



**Universidad Juárez Autónoma de Tabasco**

---

**División Académica de Ciencias Básicas**

**Teoría Microscópica  
de Fluidos Polares**

**T E S I S**

que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias  
con Orientación en Nanociencias**

P R E S E N T A:

**Arely Arenas Figueroa**

Licenciado en Matemáticas

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. José Guadalupe Segovia López**

15 de marzo de 2017

Cunduacán, Tabasco, México



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS  
Dirección



8 de febrero de 2017

Mat. Arely Arenas Guerrero  
Pasante de la Maestría en Ciencias  
con orientación en Nanociencias  
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "Teoría Microscópica de Fluidos Polares", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Nanociencias.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,

  
Dr. Gerardo Delgadillo Piñón  
Director

C.c.p. - Archivo  
Dr'GDP/Dr'JLSC/enst



Itm. 1, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 96690, Cunduacán, Tabasco  
Tel./Fax (914)3360928, (993)3581500 Doc. 6702

## CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "**Teoría Microscópica de Fluidos Polares**", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis ante mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 28 días del mes de Febrero del año 2017.

**AUTORIZO**



**Arely Arenas Figueroa**

**EL TESISISTA**

## Agradecimientos

Le agradezco a Dios por ser mi compañía, mi fuerza a lo largo de esta meta planteada, en la que sinceramente hubieron momentos o circunstancias que me hacían dudar acerca de poder lograrlo, asimismo por ser guía y por brindarme una vida llena de aprendizajes.

Le agradezco infinitamente a mi familia, en especial a mis padres Dora María y a Miguel Angel, por ser mis motores e impulsores que siempre estuvieron ahí a cada momento, son los cimientos mas honestos que tengo, sin duda son mas de lo que la vida misma pudo darme y que me siento orgullosa de ustedes así como espero que lo estén de mí, mis logros siempre serán sus logros; por todo el ayer les dedico mi mañana.

A mi hermano David Miguel Arenas Figueroa quien con sus consejos ha sido pieza clave en el aprendizaje de la vida, agradezco que hayas sido tu quien ocupo este lugar y espero que siempre me alientes a seguir adelante.

A mi asesor de tesis el Doc. José Guadalupe Segovia López por el apoyo brindado y por compartir sus conocimientos para que esta tesis se haya podido realizar. Muchas gracias.

Le agradezco al CONACYT y a la UJAT, por el apoyo brindado durante el proceso de mi formación académica. Muchas gracias.

## Dedicatoria

*Dedico este trabajo a Tomás García García el hombre que hace perfecta mi vida.  
Siempre estas en mi corazón. Te amo.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Índice general

	I
Agradecimientos	III
Dedicatoria	V
1. Introducción	1
2. Aspectos generales de los fluidos polares.	5
2.1. Mecánica estadística de equilibrio . . . . .	5
2.1.1. Ley de distribución y la función de partición . . . . .	5
2.2. Factorización de la función de distribución y la función de partición . . . . .	8
2.3. Función de distribución molecular por par. . . . .	8
2.4. Desarrollos de la función de distribución par . . . . .	11
2.5. Desarrollo de la función de correlación para fluido polar simple. . . . .	14
2.6. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	17
2.7. Funciones termodinámicas vía integración del funcional. . . . .	20
2.8. Perturbación de un fluido de esferas duras de referencia; aproximación de Van Der Waals. . . . .	21
3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar	25
3.1. Fluido débilmente polar . . . . .	32
4. Energía libre de un sistema dipolar.	37
4.1. Tensor de esfuerzos molecular: Walton-Gubbins. . . . .	52
5. Conclusiones	57
Bibliografía	59

# Capítulo 1

## Introducción

Uno de los tópicos más fascinantes de la física de materia condensada es la descripción de los fluidos en sus diferentes estados, el cual puede ser homogéneo o inhomogéneo [1, 2, 3, 4]. En el primer caso la densidad del sistema es uniforme; es decir tiene el mismo valor en todo el sistema, mientras que en el segundo caso esta cantidad varía con la posición. Para los sistemas homogéneos se tiene casi un acuerdo generalizado de la descripción de estos sistemas en diferentes escalas. Para la descripción del estado inhomogéneo, generalmente se considera el estado homogéneo como el estado de referencia. El estudio de la estructura de un fluido inhomogéneo representa un desafío por varias razones; las cuales van desde la propuesta de un modelo teórico apropiado que capture la física del sistema, así como una adecuada separación de las contribuciones de las regiones homogéneas e inhomogéneas. También existen cuestiones pendientes asociadas con las expresiones microscópicas de las propiedades de la superficie y con la fijación de la superficie divisoria de Gibbs, por mencionar algunas [5, 6, 7, 8, 9]. A pesar de esto se ha logrado tener un avance significativo en el entendimiento de estos sistemas, basado en dos puntos de vista; equilibrio y fluctuaciones. Aunque ambos puntos de vista son fundamentalmente diferentes, existe un acuerdo en las predicciones; cuando la temperatura del sistema está muy lejos de la temperatura crítica y cuando la superficie divisoria de Gibbs es muy grande comparada con el rango del potencial intermolecular. En otras palabras aún para la descripción de un fluido simple, en el cual el potencial de interacción es esféricamente simétrico no está exenta de dificultades y se carece de una explicación definitiva de todos los aspectos de su comportamiento.

Los fluidos inhomogéneos, se pueden clasificar en polares o no polares dependiendo de la distribución interna de sus cargas en las moléculas que constituyen el sistema [10]. Los fluidos simples (no-polares) son aquellos cuyas moléculas tienen una distribución simétrica de sus cargas; en este caso la interacción entre partículas del fluido es esféricamente simétrica. En los fluidos polares, las cargas están distribuidas de manera antisimétrica en las moléculas, originando la presencia de un momento dipolar intrínseco. En este caso la interacción entre los constituyentes tiene una dirección de preferencia. Para describir el comportamiento de un fluido inhomogéneo polar de manera correcta, se debe tomar en cuenta el hecho de que existe un momento dipolar intrínseco. Puesto que las moléculas del fluido se están moviendo, se deben considerar todas las posibles direcciones en las que se pueda orientar el momento dipolar. Esto se consigue a

---

través de los grados de libertad de orientación. En ausencia de campo externo el momento dipolar en moléculas polares es cero, debido a que existe una orientación aleatoria de las mismas por efectos térmicos. En muchas sustancias el ordenamiento orientacional es generado por la parte repulsiva de corto rango del potencial intermolecular. De acuerdo a su orientación las moléculas pueden ser lineales o no lineales [1]. Las moléculas lineales son aquellas que su eje de simetría coincide con el eje que une las moléculas, como por ejemplo dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), ácido cianhídrico ( $HCN$ ), difluoruro de Xenón ( $XeF_2$ ), etc. Las no-lineales no cumplen con esta característica, como por ejemplo el agua ( $H_2O$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ), dicloruro de azufre ( $SCl_2$ ), etc.

En estos sistemas la contribución más relevante es la dipolar, la cual captura la mayor parte de la información del sistema [10, 11]. De aquí el interés en realizar cualquier propuesta teórica en la descripción del sistema a este nivel de aproximación. Sin embargo, es importante tener en cuenta que existen casos en los que los momento multipolares de más alto orden contribuyen de manera significativa. Por ejemplo, se ha demostrado que los términos cuadrupolares en el potencial intermolecular por par, producen un efecto orientacionales distintos en moléculas diatómicas, que poliatómicas [12].

Fluidos polares se han estudiado desde hace mucho tiempo [1, 5, 13, 15], para realizar la descripción se han usado básicamente dos enfoques, el formalismo de ecuaciones integrales y la teoría de funcionales de la densidad (DFT), con sus respectivas refinaciones o variantes en cada caso. El enfoque utilizado en el formalismo de ecuaciones integrales es el que consiste en relacionar la función de correlación directa con la función de correlación total, mediante alguna cerradura, de la cual destacan HNC (Hypernetted chain), PY (Percus-Yevic), MSA (mean spherical approximation), con sus respectivos refinamientos [3, 13, 16]. Este enfoque tiene la virtud de proporcionar directamente la función de distribución radial, la polarizabilidad y constantes dieléctricas. Estas herramientas se han utilizado para describir el comportamiento de fluidos compuestos de moléculas con interacción no esférica. Sin embargo, los estudios están orientados perfectamente hacia sistemas fluido-pared.

En sus inicios destacan los trabajos pioneros que por lo general son perturbativos, en los cuales básicamente se realizan desarrollos en potencias de la parte anisotrópica del potencial de interacción. Estos desarrollos se realizan en la densidad de una partícula, tensión superficial o en la energía libre de Helmholtz. Sin embargo, estos métodos no capturan de manera eficiente el ordenamiento orientacional, de tal manera que los resultados relevantes coinciden con los de un fluido esféricamente simétrico [15]. Otros desarrollos posteriores a estos, en particular para un fluido dipolar de Stocmayer, realizados por Eggebrecht, Gubbins, Thompson, demuestran categóricamente que el ordenamiento orientacional, es inducido exclusivamente por fuerzas puramente multipolar [17].

La cantidad y diversidad de trabajos realizados en este tema con herramientas de funcionales de la densidad confirman que es la herramienta más versátil, para describir el comportamiento de la interface líquido-vapor de los fluidos polares [2, 3]. Una de las virtudes de DFT, es que garantiza la determinación autoconsistente de las propiedades estructurales y termodinámicas. Para propósitos prácticos solo mencionamos los trabajos más relevantes en el contexto del presente trabajo. Sin embargo, el lector interesado puede consultar [13] y referencias mencionadas allí.

## Capítulo 1. Introducción

---

Para sistemas de fluidos dipolares de baja intensidad (débiles), Telexeira and Telo da Gama, implementan la aproximación de campo medio modificada. Usando el límite de baja densidad de la función de distribución par en el funcional de la densidad. Con sus hallazgos confirman los resultados obtenidos, en el esquema perturbativo para el sistema dipolar [18], con algunas conclusiones adicionales sobre la preferencia orientacional de las moléculas en la interfase. Sin embargo, aunque este trabajo al igual que los del contexto perturbativo, están orientados a describir fluidos polares de baja intensidad, han servido como semilleros para desarrollos posteriores.

También es importante mencionar que Peter Frodl y S. Dietrich han realizado estudios de sistemas dipolares con momento dipolar grande, con herramientas de funcionales de la densidad [13]. En trabajos mas recientes Warsawsky and Zeng, presentan la extensión de la aproximación de campo medio modificada de la teoría de funcionales de la densidad (MMF de DFT), para describir fluidos dipolar-cuadrupolar en ausencia y en presencia de campos eléctricos [12]. En nuestro caso hasta ahora hemos desarrollado una teoría para describir el comportamiento de fluidos inhomogéneos esféricamente simétricos, cuando se encuentran formando una superficie arbitraria, para sistemas de uno y varios componentes [19, 20, 21, 22]. Basado en el esquema del equilibrio se ha construido una teoría muy general, para describir el comportamiento de un fluido inhomogeneo. En este esquema de aproximación, primero se hace una separación apropiada de las contribuciones de bulto y superficie, de manera que se pueden calcular de forma independiente ambas contribuciones. La contribución de bulto solo contiene términos de presión por volumen, los cuales se pueden calcular con relativa facilidad. Sin embargo, la contribución de superficie contiene la información de todas las propiedades interfaciales, estas son la tensión superficial, la curvatura espontánea y las constantes de rigidez. Una cantidad muy relevante para estos fines, que contiene información del comportamiento del sistema es el tensor de esfuerzos. La componente normal de esta cantidad esta relacionada con las diferentes contribuciones de bulto y superficie [6, 19, 20, 23]. Existen diferentes rutas para construir el tensor de esfuerzos, las cuales en muchos casos dependen de la aproximación de energía libre que se considere. Sin embargo, existe un esquema el cual considera el hecho de que el sistema es no local y captura la información del campo de densidad en forma extraordinaria [23]. La ventaja de esta estructura teórica es que es válido para cualquier aproximación de energía libre. En este formalismo el perfil de densidad se supone conocido, es la última cantidad de la que se debe introducir una aproximación. Se han obtenido las expresiones microscópicas de las propiedades de la superficie, en la aproximación de campo medio para un perfil asintótico y para un perfil arbitrario [9, 21]. Los resultados que se predicen estan en buen acuerdo con simulaciones numéricas y otros puntos de vista [8]. Sin embargo, la teoría Romero-Varea-Robledo-Segovia, en su estado actual ignora el hecho de que las moléculas pueden tener orientación, debido a la distribución asimétrica de sus cargas internas. El propósito de este trabajo de tesis es desarrollar una estructura teórica que incluya estos grados de libertad, cuyas predicciones estén en acuerdo con resultados experimentales y simulaciones numéricas.

Para conseguir este objetivo, se consideran las partículas del sistema como esferas duras, con un momento dipolar intrínseco asociado. Se propone un desarrollo del perfil de densidad en

---

polinomios de Legendre. Supongamos que la intercara se comporta como un medio elástico, continuo bidimensional. Las predicciones son consistentes con otros puntos de vista.

El trabajo se desarrolla de la siguiente manera, en capítulo II se presentá los aspectos generales de los fluidos polares, es decir; la metodología para tratar fluidos polares, en el capítulo III se dan los fundamentos teóricos para la descripción de un fluido polar, por otro lado en el capítulo IV encuentra una relación para la energía libre de un sistema dipolar y por último el capítulo V, presentamos nuestras conclusiones.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 2

# Aspectos generales de los fluidos polares.

### 2.1. Mecánica estadística de equilibrio

#### 2.1.1. Ley de distribución y la función de partición

Cuando se toma en cuenta la orientación como un grado de libertad adicional en las partículas, o bien cuando se pasa de una descripción de un fluido atómico a molecular, existen algunos cambios en las expresiones de las propiedades físicas derivadas de la física estadística de equilibrio, que se deben tomar en cuenta [1, 3]. En esta sección se discute brevemente la ley de distribución de probabilidad, la relación entre la función de partición y las propiedades termodinámicas.

Para describir las propiedades de un sistema homogéneo en estado de equilibrio, se requiere de la ecuación fundamental del sistema o especificar las tres ecuaciones de estado del sistema [24, 25]. Las condiciones que especifican el sistema son, 25 moléculas idénticas en equilibrio térmico, contenidas en un volumen  $V$  a temperatura  $T$ . La probabilidad  $P_n$  de encontrar el sistema en estado cuántico  $n$  en cualquier instante viene dada por:

$$P_n = \frac{\exp^{-\beta E_n}}{Q} \quad (2.1)$$

donde  $\beta = 1/kT$ ,  $k$  es la constante Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E_n$  es la energía para el estado  $n$ , y  $Q = Q(N, V, \beta)$  es la función de partición canónica,

$$Q = \sum_n \exp^{\beta E_n} \quad (2.2)$$

donde la suma es sobre todos los estados cuánticos.

La probabilidad  $P_n$  se debe normalizar a la unidad, es decir:

$$\sum_n P_n = 1, \quad (2.3)$$

las funciones termodinámicas están directamente relacionadas con la función de partición. La energía interna  $U$ , es simplemente el promedio de  $E_n$  sobre todos los estados posibles  $n$ , es decir,

$$U = \sum_n P_n E_n = \sum_n \left( \frac{\exp^{E_n/kT}}{Q} \right) E_n = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{(N,V)}. \quad (2.4)$$

36

La relación entre la energía libre de Helmholtz,  $A$ , y la función de partición  $Q$  se puede obtener directamente de la energía interna; el resultado es

$$\frac{A}{T} = -k \int dT \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = -k \ln Q + C, \quad (2.5)$$

donde la constante  $C$  debe ser independiente de la temperatura. Si  $C$  es independiente de  $V$  entonces (2.5) la energía libre de Helmholtz del sistema.

La expresión para la entropía  $S$ , se obtiene a partir de la definición  $A \equiv U - TS$ . Usando los resultados previos de energía interna y entropía:

$$S = \frac{U - A}{T} = \frac{U}{T} + k \ln Q - C. \quad (2.6)$$

Esta relación está probada en la teoría de ensemble que es consistente con la segunda y tercera ley de la termodinámica.

