sin \phi', r' \cos \phi', z')$, donde \vec{e} es siempre perpendicular al plano $x'y'$ y \vec{e}' comienza en cualquier coordenada del plano $y'z'$ ambos son unitarios.

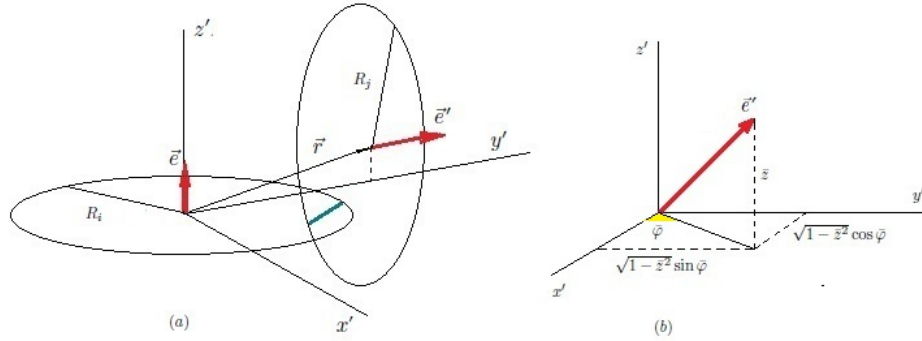


Figura 3. (a) Mezcla de discos en el espacio, (b) se muestra el comportamiento del vector unitario \vec{e}' que comienza en cualquier coordenada del plano $y'z'$.

Calculando explícitamente el primer término

$$\begin{aligned} \omega_1^{iDD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') \otimes \omega_2^{jD}(\vec{r}, \vec{e}') &= \int d^3x \omega_1^{iDD}(\vec{x}, \vec{e}; \vec{e}') \omega_2^{jD}(\vec{x} - \vec{r}, \vec{e}') \\ &= \frac{1}{2R_i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \left[\begin{pmatrix} \sqrt{1-\bar{z}^2} \sin \bar{\varphi} \\ \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} \\ \bar{z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} r' \sin \phi' \\ r' \cos \phi' \\ 0 \end{pmatrix} \right] \right| \\ &\quad \Theta(r') \delta(R_i - r') \Theta(R_j - \sqrt{r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \phi' + z^2}) \\ &\quad \delta \left(\begin{pmatrix} r' \sin \phi' \\ r' \cos \phi' - r \\ -z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{1-\bar{z}^2} \sin \bar{\varphi} \\ \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} \\ \bar{z} \end{pmatrix} \right) r' d\phi' dr'. \end{aligned}$$

Integrando respecto a la variable r' , y considerando la definición de la función de Heavside

$$\begin{aligned} \omega_1^{DD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') \otimes \omega_2^{jD}(\vec{r}, \vec{e}') &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} |R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} \sin(\bar{\varphi} - \phi')| \Theta(R_j^2 - R_i^2 + 2rR_i \cos \phi' - r^2 \\ &\quad - z^2) \delta(R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos(\bar{\varphi} - \phi') - r \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} - z\bar{z}) d\phi', \end{aligned}$$

realizando el cambio de variable $g(\phi') = R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos(\bar{\varphi} - \phi')$, se observa que $|R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos(\bar{\varphi} - \phi')| \leq R_i \sqrt{1-\bar{z}^2}$, donde $dg = R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} \sin(\bar{\varphi} - \phi') d\phi'$. Entonces

$$\begin{aligned} \omega_1^{iDD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') \otimes \omega_2^{jD}(\vec{r}, \vec{e}') &= \frac{1}{2} \Theta(R_j^2 - R_i^2 + 2rR_i \cos[\bar{\varphi} \pm \arccos(\frac{r\sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z\bar{z}}{R_i \sqrt{1-\bar{z}^2}})]) \\ &\quad - r^2 - z^2) \Theta(R_i \sqrt{1-\bar{z}^2} - |r \sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z\bar{z}|). \quad (60) \end{aligned}$$

De manera equivalente se calcula el segundo término, el resultado que se obtiene es

$$\begin{aligned} \omega_2^{iD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_1^{jDD}(\vec{r}, \vec{e}'; \vec{e}) &= \frac{1}{2} \Theta(R_i^2 - R_j^2 + z^2 - r^2 - 2r\sqrt{R_j^2 - z^2} \cos[\bar{\varphi} \pm \arccos \\ &\quad (\frac{z\bar{z}}{\sqrt{R_j^2 - z^2} \sqrt{1-\bar{z}^2}})]) \Theta(\sqrt{R_j^2 - z^2} \sqrt{1-\bar{z}^2} - |z\bar{z}|). \quad (61) \end{aligned}$$

Sustituyendo el resultado de cada una de las convoluciones ecs. (60) y (61), en la ec. (59), se obtiene la expresión final de la función de Mayer disco-disco en tres

dimensiones. También en este caso es conveniente tener claro donde se define el vector \vec{r}' , véase la fig.(4), el cual desde el laboratorio se escribe como $\vec{r}' = \vec{r}'' - \vec{r}$ donde $\vec{r}'' = (x, y + y', z + z')$ y $\vec{r} = (x, y, z)$ entonces $\vec{r}' = (0, y', z')$, por lo tanto en la función de Mayer disco-disco en tres dimensiones obtenida de (59) se reemplaza r por y' y z por z' , es dada por

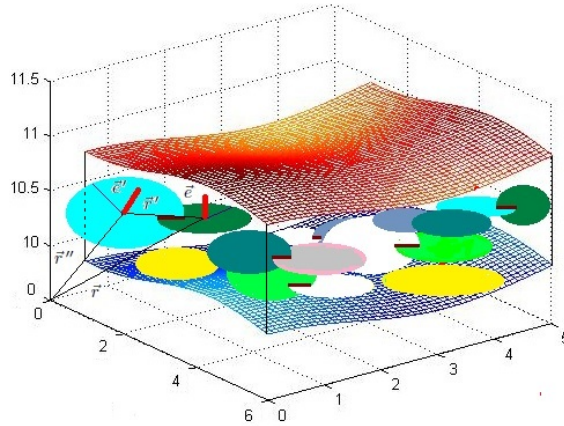


Figura 4. Punto de observación en el laboratorio

$$\begin{aligned}
 -f_{ij}^{DD}(\vec{r}, \vec{e}; \vec{e}') &= \frac{1}{2} \Theta(R_j^2 - R_i^2 + 2y'R_i \cos[\bar{\varphi} \pm \arccos(\frac{y'\sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z'\bar{z}}{R_i\sqrt{1-\bar{z}^2}})]) \\
 &\quad - y'^2 - z'^2) \Theta(R_i\sqrt{1-\bar{z}^2} - |y'\sqrt{1-\bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z'\bar{z}|) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \Theta(R_i^2 - R_j^2 + z'^2 - y'^2 - 2y'\sqrt{R_j^2 - z'^2} \cos[\bar{\varphi} \pm \\
 &\quad \arccos(\frac{z'\bar{z}}{\sqrt{R_j^2 - z'^2}\sqrt{1-\bar{z}^2}})]) \Theta(\sqrt{R_j^2 - z'^2}\sqrt{1-\bar{z}^2} - |z'\bar{z}|).
 \end{aligned} \tag{62}$$

Ahora calculamos el gran potencial para una mezcla de discos duros de diferentes tamaños, contenidos en una región interfacial plana embebida en un espacio tridimensional, para ello necesitamos sustituir la función de Mayer de disco-disco en tres dimensiones calculada previamente, en la ec. (17) y posteriormente dicho resultado

en la ec. (10) se obtiene el gran potencial, donde $-f_{ij}^{DD}(\vec{r}', \vec{e}; \vec{e}') = f_{ij}(|\vec{r}'|)$, entonces