La conexión entre la entropía y la ley de la distribución de probabilidad se puede obtener a partir de la ecuación (2.1), tenemos

$$\begin{aligned} \sum_n P_n \ln P_n &= -\frac{1}{kT} \sum_n P_n E_n - \ln Q \sum_n P_n, \\ &= \frac{U}{kT} - \ln Q. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Con las definiciones previas se tiene el resultado mencionado

$$S = -k \sum_n P_n \ln P_n - C, \quad (2.8)$$

que proporciona la relación entre la entropía y la probabilidad. Evidentemente para el estado base, la probabilidad debe ser igual a uno de aquí, la constante debe anularse.

Las probabilidades  $P_n$  son independientes de la energía del estado base o de referencia, como es obvio por el hecho de que  $P_n$  son cantidades físicas. Para probar esto introduciremos energías  $E'_n = E_n - E'$ , donde  $E'$  es una nueva energía de referencia, tenemos a partir de la ecuación (2.1),

$$\begin{aligned}
 P'_n &= \frac{\exp^{-(E_n - E')/kT}}{\sum_n \exp^{-(E_n - E')/kT}}, \\
 &= \frac{\exp^{-E_n/kT}}{\sum_n \exp^{-E_n/kT}}, \\
 &= P_n.
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

Se define la llamada entropía absoluta con la elección de  $C = 0$  en las ecuaciones anteriores. Esta elección de  $C$  hace  $S$  positiva y extensiva, además produce una expresión sencilla para  $T \rightarrow 0$ , (ver (2.8) y (2.9)), que es independiente de la energía cero de estado base (estado de referencia). En contraste con  $Q$ ,  $U$  y  $A$  que no son cantidades absolutas ya que sus valores dependen de la energía cero (energía del estado base). Aunque la elección de  $C = 0$  se utiliza universalmente para la entropía cero (entropía del estado base) no hay elección universal correspondiente a la energía cero (energía del estado base).

En el trabajo teórico sobre los fluidos rígidos (o densos) de esferas duras, por ejemplo la elección conveniente para la energía cero de referencia corresponde al estado en que las moléculas que son a una distancia infinita a parte ( $u = 0$ ) con cero rotacional y energía cinética de traslación. La energía del estado fundamental molecular se utiliza generalmente como la energía cero (energía del estado base).

Con  $C = 0$ , las ecuaciones (2.5), (2.6) y (2.8) se simplifican y la ecuación de estado se obtiene a partir de  $P = -(\partial A / \partial V)_{NV}$  como,

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{NT}.
 \tag{2.10}$$

Por último consideramos la entropía conforme la temperatura que se aproxima a cero. En general habrá  $g_0$  estados degenerados que tienen la menor energía  $E_0$ . A partir de (2.1) vemos que a medida que  $T \rightarrow 0$  sólo este estado fundamental puede ser ocupado; entonces para estos estados de (2.1) se tiene  $P_n = (1/g_0)$ , mientras que  $P_n = 0$  por otros estados. Así tenemos,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -k g_0 \left( \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} \right) = k \ln g_0.
 \tag{2.11}$$

Para el estado fundamental no generado (por ejemplo, un cristal perfecto), tenemos  $g_0 = 1$  y  $S \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow 0$ . La entropía de la mayoría de las sustancias es orden  $N_k$ , donde  $N \sim 10^{23}$ , de modo que  $g_0$  es extremadamente grande, la entropía en el cero absoluto es esencialmente cero. La elección  $C = 0$  en (2.8) es pues, coherente con la tercera Ley de la termodinámica.

## 2.2. Factorización de la función de distribución y la función de partición

Utilizando el modelo descrito anteriormente, pero ahora suponiendo que el Hamiltoniano es separable en dos contribuciones independientes, una parte clásica y la otra cuántica. Además en esta aproximación se supone que los grados de libertad de cada contribución no están mezclados.

$$H = H_{cl} + H_{qu}, \quad (2.12)$$

donde  $H_{cl}$  corresponde a las coordenadas que pueden ser tratadas clásicamente (el centro de masa y grados de libertad de rotación externa), mientras que  $H_{qu}$  corresponde a las coordenadas que deben ser tratadas cuánticamente, (vibración y grados de libertad de rotación interna).

La ecuación (2.12) implica que hay dos conjuntos independientes de estados, que corresponden a  $H_{cl}$  y  $H_{qu}$  respectivamente, y obtenidos a partir de las ecuaciones correspondientes de Schrödinger. El efecto en la función de partición de un hamiltoniano de esta naturaleza es:

$$Q(T, V, N) = Q_{cl}Q_{qu}.$$

Para la contribución cuántica podemos usar la información de los estados de energía tal como se indicó anteriormente. Los valores de estos estados de energía son proporcionados por la mecánica cuántica. Para el caso clásico es necesario considerar todos los grados de libertad en el espacio fase,

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}r \int d^N\Omega e^{-\beta H}, \quad (2.13)$$

donde  $\Omega$  indica los grados de libertad de orientación de una molécula; mas adelante se indica su valor para moléculas lineales y para moléculas no lineales.

La energía libre de Helmholtz del sistema se obtiene como una suma de dos contribuciones

$$F(T, V, N) = F_{cl}(T, V, N) + F_{qu}(T, V, N). \quad (2.14)$$

Lo mismo ocurre para todas las cantidades extensivas del sistema, otras propiedades del sistema son derivables de un potencial termodinámico.

## 2.3. Función de distribución molecular por par.

La descripción de la estructura molecular de un fluido homogéneo en términos de densidades de las partículas y de las funciones de distribución se puede desarrollar en forma paralela a la realizada para el caso atómico. La principal complicación añadida es que el espacio fases de probabilidad de la densidad para las partículas ahora tienen incorporado el grado de libertad de orientación que aumenta la complejidad para el análisis en la parte cinético y configuracional. Este tema se discute ampliamente en el texto de Gray y Gubbins [1], por lo tanto no se discutirá en detalle aquí. Las expresiones finales para las funciones de distribución moleculares tienen la misma forma a las obtenidas para fluidos atómicos, excepto que todas las cantidades

## Capítulo 2. Aspectos generales de los fluidos polares.

son ahora funciones de las orientaciones moleculares.

En esta sección se describe brevemente la generalización de las correlaciones por par; tomaremos como punto de partida la definición de la densidad par, para proponer la forma generalizada adecuada de un fluido uniforme, esta dada por:

$$\rho_N^{(2)}(r, r') = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \right\rangle. \quad (2.15)$$

Sea  $\vec{R}_i$  la coordenadas de traslación de la molécula  $i$  y  $\vec{\Omega}_i$  la orientación de  $i$  desde el marco de referencia fijo. Si la molécula es líneal,  $\vec{\Omega}_i \equiv (\theta_i, \phi_i)$ , donde  $\theta_i, \phi_i$  son los ángulos polares usuales y si la molécula es no líneal entonces,  $\vec{\Omega}_i \equiv (\theta_i, \phi_i, \chi)$ , donde  $\theta_i, \phi_i, \chi$  son los ángulos de Euler. Entonces la densidad par de moléculas se define como;

$$\rho^{(2)}(\vec{R}, \vec{R}', \vec{\Omega}, \vec{\Omega}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{R} - \vec{R}_i) \delta(\vec{R}' - \vec{R}_j) \delta(\vec{\Omega} - \vec{\Omega}_i) \delta(\vec{\Omega}' - \vec{\Omega}_j) \right\rangle, \quad (2.16)$$

y la función de distribución par para un fluido molecular homogéneo

$$g(\vec{R}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) = (\Omega/\rho)^2 \rho^{(2)}(\vec{R}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2), \quad (2.17)$$

donde  $\vec{\Omega} \equiv \int d\vec{\Omega}_i$ .

La definición de  $\Omega$  es;

$$\Omega = \int \int d(\cos \theta_i) d\phi_i = 4\pi, \quad \text{para moléculas lineales,} \quad (2.18a)$$

$$\Omega = \int \int \int d(\cos \theta_i) d\phi_i dx_i = 8\pi^2, \quad \text{para moléculas no-lineal.} \quad (2.18b)$$

Las coordenadas  $\vec{R}_i$  se toman a veces como el centro de masa molecular o algún otro punto de alta simetría en la molécula, pero la elección del centro molecular es totalmente arbitraria. Para simplificar la notación es conveniente utilizar el símbolo  $i \equiv (\vec{R}_i, \vec{\Omega}_i)$  para designar tanto las coordenadas del centro molecular y la orientación. De manera que la función de distribución radial par se indica como  $g(1, 2)$  y la función correlación molecular  $h(1, 2) = g(1, 2) - 1$ . Las funciones  $e(1, 2) = \exp[-\beta v(1, 2)]$ ,  $f(1, 2) = e(1, 2) - 1$  y  $y(1, 2) = g(1, 2)/e(1, 2)$  tienen el mismo significado que en el caso atómico, pero ahora son funciones de las orientaciones  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$ . Por ultimo, la función de correlación molecular directa  $c(1, 2)$  esta relacionada con  $h(1, 2)$  mediante la relación de Ornstein-Zernike, que esta dada por

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|r - r'|) h(r') dr' \quad (2.19)$$

Para fluidos moleculares, esta relación se transforma como

### 2.3. Función de distribución molecular por par.

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \frac{\rho}{\Omega} \int c(1, 3)h(3, 2)d3. \quad (2.20)$$

La definición de una función  $g_c(R)$ , es la integral de la distribución par sobre las variables  $\Omega_1, \Omega_2$ , (con  $R \equiv R_{12}$ ), que describe la distribución radial de los centros moleculares, es decir;

$$g_c(R) = \frac{1}{\Omega^2} \int \int g(\vec{R}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 \equiv \langle g(1, 2) \rangle_{\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2}. \quad (2.21)$$

De aquí en adelante se usarán los corchetes angulares con subíndices  $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_l$  para indicar un promedio  $n$  sobre los ángulos  $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_l$ , es decir,

$$\langle \dots \rangle_{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_l} \equiv \frac{1}{\Omega^l} \int d\vec{\Omega}_l, \dots, d\vec{\Omega}_2, d\vec{\Omega}_1 \quad (2.22)$$

de acuerdo con esto, la relación de Ornstein-Zernike (2.20), se puede expresar como

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \rho \int \langle c(1, 3)h(3, 2) \rangle_{\vec{\Omega}_3} d\vec{R}_3. \quad (2.23)$$

Por otro lado si la función de distribución por par  $g(1, 2)$  se multiplica por una función que depende de las orientaciones  $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$  y después se integra en todas las coordenadas del par 1 y 2, el resultado es una cantidad que mide la importancia de las correlaciones angulares de un tipo específico. Supongamos que la molécula  $i$  tienen un eje de simetría y sea  $\hat{n}_i$  un vector unitario a lo largo de dicho eje. Se define un conjunto de parámetros de orden angular que son de interés tanto teórico como experimental.

$$\begin{aligned} G_l &= \rho \int \langle P_l(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2) g(\vec{R}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) \rangle_{\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2} d\vec{R}_{12}, \\ &= \langle (N-1) P_l(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2) \rangle, \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde  $P_l(\dots)$  denota un polinomio de Legendre. El valor del parámetro  $G_1$  de primer orden determina la constante dieléctrica de un fluido polar, mientras  $G_2$  está relacionado con una serie de cantidades medibles, incluyendo la intensidad integrada del espectro del experimento observado despolarizado de dispersión de luz.

**10** La energía potencial total del fluido es una suma de términos de las contribuciones de energía interna, la ecuación de estado puede ser escrita en términos de  $g(1, 2)$ . El exceso de energía interna, se denota como,

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty \langle v(1, 2)g(1, 2) \rangle_{\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2} \vec{R}_{12}^2 d\vec{R}_{12}, \quad (2.25)$$

donde  $v(1, 2)$  es la energía potencial entre dos moléculas. La generalización correspondiente para la presión sigue el mismo procedimiento de las otras cantidades

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty v'(r) g(r) r^3 dr, \quad (2.26)$$

donde  $v'(r) \equiv dv/dr$ . Para líquidos moleculares se tiene ;

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty \langle v'(1,2) g(1,2) \rangle_{\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2} \vec{R}_{12}^3 d\vec{R}_{12}, \quad (2.27)$$

donde el primer término denota la diferenciación con respecto a  $\vec{R}_{12}$  con  $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$  constante. La compresibilidad isotérmica esta dada por,

$$\begin{aligned} \rho k T_{\chi T} &= 1 + \rho \int \langle (1,2) - 1 \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} dR_{12} \\ &= 1 + \rho \int [g_c(R) - 1] dR. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Este resultado es de gran importancia en los fluidos moleculares ya que todas contribuciones angulares han desaparecido.

Las ecuaciones (2.25), (2.27) y (2.28) son idénticas a sus homólogas en el caso atómico, excepto por el hecho de que las funciones de par (o productos de funciones de par) en los integrados se sustituyen por su promedio de ángulos ponderados. Sin embargo, su tratamiento formal es de gran importancia. En general estos resultados no representan rutas prácticas para el cálculo de las propiedades termodinámicas. La forma de  $g(1,2)$  es difícil, incluso se debe convertir a una forma más sencilla, aunque se pueden usar otros enfoques. En uno de estos enfoque se describe de manera detallada en las siguientes secciones en donde  $g(1,2)$  (o  $h(1,2)$ ) se expanden en una serie de funciones base convenientemente elegida, dependientes del ángulo, que se discute brevemente a continuación.

## 2.4. Desarrollos de la función de distribución par

La función de distribución para un par de moléculas de simetría arbitraria se puede desarrollar en términos de matrices de rotación Wigner o armónicos esféricos generalizados [1]. En general el formalismo ha sido ampliamente utilizado, sin embargo, la discusión en este trabajo se restringe a moléculas lineales. En este caso las funciones del desarrollo son armónicos esféricos, que se indican por  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Sean  $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$  las orientaciones de las moléculas 1 y 2 respectivamente, en un sistema de coordenadas polares en el eje  $Z$ , se encuentra a lo largo del vector  $\vec{R}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$  (dentro del marco intermolecular). Entonces  $g(1,2)$  se puede escribir de la forma:

$$g(1,2) = 4\pi \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m g_{l_1 l_2 m}(R) Y_{l_1 m}(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\vec{\Omega}_2) \quad (2.29)$$

donde  $R \equiv |\vec{R}_{12}|$  y  $\bar{m} \equiv -m$ . la suma de  $m$  va de  $-l$  a  $l$ , donde  $l_1$  y  $l_2$ ; los índices de  $m$  de los dos armónicos son iguales (aparte del signo) en virtud de la simetría cilíndrica con respecto al

## 2.4. Desarrollos de la función de distribución par

eje  $\vec{R}_{12}$ . Las propiedades importante de los armónicos esféricos incluye el hecho de que estan normalizados y son ortogonales:

$$\int Y_{lm}^*(\vec{\Omega}) Y_{l'm'}(\vec{\Omega}) d\vec{\Omega} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.30)$$

y que  $Y_{l\bar{m}}(\vec{\Omega}) = (-1)^m Y_{lm}^*(\vec{\Omega})$ .