$$\begin{aligned} \Omega_{inh}[\rho(\vec{r})] = & \frac{k_B T}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \iint \left\{ \frac{1}{2} \Theta(R_j^2 - R_i^2 \right. \\ & + 2y' R_i \cos[\bar{\varphi} \pm \arccos(\frac{y' \sqrt{1 - \bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z' \bar{z}}{R_i \sqrt{1 - \bar{z}^2}})] - y'^2 - z'^2) \\ & \Theta(R_i \sqrt{1 - \bar{z}^2} - |y' \sqrt{1 - \bar{z}^2} \cos \bar{\varphi} + z' \bar{z}|) \\ & + \frac{1}{2} \Theta(R_i^2 - R_j^2 + z'^2 - y'^2 - 2y' \sqrt{R_j^2 - z'^2} \cos[\bar{\varphi} \pm \\ & \arccos(\frac{z' \bar{z}}{\sqrt{R_j^2 - z'^2} \sqrt{1 - \bar{z}^2}})]) \Theta(\sqrt{R_j^2 - z'^2} \sqrt{1 - \bar{z}^2} - |z' \bar{z}|) \left. \right\} \rho_i(z - z') \\ & z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_j(z) dx' dy' dz' dz dx dy, \end{aligned} \quad (63)$$

depende del radio de los discos duros y la coordenada normal.

Gran potencial de mezcla de esferas y discos duros

Ahora se considera una mezcla de partículas de esferas y discos duros, en este caso la aproximación para la función de Mayer de esfera-disco, $f_{SD} \approx f_{SD}^o$, esta dada por

$$\begin{aligned} -f_{ij}^{SD}(\vec{r}, \vec{e}) = & \omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) + \omega_1^i(\vec{r}) \otimes \omega_2^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) \\ & + \omega_2^{iSD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_1^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) - \omega_{v2}^{iSD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_{v1}^{jD}(\vec{r}, \vec{e}). \end{aligned} \quad (64)$$

El centro del disco es localizada en el plano xy con su centro en el origen, el centro de la esfera es localizado en el plano yz ; las coordenadas que se eligen son $\vec{r} = (0, r, z)$, $\vec{e} = (0, 0, 1)$, $\vec{x} = (r' \sin \phi', r' \cos \phi', z')$.

Calculamos la expresión para el primer término

$$\begin{aligned} \omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) = & \int d^3 x \omega_o^{jD}(\vec{x}, \vec{e}) \omega_3^i(\vec{x} - \vec{r}) \\ = & \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{2\pi R_j} \delta(R_j - \sqrt{r'^2 + z'^2}) \\ & \delta((r' \sin \phi', r' \cos \phi', z') \cdot (0, 0, 1)) \\ & \Theta(R_i - \sqrt{r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \phi' + (z' - z)^2}) r' d\phi' dr' dz' \\ = & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Theta(R_j) \Theta(R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 - 2rR_j \cos \phi' + z^2}) d\phi'. \end{aligned}$$

Haciendo el siguiente cambio de variable $\phi = \phi' - \pi$, lo cual implica un diferencial $d\phi' = d\phi$, considerando la propiedad de la función de Heaside para $\Theta(R_j)$, tenemos

$$\begin{aligned}\omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Theta(R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j \cos \phi + z^2}) d\phi \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \Theta(R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j \cos \phi + z^2}) d\phi.\end{aligned}$$

Realizando otro cambio de variable $g(\phi) = R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j \cos \phi + z^2}$, el elemento diferencial de la variable, $d\phi = \frac{2(R_i - g)dg}{\sqrt{4r^2R_j^2 - [r^2 + R_j^2 + z^2 - (R_i - g)^2]^2}}$, obtenemos

$$\begin{aligned}\omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) &= \frac{1}{\pi} \int_{R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j + z^2}}^{R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 - 2rR_j + z^2}} \frac{2(R_i - g)\Theta(g)dg}{\sqrt{4r^2R_j^2 - [r^2 + R_j^2 + z^2 - (R_i - g)^2]^2}} \\ &= \Theta(R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j + z^2}) \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{r^2 + R_j^2 + z^2 - R_i^2}{2rR_j}\right) \Theta(2rR_j - |r^2 + R_j^2 + z^2 - R_i^2|),\end{aligned}$$

donde $\Theta(R_i - \sqrt{R_j^2 + r^2 + 2rR_j + z^2}) = 0$ ya que no existe traslape entre el disco y la esfera para $\phi = 0$, véase fig. (5). Se puede observar que en el traslape disco-esfera, es semejante al traslape de disco-disco en dos dimensiones, al momento de traslaparse la esfera con el disco, surge el disco de radio R'_i localizado en el origen del sistema con el disco de radio $R'_j = \sqrt{R_i^2 - z^2}$ localizado en $(0, r, 0)$, el resultado es

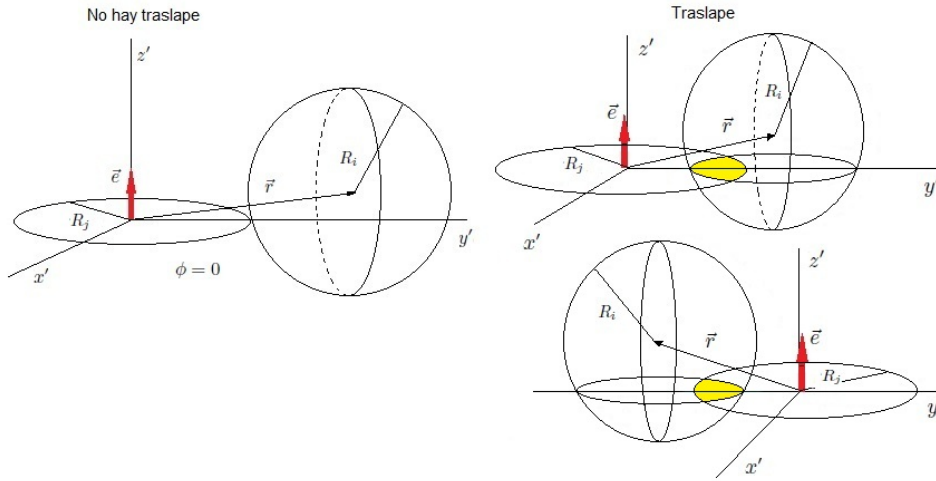


Figura 5. Mezcla de discos y esferas

$$\begin{aligned}\omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) &= \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{r^2 + R_j^2 - R_i^2 + z^2}{2rR_j}\right) \\ &\quad \Theta(2rR_j - |r^2 + R_j^2 - R_i^2 + z^2|).\end{aligned}\tag{65}$$

Los términos restantes se obtienen en forma análoga

$$\omega_3^i(\vec{r}) \otimes \omega_o^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) = \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{r^2 + R_i^2 - z^2 - R_j^2}{2r\sqrt{R_i^2 - z^2}}\right) \Theta(2r\sqrt{R_i^2 - z^2} - |r^2 + R_i^2 - z^2 - R_j^2|), \quad (66)$$

$$\omega_2^{iSD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_1^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) - \omega_{v2}^{iSD}(\vec{r}, \vec{e}) \otimes \omega_{v1}^{jD}(\vec{r}, \vec{e}) = \frac{1}{\pi} \Theta(2r\sqrt{R_i^2 - z^2} - |r^2 + R_i^2 - z^2 - R_j^2|) \frac{[r^2 - (\sqrt{R_i^2 - z^2} - R_j)^2]}{\sqrt{4r^2(R_i^2 - z^2) - [r^2 + R_i^2 - z^2 - R_j^2]^2}}. \quad (67)$$

Sustituyendo los resultados anteriores ecs. (65), (66) y (67) en la ec. (64), se obtiene la expresión final de la función de Mayer en este nivel de aproximación. Para calcular el gran potencial, es necesario incorporar la función de Mayer. Sin embargo, es conveniente primero identificar correctamente las variables que intervienen en la función de Mayer. Se observa que en este caso \vec{r}' medido en el marco de el laboratorio véase