Multiplicando (2.29) por  $Y_{l_1\bar{m}_1}^*(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2\bar{m}_2}^*(\vec{\Omega}_2)$  e integramos sobre los ángulos y por ultimos usamos la propiedad anterior se tiene que,

$$\begin{aligned} g_{l_1 l_2 m}(R) &= \frac{1}{4\pi} \int \int Y_{l_1\bar{m}_1}(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2\bar{m}_2}(\vec{\Omega}_2) g(1, 2) d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 \\ &= 4\pi \left\langle Y_{l_1\bar{m}_1}(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2\bar{m}_2}(\vec{\Omega}_2) g(1, 2) \right\rangle_{\vec{\Omega}_1 \vec{\Omega}_2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Los coeficientes de la expansión  $g_{l_1 l_2 m}(R)$  son llamados las proyecciones de  $g(1, 2)$  en las correspondientes funciones angulares y se pueden calcular fácilmente en una computadora mediante un simulador. Ciertas proyecciones de  $g(1, 2)$  están estrechamente relacionadas con las cantidades definidas previamente. Dado que  $Y_{00}(\vec{\Omega}) = (1/4\pi)^{1/2}$  vemos que  $g_{000}(R)$  es idéntica a la distribución de centro  $g_c(R)$ ; esta es la razón por la que se incluye el factor  $4\pi$  en (2.29). Por otra parte, los parámetros de orden definidos por (2.24) pueden ser expresados como,

$$G_l = \frac{\rho}{2l+1} \sum_m (-1)^m \int g_{lm}(R) d\vec{R} \quad (2.32)$$

Este resultado es consecuencia del teorema de la suma para armónicos esféricos, es decir,

$$P_l(\cos\gamma_{12}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\vec{\Omega}_1) Y_{lm}(\vec{\Omega}_2), \quad (2.33)$$

donde  $\gamma_{12}$  es el ángulo entre los vectores con orientaciones  $\vec{\Omega}_1$  y  $\vec{\Omega}_2$ .

Una expresión similar a (2.29) puede ser obtenida de cualquier función escalar de las variables  $\vec{R}_{12}$ ,  $\vec{\Omega}_1$  y  $\vec{\Omega}_2$ , incluyendo tanto el potencial intermolecular  $v(1, 2)$  y sus derivadas con respecto a  $\vec{R}_{12}$ . El coeficiente correspondiente al desarrollo  $v_{l_1 l_2 m}(R)$  y  $v'_{l_1 l_2 m}(R)$  pueden ser calculados numéricamente para cualquier potencial par y algunos casos se pueden expresar en forma analítica. Si sustituimos  $g(1, 2)$  y  $v(1, 2)$  en la expresión (2.25) e integramos con respecto a los ángulos, entonces obtenemos una nueva ecuación para la energía interna dada como,

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m \int_0^\infty v_{l_1 l_2 m}(R) g_{l_1 l_2 m}(R) R^2 dR \quad (2.34)$$

La ecuación de la presión (2.27), se puede reescribir de manera similar en términos de los coeficientes  $v'_{l_1 l_2 m}(R)$  y  $g_{l_1 l_2 m}(R)$ . Las integrales multidimensionales que aparecen en la derecha de

## Capítulo 2. Aspectos generales de los fluidos polares.

(2.25) y (2.27), se transforman en sumas infinitas de integrales unidimensionales.

Un desarrollo diferente de  $g(1, 2)$  se obtiene si las orientaciones  $\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2$  si se mantienen fijas en nuestro sistema de laboratorio. Sea  $\vec{\Omega}_R$  la orientación del vector  $\vec{R}_{12}$  en el marco de referencia. Entonces  $g(1, 2)$  se puede expandir en forma,

$$g(1, 2) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_l g(l_1 l_2 l; R) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_m C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) \times Y_{l_1 m_1}(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2 m_2}(\vec{\Omega}_2) Y_{lm}^*(\vec{\Omega}_R), \quad (2.35)$$

donde  $C(\dots)$  son los coeficientes de Clebsch-Gordan. Los coeficientes de  $g(l_1 l_2 l; R)$ , son combinaciones lineales de los coeficientes de la ecuación (2.29).

La relación entre los dos coeficientes es

$$g(l_1 l_2 l; R) = \left( \frac{64\pi^3}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_m C(l_1 l_2 l; m \bar{m} 0) g_{l_1 l_2 m}(R), \quad (2.36)$$

donde  $g(000; R) = (4\pi)^{2/3} g_{000}(R)$  es un caso especial. La ecuación (2.35) se puede escribir en forma abreviada de la forma

$$g(1, 2) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_l g(l_1 l_2 l; R) \Phi^{l_1 l_2 l}(\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\Omega}_R) \quad (2.37)$$

donde  $\Phi^{l_1 l_2 l}$  es un invariante rotacional.

Sustituyendo la ec. (2.35) en ec. (2.29), se obtiene una ecuación auxiliar para frenar la convergencia en las expresiones, tales como (2.34), de aquí se obtienen unas ventajas en la manipulación de las transformadas de Fourier.

Usamos ahora la notación de  $\hat{g}(1, 2) \equiv \hat{g}(\vec{k}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2)$  para denotar una transformada de Fourier con respecto a  $\vec{R}_{12}$ , es decir;

$$\hat{g}(\vec{k}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) = \int g(\vec{R}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{12}) d\vec{R}_{12} \quad (2.38)$$

Entonces  $\hat{g}(1, 2)$  se puede escribir en término de los armónicos en el marco de referencia como

$$\hat{g}(1, 2) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_l g(l_1 l_2 l; k) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_m C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) \times Y_{l_1 m_1}(\vec{\Omega}_1) Y_{l_2 m_2}(\vec{\Omega}_2) Y_{lm}^*(\vec{\Omega}_k) \quad (2.39)$$

donde  $\vec{\Omega}_k$  es la orientación de  $\vec{k}$  en el marco de referencia. La razón por la cual esta expresión y las correspondientes de  $\hat{h}(1, 2)$  y  $\hat{c}(1, 2)$  son tan útiles, es el hecho de que los coeficientes  $g(l_1 l_2 l; k)$  y  $g(l_1 l_2 l; R)$  están relacionados por una generalización de Fourier o transformada Hankel,

## 2.5. Desarrollo de la función de correlación para fluido polar simple.

$$g(l_1 l_2 l; k) = 4\pi i^l \int_0^\infty j_l(kR) g(l_1 l_2 l; R) R^2 dR \quad (2.40)$$

donde  $j_l(\dots)$  es la función esférica de Bessel en el orden  $l$ . Sin simplificación la expresión encontrada es el caso de referencia intermolecular. No es la intención dar una prueba general de la ecuación (2.40) ya que solo son de interés  $l = 0$  y  $l = 2$ . El caso cuando  $l = 0$  corresponde a la transformada de Fourier de una función esférica simétrica, y para el caso en el que  $l = 2$ , algunos detalles se considerarán más adelante. Las expresiones de  $g(1, 2)$  y otras funciones par, en sintonía con las ecuaciones (2.29) y (2.35) se han aplicado con éxito en teoría de fluidos polares como veremos más adelante.

## 2.5. Desarrollo de la función de correlación para fluido polar simple.

En los modelos más simple de un fluido polar el potencial intermolecular puede ser descrito como la suma de un pequeño número de componentes de armónicos esféricos. La teoría así planteada, es mucho más exitosa que en las circunstancias en las cuales el potencial de interacción, contiene un número infinito de armónicos. Los desarrollos en serie son de convergencia lenta, por ejemplo el caso, de las moléculas diatómicas de Lennard-Jones. En esta sección se discuten algunas de las cuestiones generales que se plantean en los intentos de tratar los fluidos polares de esta manera.

Sean  $\hat{s} = \hat{n}$  y  $\hat{u}_i = \hat{m}_i$ , ahora considere que para un fluido polar el potencial intermolecular está dado como sigue,

$$v(1, 2) = v_0(R) - \frac{\mu^2}{R^3} D(1, 2) \quad (2.41)$$

con

$$D(1, 2) = 3(\hat{m}_1 \cdot \hat{n})(\hat{m}_2 \cdot \hat{n}) - \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 \quad (2.42)$$

donde  $R \equiv |\vec{R}_{12}|$ ,  $\hat{s}$  es un vector unitario en dirección de  $\vec{R}_{12}$ ,  $\hat{m}_i$  es el vector unitario paralelo al momento dipolar de la molécula  $i$ ,  $v_0(R)$  indica la simetría esférica y el término depende del ángulo de interacción dipolo-dipolo ideal.

Se demostró por primera vez por Werthein que las propiedades estáticas de un fluido pueden obtenerse de un desarrollo, de las funciones, en términos de tres funciones bases;  $S(1, 2) = 1$ ,  $\Delta(1, 2) = \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2$  y  $D(1, 2)$ . Por lo tanto el desarrollo par  $h(1, 2)$  de la ecuación de Ornstein-Zernike es de la forma,

$$h(1, 2) = h_S(R) + h_\Delta(R)\Delta(1, 2) + h_D(R)D(1, 2) + \dots \quad (2.43)$$

Puesto que las funciones se pueden desarrollar en términos de esta base, siempre debe ser posible calcular los coeficientes  $h_S(R)$ ,  $h_\Delta(R)$  y  $h_D(R)$  del desarrollo. Estos se obtienen multiplicando la

## Capítulo 2. Aspectos generales de los fluidos polares.

relación anterior por  $S$ ,  $\Delta$  y  $D$  e integrando sucesivamente con respecto a los ángulos, entonces se obtiene:

$$h_S(R) = \langle h(1,2) \rangle_{\bar{\Omega}_1 \bar{\Omega}_2}, \quad (2.44)$$

$$h_\Delta(R) = 3 \langle h(1,2) \Delta(1,2) \rangle_{\bar{\Omega}_1 \bar{\Omega}_2}, \quad (2.45)$$

$$h_D(R) = \frac{3}{2} \langle h(1,2) D(1,2) \rangle_{\bar{\Omega}_1 \bar{\Omega}_2}, \quad (2.46)$$

la ecuación (2.43) es equivalente a la expresión de los armónicos esféricos, ya que las funciones  $\Delta$  y  $D$  son los mismos respectivamente. La función de correlación directa  $c(1,2)$  puede ser tratada similarmente como  $h(1,2)$ , de manera que se puede escribir como

$$c(1,2) = c_S(R) + c_\Delta(R) \Delta(1,2) + c_D(R) D(1,2) + \dots \quad (2.47)$$

Introduciendo ambos desarrollos de las ecuaciones (2.43) y (2.47) en la relación de Ornstein-Zernike molecular (2.20).

Después de tomar las transformadas de Fourier nos encontramos con que

$$\hat{h}(1,2) = \hat{c}(1,2) + \rho \langle \hat{c}(1,3) \hat{h}(3,2) \rangle_{\bar{\Omega}_3}, \quad (2.48)$$

donde por ejemplo

$$\hat{h}(1,2) = \hat{h}_S(k) + \hat{h}_\Delta(k) \Delta(1,2) + \int h_D(R) D(1,2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) d\vec{R}, \quad (2.49)$$

el término  $D$  puede transformarse tomando la dirección de  $\vec{k}$  como el eje  $z$  y hacer la sustitución  $\vec{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ . Después de algunas manipulaciones

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\hat{u}_1 \cdot \hat{s})(u_2 \cdot s) \exp(-ik \cdot R \cos \theta) d\phi d(\cos \theta), \\ & = -4\pi R^2 (3\hat{m}_{1z} \hat{m}_{2z} j_2(kR) - u_1 \cdot u_2 [j_0(kR) + j_2(kR)]), \end{aligned} \quad (2.50)$$

donde  $j_2(x) = 3x^{-3} \sin x - 3x^{-2} \cos x - x^{-1} \sin x$ .

Entonces

$$\int h_D(R) D(1,2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) d\vec{R} = D_k(1,2) \bar{h}_D(k) \quad (2.51)$$

con

$$D_k(1,2) = 3u_{1z} u_{2z} - u_1 \cdot u_2 = \frac{3(u_1 \cdot k)(u_2 \cdot k)}{k^2} - u_1 \cdot u_2 \quad (2.52)$$

y la transformada de Hankel  $\bar{h}_D(k)$  es

## 2.5. Desarrollo de la función de correlación para fluido polar simple.

$$\bar{h}_D(k) = -4\pi \int_0^\infty j_2(kR)h_D(R)R^2 dR. \quad (2.53)$$

La ecuación (2.51) es un caso particular del resultado general de (2.40). La transformada de  $c_D(R)$ ,  $D(1,2)$  se hace de la misma manera. Para resumir el efecto de las integrales angulares en (2.48) se define la convolución angular de dos funciones  $A$  y  $B$  como

$$A * B = B * A = \frac{1}{\Omega} \int A(1,3)B(3,2)d\bar{\Omega}_3 \equiv \langle A(1,3)B(3,2) \rangle_{\bar{\Omega}_3} \quad (2.54)$$

Para las funciones de interés aquí las reglas “multiplicación” que se muestran en la tabla (2.1) son fáciles. Las funciones  $S$ ,  $\Delta$  y  $D$ , forma un conjunto cerrado bajo la operación (2.54) en la convolución de las funciones sólo producen una función en el mismo conjunto (o cero). La importancia práctica de este resultado es el hecho de que si  $h(1,2)$  se supone que es de la forma (2.43), entonces  $c(1,2)$ , está necesariamente dada por (2.47) y viceversa. Todavía se requiere de una relación de cierre para Ornstein Zernike. Sin embargo, si este no genera ningún nuevo armónico, (2.43) y (2.47) forman conjuntamente una aproximación autoconsciente, y la solución se puede hallar analíticamente o numéricamente.

	$S$	$\Delta$	$D_k$
$S$	$S$	0	0
$\Delta$	0	$\Delta/3$	$D_k/3$
$D_k$	0	$D_k/3$	$(D_k + 2\Delta)/3$

Tabla 2.1: Reglas para las evaluaciones de convoluciones angulares de las funciones  $S$ ,  $\Delta$  y  $D_k$

La convergencia lenta de  $h_D(R)$  y  $c_D(R)$  crea dificultades en los cálculos numéricos. Por lo tanto, es conveniente introducir dos funciones auxiliares de corto alcance  $h_D^0(R)$  y  $c_D^0(R)$ . Esto se define en términos de  $h_D(R)$  y  $c_D(R)$  respectivamente, de tal manera que elimine las partes de largo alcance, así

$$h_D^0(R) = h_D(R) - 3 \int_R^\infty \frac{h_D(R')}{R'} dR', \quad (2.55)$$

observe que de manera análoga se define para  $c_D^0(R)$ . vemos en (2.55) que  $h_D^0(R)$  se anula para rango de  $R$  en el que  $h_D(R)$  ha alcanzado su valor asintótico. La inversa de (2.55) es

$$h_D(R) = h_D^0(R) - \frac{3}{R^3} \int_0^R h_D^0(R')R'^2 dR'. \quad (2.56)$$

Se puede comprobar diferenciando (2.56) con respecto a  $R$  y luego integrando de  $R$  a  $R = \infty$  (donde tanto  $h_D(R)$  y  $h_D^0(R)$  son ceros), lo que nos lleva de nuevo a (2.55). La ecuación (2.56) muestra que  $h_D(R)$  se comporta asintóticamente como,

$$\lim_{R \rightarrow \infty} h_D(R) = -\frac{3}{4\pi R^3} \lim_{k \rightarrow 0} \hat{h}_D^0(k). \quad (2.57)$$

Las funciones de corto alcance  $h_D^0(R)$  y  $c_D^0(R)$  tienen un papel importante en la solución de la aproximación media de esferas duras dipolares. Ya se ha mostrado antes el uso de la aproximación en (2.43), es matemáticamente más simple. Sin embargo las proyecciones  $h_S(R)$ ,  $h_\Delta(R)$  y  $h_D(R)$  contienen entre ellas toda la información necesaria para calcular las propiedades dieléctricas termodinámicas y estática del fluido. Las aproximaciones termodinámicas se derivan fácilmente, si  $v_0(R)$  en (2.41) es el potencial de una esfera dura, la energía interna de el exceso se determina únicamente por la interacción dipolo-dipolo y entonces (2.25) se transforma en,

$$\begin{aligned} \frac{U^{ex}}{N} &= -2\pi\rho \int_0^\infty \frac{\mu^2}{R_{12}} \langle D(1,2)g(1,2) \rangle_{\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2} dR_{12} \\ &= -\frac{4\pi\mu^2\rho}{3} \int_0^\infty \frac{h_D(R)}{R} dR \end{aligned} \quad (2.58)$$

donde hemos utilizado la definición (2.46) y el hecho de que  $D(1,2)$  es cero. Si  $v_0(R)$  es el potencial de Lennard-Jones habrá una contribución  $U^{ex}$  que puede ser expresada como una integral sobre  $h_S(R)$ . Del mismo modo (2.27) se puede utilizar para relacionar la ecuación de estado para las proyecciones  $h_S(R)$  y  $h_D(R)$ . Las propiedades termodinámicas son dependiente de  $h_\Delta(R)$ .