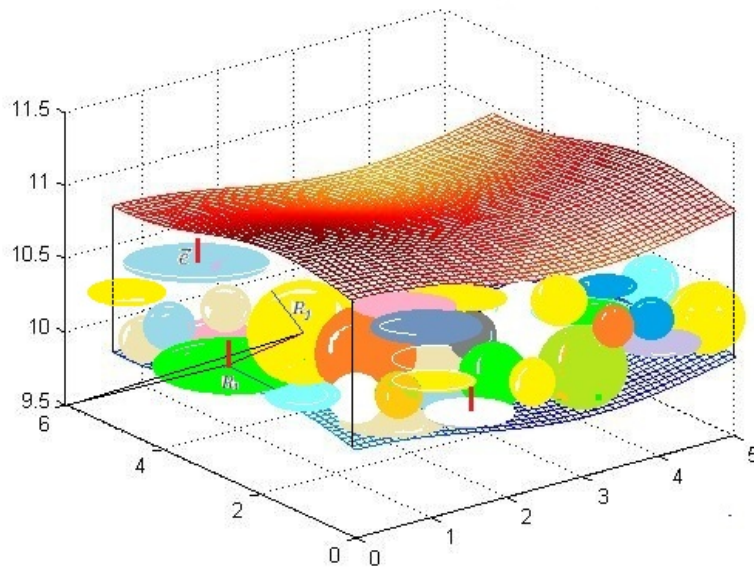


Figura 6. Punto de observación en el laboratorio

la figura (6), se escribe como $\vec{r}' = \vec{r}'' - \vec{r}$ donde $\vec{r}'' = (x, y + y', z + z')$ y $\vec{r} = (x, y, z)$ se puede notar que ambos vectores tienen la misma componente abscisa solamente cambian en la componenete ordenada y vertical, entonces $\vec{r}' = (0, y', z')$ esto implica que en la función de Mayer de esfera-disco obtenida de la ec. (64), hacemos $r = y'$ y

$z = z'$, es decir,

$$\begin{aligned}
 -f_{SD}^o(\vec{r}') &= \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{y'^2 + z'^2 + R_j^2 - R_i^2}{2y'R_j}\right) \Theta(2y'R_j - |y'^2 + z'^2 + R_j^2 - R_i^2|) \\
 &+ \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2}{2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2}}\right) \Theta(2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2} - |y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2|) \\
 &+ \frac{1}{\pi} \Theta(2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2} - |y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2|) \\
 &\frac{[y'^2 - (\sqrt{R_i^2 - z'^2} - R_j)^2]}{\sqrt{4(y'^2)(R_i^2 - z'^2) - [y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2]^2}}.
 \end{aligned} \tag{68}$$

Como en todos los casos anteriores la propiedad termodinámica mas relevante es el gran potencial del sistema, el cual es una medida de la energía necesaria para mantener esta superficie, esta cantidad se obtiene sustituyendo la ec. (68) en ec. (17) y posteriormente dicho resultado en la ec. (10), donde $f_{ij}(|\vec{r}'|) = -f_{SD}^o(\vec{r}')$, el resultado final es

$$\begin{aligned}
 \Omega_{inh}[\rho(\vec{r})] &= -\frac{k_B T}{2} \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \int \int \left\{ \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{y'^2 + z'^2 + R_j^2 - R_i^2}{2y'R_j}\right) \right. \\
 &\Theta(2y'R_j - |y'^2 + z'^2 + R_j^2 - R_i^2|) \\
 &+ \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2}{2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2}}\right) \Theta(2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2} - |y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2|) \\
 &+ \frac{1}{\pi} \Theta(2y'\sqrt{R_i^2 - z'^2} - |y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2|) \\
 &\left. \frac{[y'^2 - (\sqrt{R_i^2 - z'^2} - R_j)^2]}{\sqrt{4(y'^2)(R_i^2 - z'^2) - [y'^2 + R_i^2 - z'^2 - R_j^2]^2}} \right\} \rho_i(z - z') \\
 &z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_j(z) dx' dy' dz' dz dx dy.
 \end{aligned} \tag{69}$$

De esta manera se concluye el cálculo del gran potencial que representa el costo por mantener una intercara con esta geometría y estos constituyentes.

Se puede notar que en cada caso el gran potencial depende de las características geométricas de las partículas que lo constituyen. La aproximación de van der Waals está de acuerdo con otras teorías [3, 23], la cual hace comparación con resultados experimentales.

4. Conclusiones

Una de las herramientas más potentes para investigar las propiedades de los fluidos clásicos es la técnica del funcional de la densidad que se basa en proponer la energía libre de Helmholtz como un funcional de la densidad de partículas, cuya minimización proporciona los perfiles de densidad de equilibrio. En este trabajo hemos considerado una variante de esta, conocida como la teoría de tensor de esfuerzos, la cual se ha utilizado para describir mezclas fluidas inhomogéneas de varios componentes en

escalas microscópica y mesoscópica.

En el primer caso se realiza la descripción de un fluido simple, se utiliza una extensión de la teoría de tensor de esfuerzos para mezcla en una aproximación de van der Waals, para un sistema de partículas con un potencial de interacción esféricamente simétrico de corto alcance. La aplicación a dos geometrías sencillas; planas y esféricas, ponen a prueba la capacidad de predicción de esta teoría, pues permite verificar su consistencia con el caso monocomponente de la misma y con otro punto de vista. El objetivo de analizar este sistema es calcular las expresiones microscópicas de las propiedades interfaciales. Para este fin, primero se calcula el tensor de esfuerzos, cuya componente normal esta directamente relacionada con el gran potencial, esto es la energía libre de la región interfacial. En cada caso se calcula la expresión microscópica correspondiente, de la cual se pueden derivar las propiedades de la superficie. Sin embargo, para realizar esta tarea, fue necesario tomar en cuenta su equivalente fenomenológico, es decir el Hamiltoniano de Helfrich. Para la geometría plana se calcula la tensión superficial, cuya expresión microscópica esta de acuerdo con la expresión que se predice con el enfoque de fluctuaciones [21] y en el límite asintótico del perfil de densidad como un escalón coincide con otros puntos de vista. Mientras que para la superficie esférica la situación es más complicada, pues debido a la curvatura emergen otras contribuciones. De acuerdo con el modelo de Helfrich, para esta energía, además de la tensión superficial existen contribuciones debido al doblado de la superficie. Esto se interpreta como una competencia entre ambos términos de superficie y de curvatura; mientras que el primero tiende a hacer superficie, el segundo tiende a doblarla. En nuestro caso, hemos obtenido expresiones microscópicas explícitas de cada una de estas contribuciones, considerando un perfil de densidad escalón. Esta aproximación es apropiada cuando el radio de curvatura de la superficie es muy grande comparado con el rango del potencial de interacción. Los resultados obtenidos están en acuerdo con otras predicciones y se reducen a los valores del caso monocomponente.

En el segundo caso se considera la aproximación de la teoría de medidas fundamentales (FMT), la cual pretende proporcionar una receta para construir el funcional de densidad de energía libre de Helmholtz, partiendo de primeros principios; es decir considerando la forma de los constituyentes básicos del sistema y bajo la condición de que describa correctamente los fluidos altamente confinados. En nuestro caso hemos utilizado FMT para describir una mezclas coloidales con potencial de interacción de núcleos duros, se han considerado las siguientes mezclas: discos-discos en dos dimensiones, discos-discos en tres dimensiones, esfera-esfera y esfera-disco. El nivel de aproximación que se utiliza es campo medio, pero ahora la función de Mayer desempeña un papel central, pues esta captura la geometría de las partículas. Esta es la razón por la cual se calcula esta cantidad para cada uno de los sistemas en consideración, los resultados dependen de las características de las partículas. También es necesario tomar en cuenta la geometría de la región interfacial, la cual es capturada por el gran potencial. Para propósitos prácticos, consideramos el caso más simple, la de una intercara plana. En este caso, la unica propiedad de la superficie que podemos calcular es la tensión superficial, la cual es obtenida para cada uno de los sistemas. Para el sistema de mezcla disco-disco en dos dimensiones, se encontró que los perfiles de densidad están acoplados con la coordenada vertical del plano que contiene la región interfacial. El resultado cambia drásticamente si la región interfacial tiene un espesor, pues la normal a la superficie de los discos puede estar orientada en cualquier