La estructura en  $h_\Delta(R)$  y  $h_D(R)$  desaparecen a medida que el momento dipolar se reduce, pero  $h_S(R)$  es mucho menos inestable en el sistema al valor de  $\varepsilon$  y tiene un fuerte parecido a la función de correlación de un par fluido de esferas duras no polares. La estructura se ve en las proyecciones  $\Delta$  y  $D$  también es reducido por la adición de un momento cuadripolar.

## 2.6. Teoría de funcionales de la densidad

En años recientes se ha tenido un enorme crecimiento en el uso de los métodos de los funcionales de la densidad

aplicados a fluidos inhomogéneos clásicos. Estos sistemas se caracterizan por tener variación espacial respecto a la densidad promedio  $\rho(\vec{r})$  de un cuerpo. Los métodos de funcionales de la densidad están basados en la idea de que la energía libre del fluido inhomogéneo puede ser expresado como un funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Conociendo este funcional se pueden derivar todas las propiedades relevantes del sistema. La teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía es minimizado con respecto a la densidad. Las primeras contribuciones fueron desarrolladas por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, quienes calcularon la energía de un átomo representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de

la densidad [4, 26, 27].

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn [28], quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Lu Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad. Estos desarrollos se resumen en dos teoremas de Hohenberg-Kohn.

**Teorema 2.6.1** *El potencial externo  $v(\vec{r})$ , es un funcional único de la densidad  $\rho(\vec{r})$ , debido a que este potencial fija el Hamiltoniano, entonces la energía del estado base es un funcional único de la densidad  $\rho(\vec{r})$ .*

**Teorema 2.6.2** *Para una densidad de prueba  $\rho'(\vec{r})$  tal que  $\rho'(\vec{r}) \geq 0$ ,  $\int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} = N$  y que esté asociada con un potencial externo, se cumple:*

$$E(\rho) \leq E_v[\rho'(\vec{r})], \quad (2.59)$$

$$\langle \tilde{\Psi}' | \hat{H} | \tilde{\Psi}' \rangle = \langle \tilde{\Psi}' | T + V_{ee} | \tilde{\Psi}' \rangle + \langle \tilde{\Psi}' | V_{ne} | \tilde{\Psi}' \rangle = F[\rho'] + \int \rho'(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} = E[\rho'] \geq E[\rho] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.60)$$

Uno de los resultados clave de DFT es que el funcional de la energía libre intrínseca de Helmholtz  $F[\rho]$ , es único para una energía potencial intermolecular dada  $u(|\vec{r}|)$ . Esta parte de la energía libre, la cual no está relacionada directamente con el potencial externo  $V(\vec{r})$  causante de la inhomogeneidad, tiene la misma dependencia sobre  $\rho(\vec{r})$  para todo  $V(\vec{r})$ . El desafío de esta teoría consiste en hallar el funcional  $F[\rho]$  apropiado para un amplio espectro de diferentes aplicaciones, es decir, una especie de funcional universal.

El establecimiento de la teoría de funcionales de la densidad llevó a la conclusión que el funcional de densidad de energía libre del gran potencial se puede expresar como

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] - \int d\vec{r} u(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.61)$$

donde  $F[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de energía libre intrínseca de Helmholtz,  $u(\vec{r}) = \mu - V(\vec{r})$ , con  $\mu$  el potencial químico,  $V_{ext}$  el potencial externo. El funcional  $F[\rho(\vec{r})]$ , no se conoce, depende de las cualidades del sistema y generalmente se introduce una aproximación. A parte también se puede obtener un jerarquía de funciones de correlación, por derivar el gran potencial respecto al potencial  $u(\vec{r})$  de la forma

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{(2)}(\vec{r}) = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle = - \frac{\delta \Omega}{\delta u(\vec{r})} \quad (2.62)$$

## Capítulo 2. Aspectos generales de los fluidos polares.

Una segunda jerarquía de funciones de correlación puede ser derivada del funcional de energía libre de Helmholtz. Sin embargo, esto podría no ser relevante para el objetivo de este trabajo.

En el equilibrio  $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ , el gran potencial se obtiene al evaluar  $\Omega[\rho_0(\vec{r})] = \Omega_0$ . La diferenciación de la ecuación (2.61), respecto a  $\rho(\vec{r})$ , conduce a la ecuación,

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \Big|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \Big|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} - \mu - V_{ext}(\vec{r}) = 0. \quad (2.63)$$

Donde el lado derecho se anula por la condición de mínimo sobre la energía. De manera que  $\Omega$  es estacionario respecto a la variación de  $\rho(\vec{r})$  alrededor de la densidad de equilibrio. Esta, la cual proporciona la ecuación de movimiento cuya solución da el valor de  $\rho_0(r)$ .

Si  $V_N$  es la suma de los potenciales pares, es posible derivar una expresión exacta para la energía libre intrínseca de Helmholtz, en términos de la densidad par. La gran función de partición se escribe como

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \left( \prod_{i<j}^N e(i,j) \right) \left( \prod_{i=1}^N z^*(i) \right) d1 \cdots dN \quad (2.64)$$

donde  $e(i,j) = \exp[-\beta v(i,j)]$ .

Entonces la derivada funcional de  $\Omega$ , respecto a  $v$ , manteniendo  $T$  y  $\rho$  constante, es

$$\frac{\delta\Omega}{\delta v(1,2)} = \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \ln e(1,2)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{N(N-1)}{2N!} \int \cdots \int \left( \prod_{i<j}^N e(i,j) \right) \left( \prod_{i=1}^N z^*(i) \right) d3 \cdots dN \quad (2.65)$$

donde  $N(N-1)/2N!$ , es el número equivalente de términos resultando de la derivación del funcional. Comparando con la definición de  $\rho^{(n)}$ , se encuentra que

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \frac{\delta\Omega}{\delta v(\vec{r}, \vec{r}')} = 2 \frac{\delta F(\rho^{(1)})}{\delta v(\vec{r}, \vec{r}')} \quad (2.66)$$

Ahora se puede suponer que el potencial par  $v$ , se puede desarrollar como una suma de un término de referencia  $\omega_0(\vec{r}, \vec{r}')$  mas una perturbación  $\Omega(\vec{r}, \vec{r}')$ , definiendo una familia de potenciales intermedios

$$v_\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = \omega_0(\vec{r}, \vec{r}') + \lambda\Omega(\vec{r}, \vec{r}') \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (2.67)$$

Se encuentra que el funcional de energía libre del sistema completo, esta relacionado con el estado de referencia mediante

$$\begin{aligned} F[\rho^{(1)}] &= F_0[\rho^{(1)}] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \int \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) \omega(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= F_0[\rho^{(1)}] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \int \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') \omega(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' + F_{corr}[\rho^{(1)}] \end{aligned} \quad (2.68)$$

## 2.7. Funciones termodinámicas vía integración del funcional.

donde  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' : \lambda)$ , es la densidad par del sistema con potencial  $v_\lambda$ , con

$$F_{corr}[\rho^{(1)}] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \int \rho^{(1)}(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}') h^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' : \lambda) \omega(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.69)$$

es la contribución de la correlación inducido por la perturbación.

## 2.7. Funciones termodinámicas vía integración del funcional.

Sin embargo, existen varias rutas para el cálculo de la energía libre intrínseca de un fluido inhomogéneo, alternativo al caso anterior [3, 4]. Consideremos un fluido, con densidad  $\rho_0(r)$  en el estado de referencia y con densidad  $\rho(r)$  en su estado final, a temperatura  $T$ . Supongamos que estas densidades pueden estar ligadas por una trayectoria lineal en el espacio de las funciones de densidad, las cuales se caracterizan por un único parámetro de acoplamiento  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &\equiv \rho(\vec{r}; \alpha) = \rho_0(\vec{r}) + \alpha(\rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})) \\ &\equiv \rho_0(\vec{r}) + \alpha \Delta \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.70)$$

con parámetro  $0 \leq \alpha \leq 1$ . La función de correlación de primer orden en términos de la energía libre de Helmholtz, es dada por,

$$c^{(1)}(\vec{r}) = - \frac{\delta(\beta F[\rho])}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\beta F[\rho] - \beta F_{id}[\rho])}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.71)$$

integrando la relación anterior, se tiene,

$$\beta F_{ex}[\rho] = \beta F_{ex}[\rho_0] - \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r} \Delta \rho(\vec{r}) c^{(1)}([\rho_\alpha]; \vec{r}) \quad (2.72)$$

se observa una dependencia explicita  $c^{(1)}$ . Una segunda integración conduce al resultado

$$c^{(1)}([\rho_\alpha]; \vec{r}_1) = c^{(1)}([\rho_0]; \vec{r}_1) + \int_0^\alpha d\alpha' \int d\vec{r}_2 \Delta \rho(\vec{r}_2) c^{(2)}([\rho_{\alpha'}]; \vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.73)$$

Para un fluido uniforme, con  $\rho_0 \equiv 0$ , se tiene el resultado

$$c^{(1)}(\rho) = \int_0^\rho d\rho' \int d\vec{r}_2 c^{(2)}(\rho'; \vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.74)$$

Usando la relación anterior;

$$\frac{\partial c^{(1)}(\rho)}{\partial \rho} = \int d\vec{r} c^{(2)}(\rho; \vec{r}), \quad (2.75)$$

También se usando el resultado

$$\mu(\rho) = \mu_{id}(\rho) - \beta^{-1}c^{(1)}(\rho) \quad (2.76)$$

com  $\mu_{id}(\rho) = df_{id}/d\rho$ , donde  $\mu_{id}$  es el potencial químico del gas ideal obtenido de la energía libre del sistema ideal.

Usando las relaciones previas, se tiene Se tiene la regla de compresibilidad

$$\beta\rho \left( \frac{\partial\mu}{\partial\rho} \right)_T = 1 - \rho \int d\vec{r}c^{(2)}(\rho; \vec{r}) \quad (2.77)$$

donde  $c^{(2)}(\rho; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv c^{(2)}(\rho; |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$  es la función de correlación de un fluido denso. De las ecuaciones (2.72) y (2.73) se obtiene el resultado

$$\begin{aligned} \beta F_{ex}[\rho] = \beta F_{ex}[\rho_0] - \int d\vec{r} \Delta\rho(\vec{r}) c^{(1)}([\rho_0]; \vec{r}) - \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r}_1 \Delta\rho(\vec{r}_1) \int_0^\alpha d\alpha' \int d\vec{r}_2 \Delta\rho(\vec{r}_2) c^{(2)}([\rho_{\alpha'}]; \vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned} \quad (2.78)$$

Usando la identidad,

$$\int_0^1 d\alpha \int_0^\alpha d\alpha' q(\alpha') = \int_0^1 d\alpha (1 - \alpha) q(\alpha) \quad (2.79)$$

la cual es válida para cualquier función  $q(\alpha)$ , de (2.78), se simplifica a,

$$\begin{aligned} \beta F_{ex}[\rho] = \beta F_{ex}[\rho_0] - \int d\vec{r} \Delta\rho(\vec{r}) c^{(1)}([\rho_0]; \vec{r}) \\ + \int_0^1 d\alpha (\alpha - 1) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) c^{(2)}([\rho_\alpha]; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.80)$$

Como se destaca por Saam y Ebner [29, 30] este resultado debe ser independiente de la elección de la trayectoria de la integración de la ecuación. Debe tenerse en cuenta siempre  $F_{ex}[\rho]$  es un funcional único de  $\rho(r)$ .

## 2.8. Perturbación de un fluido de esferas duras de referencia; aproximación de Van Der Waals.

Ahora se considera una aproximación del funcional de la energía libre obtenidos a partir de la ecuación (2.68), la expresión exacta de la energía libre intrínseca para un fluido con un potencial de interacción par  $v(r)$ . En la teoría de perturbación para un líquido uniforme, la densidad par  $\rho^{(2)}(v_\alpha; \vec{r}, \vec{r}')$  es reemplazado por  $\rho^{(2)}g_r(\rho; r)$ , la función de correlación por par para un fluido de referencia uniforme ( $\alpha = 0$ ), con potencial  $v_r(r)$  correspondiente a la parte repulsiva del potencial [3]. Esto es equivalente a suponer que las correlaciones por par se determinan

## 2.8. Perturbación de un fluido de esferas duras de referencia; aproximación de Van Der Waals.

principalmente por los efectos de volumen excluido resultante de las fuerzas de repulsión. La elaboración de una teoría de perturbación para un líquido uniforme denso, con interacción de Lennard-Jones es conocida por ser exacta y la aproximación resultante para la energía libre intrínseca de Helmholtz es muy precisa. La construcción de una teoría de perturbación similar para un fluido inhomogéneo es menos trivial, puesto que se ignora la naturaleza de la correlación por par para dichos fluidos. Sin embargo, en algunos casos se puede establecer una aproximación en la que se desprecia la correlación y aún así el funcional describe muchos aspectos relevantes de la región de coexistencia, esta es aproximada como,

$$\rho^{(2)}(\phi_\alpha; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2), \quad (2.81)$$

esta aproximación conduce a lo que comúnmente se conoce como una teoría de Van der Waals para los fluidos inhomogéneos. Usando la ec. (2.68), el funcional de la energía libre se reduce a;

$$F[\rho] = F_r[\rho] + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)v_p(1, 2) \quad (2.82)$$

Usando la aproximación de densidad local (LDA). Entonces la ecuación anterior se convierte en,

$$F[\rho] = \int dr f_{hs}(\rho(\vec{r})) + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)v_{att}(r_{12}) \quad (2.83)$$

$v_p$  es tomada como la parte atractiva ( $v_{att}$ ) potencial por par  $v$ , pero hay una ambigüedad en la definición de  $v_{att}$  dentro de la región del núcleo, lo que refleja la ausencia de la correlación en la densidad por ec. (2.81).

Minimizando el funcional que resulta de esta aproximación (2.83), se obtiene,

$$\mu = V(r_1) + \mu_{hs}(\rho(\vec{r}_1)) + \int dr_2 \rho(\vec{r}_2)\phi_{att}(r_{12}) \quad (2.84)$$

Se pueden mencionar las ventajas del resultado (2.83) sobre otras aproximaciones [31].

1. No es necesario parametrizar el perfil; <sup>26</sup> en la mayoría de los casos la ecuación integral (2.84), se resuelve fácilmente por el método de Picard iteración. Cuando la convergencia es lenta, como es el caso de las películas gruesas de mojado, el gran potencial como función del espesor de la película impuesta se puede calcular [32], que es particularmente útil para la investigación de las transiciones de fase.
2. La teoría aproximada es versátil y se puede extender sin problemas a mezclas [33, 34, 35].
3. La separación de la energía libre en contribuciones de esfera dura y parte atractiva evita las dificultades asociadas con la especificación de  $f(\rho)$  y  $c(\rho; r)$  en la región de dos fases.
4. El tratamiento de las fuerzas de atracción de manera no local evita la deficiencia de la aproximación del gradiente cuadrado en no tomar en cuenta adecuadamente el decaimiento algebraico de  $\phi(r)$ . Dentro de una aproximación de campo medio, la teoría de van der Waals captura la información de las fuerzas de largo alcance de manera correcta.

## Capítulo 2. Aspectos generales de los fluidos polares.

---

Las desventajas importantes de la simplificación del funcional o el resultado dado por (2.83) son los siguientes:

1. La forma de  $c^{(2)}$  es tal que la teoría forzosamente es de campo medio. Esto tiene consecuencias negativas para describir las transiciones de fase en las interfaces.
2. Las correlaciones de corto alcance están ausentes, por lo que la teoría no puede describir perfiles de densidad oscilatorios, no proporciona valores correctos de la densidad en una frontera aguda, como en una pared dura; no se satisfacen las reglas de suma relevantes.

2.8. Perturbación de un fluido de esferas duras de referencia; aproximación de Van Der Waals.

---

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 3

# Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

En nuestro análisis consideramos que el fluido esta formado por esferas duras, rígidas con un momento dipolar  $\mu$ , en el centro de ellas. Las partículas del sistema interaccionan a través de un potencial que es la suma de esferas duras y una parte dipolar. En esta teoría se considera que la energía libre es conocida.

La descripción del sistema desde un punto de vista de la mecánica de medio continuo, para un sistema en el cual las partes del sistema se encuentran en movimiento ha sido estudiado desde hace tiempo [40]. Basados en un análisis de conservación del momento lineal, angular y momentos se ha establecido las ecuaciones que debe satisfacer, estas son:

$$\sigma_{lk,l} + \rho b_k - \rho \nu_k = 0, \quad (3.1)$$

También

$$m_{lk,l} + e_{kmn} \sigma_{mn} + \rho l_k - \rho \beta_k = 0 \quad (3.2)$$

donde

$$m_{lk} n_l da = e_{abk} \int_{da} \sigma'_{lb} \xi_a r'_l da', \quad (3.3)$$

donde  $\sigma_{lk}$  es el tensor de esfuerzo de Cauchy asimétrico sobre un cuerpo  $B$ ,  $\rho$  es la densidad de masa,  $b_k$  es una fuerza por unidad de masa,  $\nu_k$  es el vector de velocidad espacial,  $m_{lk}$  es el esfuerzo par asimétrico,  $e_{kmn}$  es el operador de permutación,  $l_k$  es el cuerpo acoplado por unidad de masa,  $\rho$  es la densidad de masa,  $\beta_k$  es el spín intrínseco por unidad de masa,  $\sigma'_{lb}$  es el tensor de esfuerzo de Cauchy simétrica en el volumen de los micro elementos de  $dv'$  y  $\rho'$  es la derivada de la densidad de masa sobre  $dv'$ .

Estas relaciones se pueden derivar del análisis de una pequeña sección.

Sin embargo, estas son relaciones generales que al igual que la termodinámica no nos indica como derivar alguna expresión explicita de estas cantidades. Desde luego que las herramientas de la mecánica estadística nos permite realizar este análisis de primeros principios mediante algún modelo microscópico apropiado, como se mostrará mas adelante.

Cuando el sistema se encuentra en estado de equilibrio  $v_k = 0$ , la primera de las ecuaciones conduce al resultado conocido de un sistema en estado estacionario como veremos más adelante. Esta misma predicción es obtenida mediante la teoría de funcionales de la densidad, el cálculo de la expresión microscópica para algún modelo particular, es una de las tareas más importantes de este trabajo.

Para un sistema en el cual se incorpora el grado de libertad de orientación de las moléculas del sistema, de acuerdo con la teoría de funcionales de la densidad[13, 18], el gran potencial del sistema se puede escribir como

$$\Omega[\rho(\vec{r}, \omega)] = F[\rho(\vec{r}, \omega)] - \int d\vec{r} \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) [\mu - V_{ext}(\vec{r}, \omega)]. \quad (3.4)$$

donde  $\rho(\vec{r}, \omega)$  es la densidad del fluido en el punto  $\vec{r} = (x, y, z)$ , con orientación  $(\theta, \phi)$ , respecto al sistema de coordenadas fijos del sistema. Para un fluido uniforme  $\rho(\vec{r}, \omega) = \rho_b/4\pi$ , donde  $\rho_b$  es la densidad de bulto del fluido dipolar.  $F[\rho(\vec{r}, \omega)]$  es la energía libre intrínseca de Helmholtz,  $\mu$  es el potencial químico,  $V_{ext}$  es el potencial externo.

El gran potencial describe distintos estados del sistema, tanto estados de equilibrio como estados metastables. Para obtener el valor de equilibrio, esta cantidad se debe minimizar, para derivar la ecuación que proporciona el valor de la densidad  $\rho_0$  de equilibrio. Sin embargo, esta ecuación como tal no tiene solución analítica dentro del contexto de los fluidos inhomogéneos, se pueden hacer algunas aproximaciones numéricas por iteración. Sin embargo, para cada aproximación del funcional de densidad debe cambiar el algoritmo. Ante esta situación resulta mas conveniente buscar una ruta alterna que nos permita describir el sistema. El resultado de minimizar conduce,

$$\frac{\delta F[\rho(\vec{r}, \omega)]}{\rho(\vec{r}, \omega)} - (\mu - V_{ext}(\vec{r}, \omega)) = 0. \quad (3.5)$$

Esta es la ecuación fundamental del fluido inhomogéneo que contiene toda la información del sistema. Sin embargo, esta relación se puede manipular para establecer una ecuación de balance de fuerza. Puesto que el sistema se encuentra en equilibrio se deben satisfacer las condiciones de equilibrio termodinámico, es decir que el sistema se encuentre en equilibrio térmico, químico y mecánico. El primero de ellos equivale a decir que su temperatura sea la misma en todo el sistema. La segunda que el potencial químico de ambas fases sea el mismo. Por otro lado para un sistema homogéneo el equilibrio mecánico equivale a decir, que la presión es la misma en todo el sistema. Sin embargo, para un fluido inhomogéneo la presión es un tensor y se debe probar que se satisface una ecuación de conservación. El hecho de que se incorporen los grados de libertad en la descripción del sistema no cambia las condiciones de equilibrio, el efecto de este grado de libertad es capturado en la ecuación de conservación y se manifiesta en las propiedades del sistema. La formulación teórica procede de igual manera que para el sistema sin orientación. Sin embargo, todas las cantidades deben estar promediadas sobre las orientaciones.

La ecuación de balance de fuerza se puede derivar fácilmente multiplicando la ecuación (3.5) por  $\nabla \rho(\vec{r}, \vec{\omega})$ , resultando la relación

$$\nabla \rho(\vec{r}, \vec{\omega}) \frac{\delta F[\rho(\vec{r}, \vec{\omega}), T]}{\delta \rho(\vec{r}, \vec{\omega})} - \mu \nabla \rho(\vec{r}, \vec{\omega}) + \nabla \cdot (\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) V_{ext}(\vec{r}, \vec{\omega})) = -\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) \nabla \rho(\vec{r}, \vec{\omega}). \quad (3.6)$$

### Capítulo 3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

10 Se observa que la estructura de esta ecuación es de la forma predicha por una de las relaciones previas del medio continuo, cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

$$\nabla \cdot \sigma(\vec{r}) = -\vec{f}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Es importante tener en cuenta que  $\sigma$  es la fuerza externa neta actuando sobre una superficie (dirección arbitraria, no necesariamente normal). Sin embargo, esta cantidad cambia en cada superficie de un cuerpo en el sistema inhomogéneo, debido a que la densidad del sistema es una función de la posición, (véase la siguiente figura ).

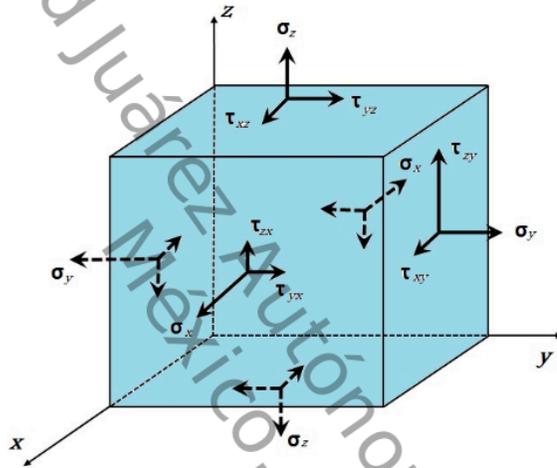


Figura 3.1: Esfuerzos externos que actúan sobre una muestra en forma de cubo.

22 Considere un volumen infinitesimal en la forma de un cubo de lados  $dx, dy, dz$  como se muestra en la figura (3.1). Las fuerzas de superficies que actúan sobre cada una de las seis caras se pueden descomponer en las tres direcciones  $x, y, z$ . Estas fuerzas se pueden dividir entre el área correspondiente, obteniendo de esta manera los esfuerzos que actúan en cada área. Estos esfuerzos se muestran en la figura (3.1), para seis caras.

En este caso la fuerza externa debe estar promediada sobre todas las orientaciones, de tal manera que su única dependencia funcional es a través de la posición. Sin embargo, como esta relación es una igualdad, se observa que el tensor de esfuerzos debe ser tal que su expresión sea independiente de la orientación. Esto implica que los grados de libertad deben estar integrados. De acuerdo con esta relación ec. (3.7) el tensor de esfuerzos  $\sigma_{ij}$  juega un papel sumamente muy importante para la determinación de las propiedades estructurales del sistema. Esto se debe a que esta cantidad física captura toda la información cuando el sistema cambia de una estructura a otra, por ejemplo el sistema pasa de un estado de polarización uniforme a un

estado de polarización dependiente de la posición. El tensor de esfuerzos también sufre cambios drásticos cuando el sistema pasa de una región homogénea a una inhomogénea, de allí su relevancia en el cálculo de las propiedades físicas. Aunque esta cantidad no es única debido a que existe una libertad de norma, esto de ninguna manera altera el cálculo de las propiedades físicas del sistema. El origen de esta ambigüedad tiene una explicación física y matemáticas. Desde el punto de vista de la física, no es posible garantizar con precisión que el número de moléculas que se localizan sobre la superficie se orienten en la misma dirección, es decir no hay manera de garantizar que todas golpean la superficie en la misma dirección. Desde el punto de vista matemático, existe una libertad de norma en el cálculo de esta cantidad, esto implica que no se espera que las expresiones del tensor de esfuerzos derivadas de [54] en distintos puntos de vista coincida [19, 41, 42, 43]. De allí la relevancia de esta cantidad en la determinación de las propiedades físicas del sistema. La clave para relacionar esta cantidad con el cálculo de las propiedades físicas del sistema se encuentra en la teoría del medio continuo. Para describir el sistema suponemos que la región interfacial se comporta como un medio continuo elástico bidimensional. De acuerdo con la teoría de la elasticidad, para un sólido elástico con tensor de esfuerzos  $\sigma_{ij}$  donde  $i, j = 1, 2, 3$  y cuyo tensor de deformación se denota por  $u_{ij}$ . El trabajo realizado por el sistema en una variación infinitesimal de la deformación se puede escribir como [49]

$$dU = - \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} du_{ij} \quad (3.8)$$

En este caso los elementos de la deformación juegan el papel del parámetro extensivo del sistema, de tal suerte que la energía interna del sistema se puede expresar como  $U(S, u_{ij}, N)$ , es decir que depende de las seis componentes del tensor de deformación, ya que se trata de un tensor simétrico. Se podría pensar que las componentes del tensor de esfuerzos son los parámetros intensivos y que estos deben tener valores constantes. Sin embargo, excepto en el sistema homogéneo, estas cantidades no son necesariamente constantes. En la región interfacial, estas cantidades tienen expresiones que dependen de gradientes. Utilizamos este resultado para probar que la descripción del sistema desde el punto de vista de DFT es consistente con este resultado general.

Para realizar una descripción más minuciosa de las propiedades del sistema, suponemos que este objeto se puede separar en dos contribuciones una que contiene información exclusiva de las regiones de las fases homogéneas del fluido  $\sigma_0$  y otra que captura la información exclusiva de la región interfacial  $\sigma_{inh}$ . Esta separación no contiene información detallada de la distribución microscópica de los dipolos en la frontera de la interfase. Esta separación puede ser justificada desde el punto de vista macroscópico, sugerido por las dos regiones existentes en el sistema. Pero también se puede justificar debido a la identificación de dos regiones claramente distintas local y no-local.

$$\sigma(\vec{r}, \omega) = \sigma_0(\vec{r}, \omega) + \sigma_{inh}(\vec{r}, \omega) \quad (3.9)$$

La primera contribución se puede escribir sin dificultad debido a que toda la información es conocida, tiene la forma

### Capítulo 3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

$$\sigma_0 = f_0(\vec{r}, \omega) - (\mu - V_{ext}(\vec{r}, \omega)\mathbf{I}) \quad (3.10)$$

donde  $f_0(\vec{r}, \omega)$  se refiere a la energía libre de referencia del sistema, el cual por supuesto que depende de la orientación. Para la parte inhomogénea no existe una expresión independiente del tensor de presiones, es necesario conocer la aproximación de la energía libre para obtenerla [6, 9]. El proceso de construcción de esta cantidad puede seguir distintas rutas e incluso obtener, expresiones diferentes. Sin embargo, las propiedades físicas deben ser independientes de las expresiones. Considerando que la energía libre es una cantidad extensiva del sistema, esperamos que la energía total del sistema se pueda expresar como una suma de dos contribuciones, una debida a las fases homogéneas del bulto y otra debida a la región interfacial. El hecho de que dependan de la orientación, esta promediado en las cantidades que intervienen con anterioridad ya sea en las componentes de la energía libre o bien en el funcional de energía libre de Helmholtz. Sin embargo, de argumentos termodinámicos generales también se espera que la energía libre del sistema sea una suma de dos contribuciones. Para la región homogénea el tensor de presión se reduce al producto de un escalar  $p$  por el tensor identidad  $\mathbf{I}$ ,  $\sigma_0 = -p\mathbf{I}$ . El gran potencial de las regiones homogéneas es dado por,  $\Omega(T, V, \mu)$ , es una función de la temperatura, en volumen y potencial químico

$$\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V, \quad (3.11)$$

donde  $p(T, \mu)$  es la presión termodinámica. Cuando un sistema se encuentra en estado de coexistencia líquido-vapor separado por una interfaz curvada arbitraria, el gran potencial se puede proponer en la forma.

$$\Omega(T, V, \mu) = \Omega_{ho} + \Omega_{in}$$

donde  $\Omega_{ho}$  y  $\Omega_{in}$  indican las respectivas contribuciones homogéneas e inhomogéneas.

Planteando describir el comportamiento de una región interfacial arbitrariamente curvada siguiendo las mismas líneas que para el sistema de moléculas esféricamente simétricas [6, 19]. Elegimos un sistema de coordenadas semi-ortogonal, en el cual cada punto de la región interfacial se localiza con un vector desde el origen del laboratorio  $\vec{r}$ ,  $\omega$  y consta de una terna de vectores unitarios ( $\hat{n}(\vec{r})$ ,  $\hat{t}_1$ ,  $\hat{t}_2$ ), donde  $\hat{n}(\vec{r})$  es el vector normal a la superficie en ese punto, mientras que  $\hat{t}_i$ , con  $i = 1, 2$  son dos vectores tangentes a la superficie en el mismo punto [21, 37]. Estos vectores satisfacen la condición  $\hat{n} \cdot \hat{t}_i = 0$ , mientras que  $\hat{t}_1 \cdot \hat{t}_2 \neq 0$ , la normal a la superficie  $\hat{n}(\vec{r}, \omega) = \nabla\rho(\vec{r}, \omega)/|\nabla\rho(\vec{r}, \omega)|$ . de acuerdo con esto la normal esta definida de la región interfacial hacia la región homogénea, ya que solo allí se puede definir esta cantidad. Es importante mencionar que la existencia de los momentos dipolares intrínsecos de ninguna manera altera el hecho de poder definir esta terna de vectores en cada punto de la superficie, es decir que la normal a la superficie es independiente de la orientación. Esta definición funciona en ambos casos, para el sistema simple y polar.