dirección del espacio tridimensional. En este caso surge un acoplamiento natural entre la función de Mayer y los perfiles de densidad a través de la coordenada normal a la superficie de la región interfacial. El resultado para los sistemas de esfera-esfera y esfera-disco tiene un comportamiento similar al anterior. El análisis de la región interfacial con otros tipos de partículas y otras geometrías de la región interfacial es tarea pendiente en este tema.

Referencias

- [1] Evans R. Adv. Phys. 28, 143 (1979).
- [2] Percus J. K. The Equilibrium Theory of Classical Fluids (New York, incorporated Publishers) (1964).
- [3] Thorsten Hiester, S. Dietrich, Klaus Mecke, J. of Chem. Phys. 125, 184701, (2006).
- [4] V. Romero-Rochín, C. Varea, and A. Robledo, Phys. Rev. A. 44, 8417 (1991); Phys. Rev. E 48, 1600 (1993). V. Romero-Rochín, C. Varea and A. Robledo, Physica (Amsterdam) 184A, 367 (1992); A. Robledo, C. Varea and V. Romero-Rochín, Physica (Amsterdam) 177A, 474 (1991). C. Varea, and A. Robledo, Mol. Phys. 80, 821 (1993).
- [5] V. Romero-Rochín and J. K. Percus, Phys. Rev. E 53, 5130, (1996): J. K. Percus J. Math. Phys. 37, 1259 (1996).
- [6] J. K. Percus, J. Math. Phys. 37, 1259 (1996).
- [7] José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochí, Phys. Rev. E. 73, 2160-1(2006).
- [8] Orlando Chable, José Gpe. Segovia-López, Rev. de c. Básicas de UJAT, 7, 69 (2009).
- [9] J. G. Segovia-López, A. Zamora and J. A. Santiago; Phys. 135, 064102 (2011).
- [10] van der Waals J. D. Z. Phys. Chem. 13, 657 1894.
- [11] Yaacob Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. 63, 980 (1989).
- [12] Yaacob Rosenfeld, Phys. Rev. E 50. R3318 (1994).
- [13] Mathias Schmidt, Phys. Rev. E. 62, 4976 (2000).
- [14] H. Löwen, J. Phys: Condens. Matter, 14, 11897, (2002).
- [15] J. P. Hansen, I.R McDonald *Theory of Simple Liquid*
- [16] H. Goldstein, C. Poole and J. Safko, *Classical Mechanics* (Addison Wesley, USA, 2002).
- [17] E. T. Whittaker, *Treatise on Analytical Dynamics* (Dover Publications, Inc. New York 1944).
- [18] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, (Pergamon Press, Oxford, 1984).
- [19] R. C. Tolman, J. of Chem. Phys. , 17, 333, (1949).
- [20] C. Varea, A. Robledo, Physica A 220, 33 (1995):C. Varea and A. Robledo, Mol. Phys. 85, 477 (1995).

- [21] Triezenberg and R. Zwanzig; Fluctuation Theory of Surface Tension, *Phys. Rev. Let.* 28, 1183 (1972).
- [22] R. K. Pathria, 2da. edi. *Statistical Mechanics*, Elsevier Butterworth Heinnemann, Madras India (2004); Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York (1976).
- [23] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* 59, 6766 (1999); K. Rejmer and M. Napiorkowsky, *Phys. Rev. E* 53, 881 (1996); M. Napiorkowski and S. Dietrich, *Z. Phis. B* 97, 511 (1995).
- [24] C. Varea and A. Robledo, *Mol. Phys.* 85, 477 (1995); C. Varea and A. Robledo, *Physica A* 220, 33 (1995).