Habiendo definido el tipo de superficie interfacial que se considera, sobre la cual se analiza el tensor de esfuerzos. Podemos separar cada una de las contribuciones de esta cantidad en sus componentes normales  $\sigma^N$ , tangenciales  $\sigma^T$  y normal-tangencial  $\sigma^{NT}$ . Por lo tanto las componentes en términos de la terna de vectores definidos previamente [6, 37],

$$\sigma_{ij} = \hat{n}_i \hat{n}_j \sigma^N + (\hat{n}_i \hat{t}_j^\alpha + \hat{n}_j \hat{t}_i^\alpha) \sigma_\alpha^{TN} + \hat{t}_i^\mu \hat{t}_j^\nu \sigma_{\mu\nu}^T \quad (3.12)$$

donde resulta claro que el factor  $\sigma^N$  es un escalar, el factor del segundo término  $\sigma_\alpha^{TN}$  es un vector y el factor del tercer término  $\sigma_{\mu\nu}^T$  es un tensor de segundo rango. En el lenguaje tensorial estas cantidades, son tensores que van desde el rango cero hasta el segundo orden. En la relación anterior se ha usado las letras en latín para indicar coordenadas tridimensionales, letras griegas para indicar coordendas sobre la superficie. De las relaciones construidas previamente se pueden obtener expresiones generales explicitas de algunas de estas componentes, para una aproximación de la energía libre, como veremos mas adelante.

Para calcular la energía libre del sistema, consideramos que la relación termodinámica fundamental en este caso es dada por la contracción del tensor de esfuerzos con el tensor de deformación, en acuerdo con la ec. (3.8), pues este último es la variable conjugada del tensor de esfuerzos [49]. Esto es dado por  $\sigma_{ij} du_{ij}$ . Si  $d\vec{r}$  mide el desplazamiento, este diferencial se puede colocar como,

$$\sigma_{ij} d\mathbf{u}_{ij} = \sigma_0^{ij} d\mathbf{u}_{ij} + \sigma_{inh}^{ij} d\mathbf{u}_{ij} = \omega(\vec{r}, [\rho_0]) d\vec{r} + \sigma_{inh}^{ij} d\mathbf{u}_{ij}. \quad (3.13)$$

Por otro lado, debemos considerar que  $d\vec{r} = \delta_{ij} \mathbf{u}_{ij}$ , con lo cual se identifica la siguiente relación sencilla

$$\sigma^N d\vec{r} = \omega(\vec{r}, [\rho_0]) d\vec{r} + \sigma_{inh} d\vec{r}. \quad (3.14)$$

La cual proporciona una relación básica para calcular la energía libre del sistema en términos de las componentes normales del tensor de esfuerzos. Se puede notar que esta relación en esencia es la misma que se predice para el sistema con interacción simétrica. Sin embargo, existen diferencias físicas muy importantes entre ambos sistemas. En el sistema polar la densidad de equilibrio depende de la distribución de orientación, la cual debe ser determinada previamente. Para este sistema se debe tomar en cuenta el hecho de que los momentos dipolares intrínsecos están cambiando de orientación constantemente, se debe realizar un promedio sobre todas las orientaciones. Esta información entra en el sistema a través del funcional de energía libre, pero las variables de orientación están integradas de tal manera que las componentes del tensor de esfuerzos son independientes de esta información, solo contiene los efectos. La expresión final que resulta para el gran potencial es

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} [\omega(\vec{r}, [\rho_0]) - \sigma_{inh}(\vec{r}, \omega[\rho_0])]. \quad (3.15)$$

De la relación ec. (3.15), se observa que equivale a escribir la energía del sistema en dos contribuciones, una que captura la información de la parte homogénea y otra que contiene la descripción de la región inhomogénea. En ambos casos se obtiene la información del hecho de que el sistema contiene los grados de libertad de orientación,

### Capítulo 3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

$$\Omega[\rho_o(\vec{r}, \vec{\omega})] = \Omega_o[\rho_o(\vec{r}, \vec{\omega})] + \Omega_{inh}[\rho_o(\vec{r}, \vec{\omega})]. \quad (3.16)$$

Se espera que esta relación capture la información de manera detallada, y sea capaz de predecir las propiedades del sistema de manera apropiada. Para poder obtener la expresión microscópica correspondiente del gran potencial, debemos introducir una aproximación de la energía libre intrínseca de Helmholtz. En este nivel el propósito es obtener una expresión microscópica del tensor de esfuerzos, específicamente de la componente normal. Esto es parte de lo que se realiza a continuación.

De igual manera como se generalizan los los conceptos de la física estadística de equilibrio para describir sistemas moleculares o fluidos polares [1]. Se pueden generalizar otras cantidades que aún quedan pendientes, como es la expresión del tensor de esfuerzos del sistema inhomogéneo. Sin embargo, para propósitos prácticos debemos conocer una forma explícita del tensor de esfuerzos o de las componentes del mismo. Existen dos rutas para obtener esta cantidad, la mas sencilla consiste en introducir una aproximación particular de la energía libre de Helmholtz y a partir de allí derivar el tensor de esfuerzos correspondiente. Una ruta mas general puede ser desarrollada mediante la formulación Lagrangiana y Hamiltoniana del campo no-local. De la cual se deriva directamente la ecuación de conservación y por lo tanto la expresión del tensor de esfuerzos. La ventaja de usar esta formulación es que el resultado es completamente general, para cualquier aproximación de la energía libre que se considere. También hemos notado hasta ahora que el formalismo seguido para el sistema con grados de libertad de orientación, sigue una estructura similar a la del sistema sin orientación. Podemos conjeturar sin pérdida de generalidad que la estructura del tensor de esfuerzos es la misma que la del sistema sin orientación, que solo debemos hacer las extensiones  $\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}, \omega)$ ,  $f[\rho(\vec{r})] \rightarrow f[\rho(\vec{r}, \omega)]$ ,  $\int d\vec{r} \rightarrow \int d\vec{r} \int d\vec{\omega}$ , para el perfil de densidad, la energía libre y el integrando. Aunque sabemos que existe una diferencia física esencial, ya que el potencial de interacción en este caso contiene una contribución que en el sistema simple esta ausente. Esta información esta contenida en la densidad de energía libre que se utiliza en este caso. Esperamos que los resultados para las expresiones explícitas de las propiedades físicas tengan contribuciones adicionales.

La expresión correspondiente del tensor de esfuerzos es dado por

$$\begin{aligned} \sigma_{inh}^{2\beta}(\vec{r}) = & - \int d\vec{r}' \int d\vec{\omega}' \int_0^1 d\lambda \vec{r}'_{\alpha} \nabla_{\beta} \rho_o(\vec{r} + \lambda \vec{r}', \vec{\omega}') \frac{\delta f[\rho_o(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \vec{\omega})]}{\delta \rho_o(\vec{r} + \lambda \vec{r}', \vec{\omega}')} - \nabla_{\nu} \int d\vec{r} \int d\vec{\omega}' \\ & \int_0^1 d\lambda \lambda \frac{\delta f[\rho_o(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \vec{\omega})]}{\delta \rho_o(\vec{r} + \lambda \vec{r}', \vec{\omega}')} r'_{\beta} [r'_{\alpha} \nabla_{\nu} \rho_o(\vec{r} + \lambda \vec{r}', \vec{\omega}') - r'_{\nu} \nabla_{\alpha} \rho_o(\vec{r} + \lambda \vec{r}', \vec{\omega}')] \end{aligned} \quad (3.17)$$

8 donde  $f(\vec{r}, \vec{\omega})$  es la densidad de energía libre de Helmholtz, la cual depende del nivel de aproximación que se este considerando. Es importante tener en cuenta que en este caso la densidad de energía libre esta promediada sobre sobre todas las orientaciones. Explícitamente, la densidad de energía libre depende de dos integrales respecto a la orientación. Para el cálculo de la expresión de la energia libre, en la cual interviene la componente normal que ya no es necesario considerar ninguna integral adicional respecto a la orientación.

### 3.1. Fluido débilmente polar

En la sección anterior se planteó la descripción de un sistema polar desde el punto de vista de la mecánica estadística de equilibrio. La construcción de la estructura teórica es completamente general, para conocer su capacidad de predicción debemos ser capaces de obtener resultados, que se puedan comprar con otros puntos de vista. De acuerdo con la estructura del caso anterior, debemos conocer las componentes normales del tensor de presión. en este punto podemos tomar dos vertientes, introducir alguna aproximación conocida de estas cantidades y el otro es construir o calcular estas cantidades. En este trabajo usamos ambos enfoque. Primero haciendo una analogía de la estructura de la teoría se propone la expresión general del tensor de esfuerzos, y se calculan las propiedades físicas. Posteriormente utilizamos los resultados de Walton-Gubbin para fluido molecular y se adapta para el fluido dipolar [41]. La idea es comparar las predicciones en ambos casos.

Hemos visto que podemos conocer la energía de equilibrio de todo el sistema, proporcionada por el gran potencial a través de la componente normal del tensor de esfuerzos. Para derivar este importante objeto matemático, se pueden seguir distintas rutas [19, 41, 42, 43]. Aunque las expresiones correspondientes pueden ser distintas, no así las propiedades físicas, las cuales deben ser libres de ambigüedad. Cada uno de las expresiones del tensor debe depender de algún parámetro que indique esta arbitrariedad. La derivación de este objeto debe ser general, de tal manera que sea útil para cualquier aproximación de energía libre. El tensor debe ser tal además que satisfaga las condiciones de conservación de la física clásica, estas son a saber invarianza ante rotaciones, ante traslaciones espaciales e invarianza ante traslaciones temporales. Estas condiciones son independientes de la naturaleza del sistema [19, 22, 39].

Sin embargo, hemos visto que la estructura general del funcional de densidad de energía libre es completamente general, la ecuación de conservación y la estructura teórica para obtener las propiedades de equilibrio, son completamente análogas al caso del sistema sin orientación. Basados en esta simetría entre ambos puntos de vista se ha propuesto la generalización. La aproximación de energía libre del sistema que se utilice debe ser tal que describa de manera aproximada el comportamiento del sistema. En general lejos del punto crítico, una aproximación de campo medio es bastante útil. El efecto que es sumamente relevante, viene de la aproximación que se proporcione para la función de correlación en términos de armónicos esféricos y polinomios de Legendre [44, 45, 46]. De acuerdo con esto, podemos tener fluidos de baja y alta polaridad.

La energía libre de Helmholtz se puede escribir en primera aproximación como una suma de dos términos. La primera contribución es puramente entrópica, sin interacción, la segunda contribución contiene la información de la interacción entre las moléculas.

$$F[\rho(\vec{r}, \vec{\omega})] = F_{id}[\rho(\vec{r}, \vec{\omega})] + F_{exc}[\rho(\vec{r}, \vec{\omega})], \quad (3.18)$$

con

### Capítulo 3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

$$\beta F_{id}[\rho(\vec{r}, \vec{\omega})] = \int dr d\omega \rho(\vec{r}, \vec{\omega}) \{ \ln[4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \vec{\omega})] - 1 \}, \quad (3.19)$$

y

$$\beta F_{ex}[\rho(\vec{r}, \omega)] = F_{hs}[\rho(\vec{r})] + F_{dd}[\rho(\vec{r}, \vec{\omega})], \quad (3.20)$$

con  $\beta = 1/kT$  y  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica de de Broglie.

Para poder proponer una aproximación del funcional de densidad de energía libre de Helmholtz, es pertinente tener en cuenta la interacción a nivel molecular. En este caso por tratarse de un fluido dipolar de esferas duras el potencial de interacción consta de dos términos, el primero de ellos contiene la interacción entre dos esferas duras, mientras que el segundo término captura la contribución de la interacción entre dos dipolos puntuales.

$$\tilde{\omega}(|\vec{r} - \vec{r}'|, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = \tilde{\omega}_{hs}(|\vec{r} - \vec{r}'|) + \tilde{\omega}_{dd}(|\vec{r} - \vec{r}'|, \vec{\omega}, \vec{\omega}'), \quad (3.21)$$

donde  $\vec{r}$  y  $\vec{r}'$  localizan dos moléculas distintas del fluido con sus respectivas orientaciones. La forma explícita de la interacción entre dos dipolos de igual intensidad (magnitud)  $m$ , es dada por:

$$\tilde{\omega}_{dd} = -\frac{m^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} [3(\hat{m}(\vec{r}) \cdot \hat{n})(\hat{m}(\vec{r}') \cdot \hat{n}) - \hat{m}(\vec{r}) \cdot \hat{m}(\vec{r}')], \quad (3.22)$$

con  $\hat{n} = (\vec{r} - \vec{r}')/|\vec{r} - \vec{r}'|$  como un vector unitario a lo largo de la línea que conecta las dos moléculas,  $\hat{m}_i$  es un vector unitario a lo largo del momento dipolar del dipolo  $i$ .

Los vectores  $\hat{n}$ ,  $\hat{m}$ , en coordenadas esféricas están dados por

$$\hat{n}_1 = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} = \frac{x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}}{r} = \hat{n}_2, \quad (3.23)$$

$$\hat{m} = \sin \theta_1 \cos \phi_1 + \sin \theta_1 \sin \phi_1 + \cos \theta_1, \quad (3.24)$$

$$\hat{m}' = \sin \theta_2 \cos \phi_2 + \sin \theta_2 \sin \phi_2 + \cos \theta_2, \quad (3.25)$$

haciendo los productos puntos  $\hat{m} \cdot \hat{n}_1$  y  $\hat{m}' \cdot \hat{n}_2$  respectivamente, se tiene;

$$\hat{m} \cdot \hat{n}_1 = \frac{x}{r} \sin \theta_1 \cos \phi_1 + \frac{y}{r} \sin \theta_1 \sin \phi_1 + \frac{z}{r} \cos \theta_1 \quad (3.26)$$

$$\hat{m}' \cdot \hat{n}_2 = \frac{x}{r} \sin \theta_2 \cos \phi_2 + \frac{y}{r} \sin \theta_2 \sin \phi_2 + \frac{z}{r} \cos \theta_2. \quad (3.27)$$

La energía libre de exceso se puede escribir como

$$F_{exc}[\rho(\vec{r}, \omega)] = F_{hs}[\rho(\vec{r}, \omega)] + F_{dd}[\rho(\vec{r}, \omega)]$$

### 3.1. Fluido débilmente polar

donde  $E_{hs}$  es la contribución del fluido de esferas duras, la cual es conocida en la literatura y se pueden usar cualquiera de las aproximaciones conocidas. Estas pueden ser la expresión derivada por Carnahan-Starling, o bien el esquema de densidades pesadas introducidas por Tarazona [47, 48]. Para la contribución de la interacción dipolo-dipolo (véase la figura 3.2), no existe una expresión exacta como tal. Se debe recurrir a diferentes aproximaciones dependiendo del nivel de precisión con el que se desea describir el sistema. Esto por supuesto depende del grado de complejidad que trae implícita cada aproximación. Existen varios casos que se han estudiado en la literatura con anterioridad, como los fluidos débilmente dipolares, en los cuales el factor de Boltzman se puede desarrollar en serie y se pueden derivar resultados [18].

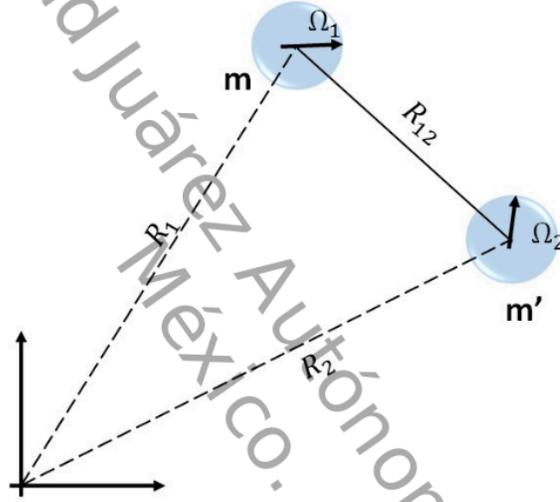


Figura 3.2: Interacción dipolo-dipolo de un par moléculas de esferas duras.

Para poder obtener una expresión aproximada de la contribución dipolar, se puede partir de la siguiente relación general [5], la cual es exacta.

$$\beta F_{dd}[\rho(\vec{r}, \omega)] = - \int dr_1 \int d\vec{\omega}_1 \rho(\vec{r}, \vec{\omega}) \int dr_2 \int d\vec{\omega}_2 \rho(r_2, \vec{\omega}_2) \times \int_0^1 d\eta (1 - \eta) C_{dd}^{(2)}(r_1, r_2, \vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; [\lambda\rho]) \quad (3.28)$$

donde  $\lambda$  es un parámetro de carga y  $C_{dd}^{(n)}(r_1, \dots, r_n, \omega_1, \dots, \omega_n; [\lambda\rho])$  es la enésima derivada de  $F_{dd}[\rho(r, \omega)]$  con respecto a la densidad que depende de la orientación,

$$C_{dd}^{(n)}(r_1, \dots, r_n, \omega_1, \dots, \omega_n; [\lambda\rho]) \equiv - \frac{\delta^n \beta F_{dd}[\rho(r_1, \omega_1)]}{\delta \rho(r_1, \omega_1) \dots \delta \rho(r_n, \omega_n)}. \quad (3.29)$$

### Capítulo 3. Fundamento teórico para la descripción de un fluido polar

Donde las aproximaciones  $C_{dd}^{(2)}(r_1, r_2, \omega_1, \omega_2; [\lambda\rho])$  para dos partículas en la función de correlación directa de un fluido dipolar homogéneo de esferas duras, se puede escribir de acuerdo al desarrollo ec. (2.43) en términos de la base  $1, \Delta, D$ , es decir

$$C_{dd}^{(2)}(r_1, r_2, \omega_1, \omega_2; [\lambda\rho]) = \Delta C_0(|r_1 - r_2|, \rho_b) + C_\Delta(|r_1 - r_2|, \rho_b)\Delta(1, 2) + C_D(|r_1 - r_2|, \rho_b)D(1, 2) + \dots, \quad (3.30)$$

Esto corresponde a un desarrollo de primer orden en los polinomios de Legendre siendo:

$$C_{dd}^{(2)}(r_1, r_2, \omega_1, \omega_2; [\lambda\rho]) = \Delta C_0(|r_1 - r_2|, \rho_b) + C_\Delta(|r_1 - r_2|, \rho_b)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|r_1 - r_2|, \rho_b)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'], \quad (3.31)$$

donde  $\Delta C_0(|r_1 - r_2|, \rho_b) = C_0(|r_1 - r_2|, \rho_b) - C_{hs}^{(2)}(|r_1 - r_2|, \rho_b)$ ,  $C_{hs}^{(2)}(|r_1 - r_2|, \rho_b)$ , son las funciones de correlación directa de dos partículas de un fluido de esferas duras.

En el siguiente capítulo se utiliza la metodología implementada en este capítulo, para obtener una expresión de la energía libre.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 4

### Energía libre de un sistema dipolar.

En el capítulo anterior se estableció la metodología para describir el comportamiento de un fluido polar, en particular cuando la energía libre del sistema se aproxima a nivel de un fluido dipolar de esferas duras. En este capítulo analizamos en detalle el comportamiento de un fluido dipolar de esferas duras, mediante un modelo simplificado. En este modelo se considera que el potencial de interacción consta básicamente de dos contribuciones una de esferas duras y otra que captura la interacción dipolo-dipolo. El resultado se aplica a una superficie plana en presencia de un campo eléctrico. Aunque la teoría fue construida de manera general, aun se desconoce su capacidad de predicción y ese es el objetivo al considerar esta superficie sencilla. En este capítulo se realizan algunas simplificaciones y aproximaciones adicionales, que permiten obtener resultados concretos. Por otro lado, esto también permite comparar con otros puntos de vista. Antes de entrar a los detalles del cálculo, es importante enfatizar que la estructura teórica del tensor de esfuerzos de la región interfacial, elaborada en el capítulo previo se aplica para cualquier geometría.

Hemos hallado previamente, que este función <sup>61</sup> se puede separar en varias contribuciones de la ecuación (3.18), de la cual se puede obtener la densidad de energía libre de Helmholtz.

$$\begin{aligned} f[\rho(\vec{r}, \omega)] = & \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega)) - 1] + \rho(\vec{r}) f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] + \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \int d\omega' \\ & \rho(\vec{r}', \omega') \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \otimes \left\{ C_0(|r - r'|) + C_\Delta(|r - r'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|\vec{r} - \vec{r}'|) \right. \\ & \left. \otimes [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right\}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde se está considerando un modelo con ligera desviación del estado homogéneo. La función de correlación del estado líquido se ha desarrollado en términos de los invariantes o polinomios de Legendre. Cada uno de los términos capturan los detalles en el nivel de aproximación considerado, es decir ideal, interacción esferas duras y la interacción dipolar.

Ahora debemos introducir la aproximación explícitamente en el tensor de esfuerzos de la región inhomogénea de la ecuación (3.17), y realizar el cálculo en detalle. Observamos que

$$\begin{aligned}
\frac{\delta f[\rho(\vec{r}, \omega)]}{\delta \rho(\vec{r}'', \omega'')} &= \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \int d\omega \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}'') [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega)) - 1] + \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}'')}{\rho(\vec{r}, \omega)} \delta(\omega - \omega'') \\
&+ \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \int d\omega \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}') \int d\vec{r}' \int d\omega' \rho(\vec{r}', \vec{\omega}') \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \left[ C_0(|\vec{r} - \vec{r}'|) + C_\Delta \right. \\
&\quad \left. (|\vec{r} - \vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|\vec{r} - \vec{r}'|) [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] + \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \\
&\quad \int d\vec{\omega}' \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta(\vec{\omega}' - \vec{\omega}'') \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \left[ C_0(|\vec{r} - \vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r} - \vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D \right. \\
&\quad \left. (|\vec{r} - \vec{r}'|) [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] + \delta(\vec{r} - \vec{r}'') + f_{hs}[\rho(\vec{r}_1)] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r}'')}. \quad (4.2)
\end{aligned}$$

Debemos realizar una transformación de coordenadas, para adaptar las expresiones al contexto del tensor de esfuerzos. En los tres primeros términos  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} - (1 - \lambda)\vec{r}'$ ,  $\vec{r}'' \rightarrow \vec{r} + \lambda\vec{r}'$ , de aquí  $\vec{r} - \vec{r}'' = -\vec{r}''$ . En el cuarto término no es necesario pues la evaluación de la delta dentro de la integral cambia la variable  $\vec{r}'$  por  $\vec{r}''$ , lo cual elimina la integral sobre la variable primada. El último término funciona igual que los primeros.

Con esta transformación se tiene la siguiente expresión,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta f[\rho(\vec{r}, \omega)]}{\delta \rho(\vec{r}'', \omega'')} &= \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}'') [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega)) - 1] + \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\omega - \omega'') + \delta(-\vec{r}'') \\
&\quad \int d\omega \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}'') \int d\vec{r}' \int d\omega' \rho(\vec{r}', \vec{\omega}') \int_0^1 d\eta (1 - \eta) \otimes \left[ C_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') + C_\Delta(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \right. \\
&\quad \left. (\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(\vec{r} + \lambda\vec{r}') [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] + \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \int d\vec{\omega}' \\
&\quad \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta(\vec{\omega}' - \vec{\omega}'') \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \left[ C_0(|\vec{r} - \vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r} - \vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D \right. \\
&\quad \left. (|\vec{r} - \vec{r}'|, \rho_b) [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] \delta(\vec{r}'') f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)]}{\delta \rho(\vec{r}'')}. \quad (4.3)
\end{aligned}$$

Esta es la **variación de la densidad de energía libre** que debemos considerar en la expresión del **tensor de esfuerzos**, ahora solo resta sustituir y realizar desarrollos subsecuentes. Sin embargo, antes de continuar avanzando debemos expresar el último término explícitamente como función de la densidad pesada, considerando que

$$\bar{\rho}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_2) \omega_{hs}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \bar{\rho}(\vec{r}_1)). \quad (4.4)$$

Haciendo las mismas consideraciones que en el caso anterior se tiene,

$$\begin{aligned}\frac{\delta f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r}'')} &= f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \int d\vec{r}_2 \frac{\delta \rho(\vec{r}_2)}{\delta \rho(\vec{r}'')} \omega_{hs}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \bar{\rho}(\vec{r})) \\ &= f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1 - (1 - \lambda)\vec{r}'')] \omega(| - \vec{r}'' |).\end{aligned}\quad (4.5)$$

En el primer término la modificación solo se da a nivel de la delta, ya que  $f_{hs}$  depende  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  no sufre ninguna alteración. En el segundo término se ha considerado que  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_1 - (1 - \lambda)\vec{r}''$  y  $\vec{r}'' \rightarrow \vec{r}_1 + \lambda\vec{r}''$ , debe tenerse en cuenta que los dos términos anteriores están integrados respecto a la variable  $\vec{r}$ .

Sustituyendo la ecuación (4.5) en la ecuación (4.3) y realizando la integral sobre el parámetro  $\eta$ . Se tiene el resultado final para la variación de la densidad de energía libre,

$$\begin{aligned}\frac{\delta f[\rho(\vec{r}, \omega)]}{\delta \rho(\vec{r}'', \omega'')} &= \delta(-r'') \int [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega'')) - 1] + \delta(-r'') \int d\omega \delta(\omega - \omega'') + \delta(-r'') \int d\omega \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}'') \\ &\quad \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega' \rho(\vec{r}', \omega') \otimes [C_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}') + C_\Delta(\vec{r} + \lambda\vec{r}')(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\ &\quad [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] + \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \int d\vec{\omega}' \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta(\vec{\omega}' - \vec{\omega}'') \\ &\quad \otimes [C_0(| - \vec{r}'' |) + C_\Delta(| - \vec{r}'' |)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(| - \vec{r}'' |)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] \\ &\quad \delta(| - \vec{r}'' |) f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] + \rho(\vec{r}) f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(| - \vec{r}'' |).\end{aligned}\quad (4.6)$$

Todos los cambios de variable se han revisado y corregido adecuadamente.

Ahora debemos sustituir esta expresión en el tensor de esfuerzos, para obtener una expresión explícita en este nivel de aproximación.

$$\begin{aligned}
\sigma_{imh}^{\alpha,\beta}(\vec{r}, \omega) = & - \int d\vec{r}'' \int d\omega'' \delta(-\vec{r}'') \int d\vec{r} [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega'')) - 1] + \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\omega - \omega'') \\
& + \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\bar{\omega} - \bar{\omega}'') \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega' \rho(\vec{r}', \bar{\omega}') \otimes [C_0(|\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|) \\
& (\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] + \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \int d\bar{\omega}' \\
& \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta(\bar{\omega}' - \bar{\omega}'') \otimes [C_0(|-\vec{r}''|) + C_\Delta(|-\vec{r}''|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|-\vec{r}''|) \\
& [3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] \delta(|-\vec{r}''|) f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] + \rho(\vec{r}) f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|-\vec{r}''|) \} \\
& r''_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}''; \omega'') - \nabla_\nu \int d\vec{r}'' \int d\omega'' \int_0^1 \lambda d\lambda \{ \delta(-\vec{r}'') \int [\ln(4\pi\Lambda^3 \rho(\vec{r}, \omega'')) - 1] \\
& + \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\omega - \omega'') + \delta(-\vec{r}'') \int d\omega \delta(\bar{\omega} - \bar{\omega}'') \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega' \rho(\vec{r}', \bar{\omega}') \otimes \\
& [C_0(|\vec{r}'|) + C_D(|\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_\Delta(|\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] \\
& + \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r}, \omega) \int d\vec{r}' \int d\bar{\omega}' \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \delta(\bar{\omega}' - \bar{\omega}'') \otimes [C_0(|-\vec{r}''|) C_\Delta(|-\vec{r}''|) + \\
& (\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|-\vec{r}''|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] \delta(|-\vec{r}''|) f_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \\
& + \rho(\vec{r}) f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|-\vec{r}''|) \} r''_\beta \otimes [r''_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \vec{r}'') - r''_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda \vec{r}'')] \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Simplificando se obtiene

$$\begin{aligned}
\sigma_{imh}^{\alpha,\beta}(\vec{r}, \omega) = & - \int d\vec{r}'' \int d\omega'' \int_0^1 d\lambda \left\{ \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'', \omega) \otimes [C_0(|-\vec{r}''|) \right. \\
& + C_\Delta(|-\vec{r}''|)(\hat{m} \cdot \hat{m}'') + C_D(|-\vec{r}''|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}'' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'']] \\
& + \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'') f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|-\vec{r}''|) \left. \right\} r''_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda \vec{r}''; \omega'') \\
& - \nabla_\nu \int d\vec{r}'' \int d\omega'' \int_0^1 \lambda d\lambda \left\{ \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'', \omega) \otimes [C_0(|-\vec{r}''|) \right. \\
& + C_\Delta(|-\vec{r}''|)(\hat{m} \cdot \hat{m}'') + C_D(|-\vec{r}''|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}'' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'']] \\
& + \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'') f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|-\vec{r}''|) \left. \right\} r''_\beta \otimes [r''_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda \vec{r}'', \omega'') \\
& - r''_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda \vec{r}'', \omega'')]. \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Como finalmente las variables son mudas, redefiniendo se tiene

$$\begin{aligned}
 \sigma_{imh}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \omega) = & - \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \left\{ + \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \omega) \otimes [C_0(|\vec{r}'|) \right. \\
 & + C_\Delta(|\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|-\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \\
 & \left. + \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) \right\} r'_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}'; \omega'') \\
 & - \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 \lambda d\lambda \left\{ \frac{1}{2} \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \omega) \otimes [C_0(|-\vec{r}'|) \right. \\
 & + C_\Delta(|\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|\vec{r}''|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \\
 & \left. + \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) \right\} r'_\beta \otimes [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega') \\
 & - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega')]. \tag{4.9}
 \end{aligned}$$

Debemos separar las contribuciones de esferas duras de las parte dipolar, debido a que estas no dependen de la orientación

$$\begin{aligned}
 \sigma_{imh}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \omega) = & - \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \omega) \otimes r'_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}'; \omega'') \\
 & [C_0(|\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|-\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] \\
 & - \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \otimes f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) \\
 & r'_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}'; \omega'') - \frac{1}{2} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 \lambda d\lambda [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega') - \\
 & r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega')] \int d\omega \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \omega) [C_0(|-\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + \\
 & C_D(|\vec{r}''|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}']] - \frac{1}{2} \nabla_\nu \int d\vec{r}' \int d\omega' \int_0^1 \lambda d\lambda \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \\
 & f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r}_1)] \otimes \omega_{hs}(|\vec{r}'|) [r'_\beta [r'_\alpha \nabla_\nu \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega') - r'_\nu \nabla_\alpha \rho_0(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega')]]. \tag{4.10}
 \end{aligned}$$

Esta expresión es completamente general, para perfil de densidad y superficie arbitraria. Para propósitos prácticos se debe especificar la superficie, de esta manera se puede conocer la dependencia funcional del perfil de densidad. Por ejemplo bajo ciertas condiciones, para una superficie plana  $\rho(\vec{r}, \omega) \rightarrow \rho(z, \theta)$ ; para una superficie esférica  $\rho(\vec{r}, \omega) \rightarrow \rho(|\vec{r}'|, \theta)$ , etc. Sin embargo, aun se pueden realizar algunos desarrollos generales que permitan expresar el resultado en una forma más explicita. Debemos introducir una aproximación del perfil de densidad en términos de los polinomios de Legendre. Con este propósito se definen la polarización como

$$\vec{p}(\vec{r}) = \int d\omega \vec{m} \rho(\vec{r}, \omega) \quad (4.11)$$

Se puede notar que es consistente con la definición original, la cual indica que es el número de dipolos por unidad de volumen.

Para considerar el hecho de que las moléculas no son esféricamente simétricas, se propone un desarrollo del perfil de como la contribución de las esféricas  $\rho(\vec{r})$  más una pequeña perturbación  $\delta\rho(\vec{r}, \omega)$ . Esta perturbación captura la información esencial debido a la asimetría del potencial [44]. Su forma explícita es

$$\rho(\vec{r}, \omega) = \frac{\rho(\vec{r})}{4\pi} + \delta\rho(\vec{r}, \omega), \quad (4.12)$$

Esta desviación se puede proponer como un desarrollo en polinomios de Legendre, considerando un campo eléctrico en la dirección  $z$  positiva  $\vec{E}_0 = E_0 \hat{k}$ . La propuesta del desarrollo es

$$\delta\rho(\vec{r}, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l(\vec{r}) p_l(\theta), \quad (4.13)$$

donde  $p_l(\theta)$  son los polinomios de Legendre y  $\alpha_l(\vec{r})$  son los coeficientes del desarrollo asociado con cada polinomio.

Incorporando esta aproximación del perfil de densidad en la polarización, se tiene

$$\begin{aligned} \vec{p}(\vec{r}) &= \int d\omega \vec{m} \left[ \frac{\rho(\vec{r})}{4\pi} + \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l(\vec{r}) p_l(\theta) \right] \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d\omega \vec{m} \rho(\vec{r}) + \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l(\vec{r}) \int d\omega \vec{m} p_l(\theta) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Como en todos los desarrollos con polinomios de Legendre se deben calcular los coeficientes  $\alpha_l$ , para ellos multiplicamos por  $\vec{m}'$ . Se obtiene la relación

$$\vec{p}(\vec{r}) \cdot \vec{m}' = \frac{1}{4\pi} \int d\omega \vec{m} \cdot \vec{m}' \rho(\vec{r}) + \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l(\vec{r}) \int d\omega \vec{m} \cdot \vec{m}' p_l(\theta) \quad (4.15)$$

18

sean  $\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$ , el ángulo entre los vectores  $\hat{m}$  y  $\hat{m}'$ ;  $x = \cos \theta$ , y  $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$ , se tiene

$$\vec{p}(\vec{r}) \cdot \vec{m}' = \frac{1}{4\pi} \int d\rho(\vec{r}) m^2 \cos \gamma + \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l(\vec{r}) \int d\omega m^2 \cos \gamma p_l(\theta) \quad (4.16)$$

$$= -\frac{m^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} x x' dx + \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \int_0^{2\pi} d\phi m^2 \int_{-1}^{+1} x x' dx p_l(x) \quad (4.17)$$

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

donde se ha considerado que uno de los momentos dipolares se puede elegir en la dirección de uno de los ejes, de tal manera que el ángulo entre los vectores  $\vec{m}$  y  $\vec{m}'$  es  $\theta'$ , es decir  $\cos \gamma \approx \cos \theta'$ . Considerando la condición de ortogonalidad de los polinomios de Legendre

$$\int_{-1}^{+1} p_l(x)p_{l'}(x)dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \quad (4.18)$$

Es importante mencionar que esta relación de ortogonalidad se da entre polinomios de distintos orden de la misma variable, por decir entre polinomios en  $\theta$ . De manera que los polinomios en  $\theta'$  no intervienen en el proceso de cálculo. La notación  $l$  y  $l'$  en la relación de ortogonalidad, solo distingue distintos polinomios de la misma variable, de ninguna manera implica una relación entre las variables  $\theta$  y  $\theta'$ .

Usando la relación de ortogonalidad se encuentra que el último término de la relación anterior se puede escribir como

$$\alpha_1 \int_0^{2\pi} m^2 \int_{-1}^{+1} dx x p_1 x' = \alpha_1 \int_0^{2\pi} m^2 \int_{-1}^{+1} \frac{2}{2(1)+1} x' \quad (4.19)$$

Por lo tanto, se encuentra el valor del coeficiente  $\alpha_1$ ,

$$\alpha_1 = \frac{3}{4\pi m^2} \frac{\vec{p} \cdot \vec{m}}{x'} \quad (4.20)$$

para  $l > 1$ , se tiene  $\alpha_l = 0$

La contribución de la desviación del perfil  $\delta\rho(\vec{r}, \omega)$ , es dado por

$$\delta\rho(\vec{r}, \omega) = \alpha_1 p_1 = \alpha_1 \cos \theta = \alpha_1 x = \frac{3}{4\pi m^2} \frac{\vec{p} \cdot \vec{m} \cos \theta}{x'} \quad (4.21)$$

Se tiene una expresión aproximada para el perfil de densidad dependiente de la orientación, en el que la dependencia angular ha quedado oculta en el producto escalar de la polarización y el momento dipolar.

$$\rho(\vec{r}, \omega) = \frac{\rho(\vec{r})}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m^2} \vec{p}(\vec{r}) \cdot \vec{m}(\vec{r}) \quad (4.22)$$

Es importante mencionar que en lo sucesivo ya no es necesario incluir la dependencia en  $\vec{\omega}$  en el perfil de densidad, pues esta ya ha sido tratada. Definiendo el vector unitario  $\hat{m}$  en la dirección del momento dipolar, de tal manera que  $\vec{m} = m\hat{m}$ , los perfiles de densidad se escriben como

$$\rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}', \omega) = \frac{\rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \quad (4.23)$$

$$\rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}', \omega) = \frac{\rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \quad (4.24)$$

Usando esta información en el tensor de esfuerzos. Sustituyendo en la ecuación (4.10), se tiene una expresión del tensor de esfuerzo completa,

$$\begin{aligned}
\sigma_{imh}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{\omega}) = & - \int d\vec{r}' \int \rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') f'_{hs}[(\bar{\rho}_0(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}'))] \otimes \omega_{hs}(|-\vec{r}'|) r'_\alpha \nabla_\beta \rho_o(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \\
& - \nabla_v \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho_0(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') f'_{hs}[\bar{\rho}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}')] \omega_{hs}(|-\vec{r}'|) \\
& r'_\beta \left[ r'_\alpha \nabla_v \rho(\vec{r} + \lambda\vec{r}') - r'_v \nabla_\alpha \rho_o(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \right] - \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \\
& \left[ \frac{\rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \right] \\
& \left[ C_0(|-\vec{r}'|) + C_\Delta(|-\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C_D(|-\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] \\
& r'_\alpha \nabla_\beta \left[ \frac{\rho_o(\vec{r}' + \lambda\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r}' + \lambda\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r}' + \lambda\vec{r}') \right] - \nabla_v \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \\
& \left[ \frac{\rho(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \right] \otimes \left[ C_0(|-\vec{r}'|) \right. \\
& \left. + C_\Delta(|-\vec{r}'|)(\hat{m} \cdot \hat{m}') + C^{112}(|-\vec{r}'|)[3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}) - \hat{m} \cdot \hat{m}'] \right] r'_\beta \left[ r'_\alpha \nabla_v \right. \\
& \left. \left[ \frac{\rho_o(\vec{r}' + \lambda\vec{r}')}{4\pi} + \frac{3}{4\pi m} \hat{m}(\vec{r}' + \lambda\vec{r}') \cdot \vec{p}(\vec{r}' + \lambda\vec{r}') \right] - r'_v \nabla_\alpha \left[ \frac{\rho_o(\vec{r}' + \lambda\vec{r}')}{4\pi} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{3}{4\pi m} \hat{m} \cdot \vec{p}(\vec{r}' + \lambda\vec{r}') \right] \right]. \tag{4.25}
\end{aligned}$$

Se puede notar que la dependencia angular ha salido del perfil de densidad, ahora esta depende de lo que se genere en los productos escalares, cuyo efecto es capturado a través de las integrales en las variables angulares.

La estructura teórica construida hasta el momento es completamente general, es decir describe cualquier superficie arbitrariamente formada, para cualquier perfil de densidad. Sin embargo, para conocer la capacidad de prediccion de esta teoría, debemos comparar con otros puntos de vista. Esto implica que debemos elegir una situación específica, para obtener resultados concretos. Para ello elegimos la superficie plana, con un campo eléctrico perpendicular al plano de la región interfacial. Por convención se elige la región interfacial que coincide con el plano XY, de tal manera que  $\vec{E}_0 = E_0 \hat{k}$  perpendicular al plano de la región interfacial.

En este caso el perfil de densidad  $\rho(\vec{r}, \vec{\omega}) = \rho(z, \theta)$ , es función exclusiva de la coordenada normal  $z$  a la superficie de la región interfacial, el ángulo  $\theta$  es el que forma entre el eje  $z$  y el vector de momento dipolar correspondiente. De acuerdo con la infraestructura de cálculo desarrollada previamente, para calcular el gran potencial de equilibrio solo se requiere de la componente normal del tensor de esfuerzos  $\sigma^{zz}$ , de la cual se deriva la tensión superficial. Los perfiles de densidad se pueden escribir como  $\rho_o(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \rightarrow \rho_0(z + \lambda z')$ ;  $\rho_0(\vec{r} - (1-\lambda)\vec{r}') \rightarrow \rho_0(z - (1-\lambda)z')$ . La derivada del perfil de densidad  $\nabla_\beta \rho_o(\vec{r} + \lambda\vec{r}') \rightarrow \partial_z \rho_o(z + \lambda z')$ . El potencial de interacción se puede expresar solo en términos de la variable más relevante, la coordenada normal a la

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

región interfacial  $\omega_{hs}(z', \rho) = \int d^2 \vec{R}' \omega_{hs}([R'^2 + z'^2]^{1/2}, \rho)$ . La forma explícita de la componente normal del tensor de esfuerzos es dada por.

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ihm}^{zz} = & - \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs}[\bar{\rho}(z - (1-\lambda)z')] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') d\lambda \\
 & - \nabla_v \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs}[\bar{\rho}(z - (1-\lambda)z')] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' [z' \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') \\
 & - r'_v \nabla \alpha \rho_o(z + \lambda z')] - \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \int_0^1 d\lambda [C_0(|\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|) \hat{m} \cdot \hat{m}' \\
 & + C_D(|\vec{r}'|) (3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}')] z' \left[ \frac{1}{16\pi^2} \rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho(z + \lambda z') + \right. \\
 & \left. \frac{3}{16\pi^2 m} \rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) + \frac{3}{16\pi^2 m} \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p} \right. \\
 & \left. (z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') + \frac{9}{16\pi^2 m} \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \right. \\
 & \left. \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right] - \nabla_v \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \lambda [C_0(|\vec{r}'|) \\
 & + C_\Delta(|\vec{r}'|) \hat{m} \cdot \hat{m}' + C_D(|\vec{r}'|) (3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}')] z' \left\{ \frac{1}{16\pi^2} z' \rho(z - (1-\lambda)z') \right. \\
 & \left. \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') + \frac{3}{16\pi^2 m} z' \rho(z - (1-\lambda)z') \nabla_v (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right. \\
 & \left. - \frac{1}{16\pi^2} \rho(z - (1-\lambda)z') r'_v \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') - \frac{3}{16\pi^2 m} \rho(z - (1-\lambda)z') r'_v \right. \\
 & \left. \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{P}(z + \lambda z')) + \frac{3}{16\pi^2 m} z' \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \right. \\
 & \left. \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') - \frac{3}{16\pi^2 m} r'_v \hat{m} \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') + \frac{9}{16\pi^2 m^2} \right. \\
 & \left. z' \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \nabla_v (\hat{m} \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right. \\
 & \left. - \frac{9}{16\pi^2 m^2} r'_v \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right\}. \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

donde se puede notar que el perfil de densidad y la polarización no tienen dependencia angular explícita, ya que esta es capturada en los productos puntos de la polarización y el momento angular extrínseco.

con este resultado estamos en condiciones de calcular el gran potencial de equilibrio que representa la energía interna del sistema. Encontramos para la región interfacial, el gran potencial se obtiene como

$$\Omega_{inh} = - \int d\vec{r} \sigma_{inh}^{zz} \quad (4.27)$$

**26** Sustituyendo la ec. (4.26) en la ec. (4.27) se tiene,

$$\begin{aligned}
\Omega_{ihm} = & - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} [\bar{\rho}(z - (1-\lambda)z')] \otimes \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') \\
& - \nabla_v \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} [\bar{\rho}(z - (1-\lambda)z')] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \otimes \\
& [z' \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') - r'_v \nabla \alpha \rho_o(z + \lambda z')] - \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \\
& \int_0^1 d\lambda [C_0(|\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|) \hat{m} \cdot \hat{m}' + C_D(|\vec{r}'|) (3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}')] z' \\
& \otimes \left[ \frac{1}{16\pi^2} \rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho(z + \lambda z') + \frac{3}{16\pi^2 m} \rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right. \\
& \left. + \frac{3}{16\pi^2 m} \hat{m} \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') + \frac{9}{16\pi^2 m} \hat{m} \cdot \vec{p} \otimes \right. \\
& \left. (z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right] - \nabla_v \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \lambda \\
& \left[ C_0(|\vec{r}'|) + C_\Delta(|\vec{r}'|) \hat{m} \cdot \hat{m}' + C_D(|\vec{r}'|) (3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}') \right] z' \left\{ \frac{1}{16\pi^2} z' \right. \\
& \rho(z - (1-\lambda)z') \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') + \frac{1}{16\pi^2} \rho(z - (1-\lambda)z') r'_v \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') \\
& + \frac{3}{16\pi^2 m} z' \rho(z - (1-\lambda)z') \nabla_v (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) - \frac{3}{16\pi^2 m} \rho(z - (1-\lambda)z') \\
& r'_v \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) + \frac{3}{16\pi^2 m} z' \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \\
& \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') - \frac{3}{16\pi^2 m} r'_v \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') \\
& + \frac{9}{16\pi^2 m^2} z' \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \nabla_v (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \\
& \left. - \frac{9}{16\pi^2 m^2} r'_v \hat{m}(z - (1-\lambda)z') \cdot \vec{p}(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} (\hat{m}(z + \lambda z') \cdot \vec{p}(z + \lambda z')) \right\}. \quad (4.28)
\end{aligned}$$

Hasta el momento ya se ha definido la geometría de la superficie de la región interfacial, también ya se ha aproximado el perfil de densidad y la función de correlación. En estas condiciones, estamos en posición de evaluar las integrales angulares. Para ello es importante indicar la dependencia angular que se tiene. La polarización se encuentra en la dirección del campo, los momentos dipolares de las moléculas se encuentran a un ángulo  $\theta$  respecto al campo eléctrico. De mane **13** que el producto  $\hat{m} \cdot \vec{p} = p \cos \theta$  y  $\hat{m}' \cdot \vec{p} = p \cos \theta'$ . El ángulo entre los vectores  $\hat{m} \cdot \hat{m}' = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$ . Con esta idea en mente procedemos a realizar las integrales.

$$I_1 = \int d\omega \int d\omega' = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' = (4\pi)^2$$

Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \theta \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \text{sen } \theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta' \cos \theta = 0
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

$$I_3 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \theta \cos \theta' = p = 0 \tag{4.30}$$

Ahora tenemos los productos del siguiente orden

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \gamma \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' [\cos \theta \cos \theta' + \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos(\phi - \phi')] = 0
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
 I_5 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \gamma \cos \theta \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' (\cos \theta \cos \theta' + \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos(\phi - \phi')) \cos \theta = 0
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\begin{aligned}
 I_6 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \gamma \cos \theta \cos \theta' \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' (\cos \theta \cos \theta' + \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos(\phi - \phi')) \\
 &\quad \otimes \text{sen } \theta \text{sen } \theta' \cos \theta \cos \theta' = 4\pi^2 \left( \int_0^\pi \text{sen } \theta \cos \theta^2 \right)^2 = 4\pi^2 \left[ \frac{-1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{4}{9} 4\pi^2
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

Ahora tenemos los productos de los invariantes de las siguientes integrales de los otros invariantes, para ello debemos comprender a que resultado conducen los vectores  $\hat{m} \cdot \hat{n}$ . Escribiendo el vector  $\hat{m}$  en coordenadas esféricas  $\hat{m} = \cos \phi \text{sen } \theta \hat{i} + \text{sen } \phi \text{sen } \theta \hat{j} + \cos \theta \hat{k}$ , donde  $\hat{n} = \vec{r}/|\vec{r}| = x/r \hat{i} + y/r \hat{j} + z/r \hat{k}$  ecuación (3.23). De manera que el producto punto de esta cantidad se indica como  $\hat{m} \cdot \hat{n} = x/r \cos \phi \text{sen } \theta + y/r \text{sen } \phi \text{sen } \theta + z/r \cos \theta$ .

De manera análoga se obtiene para  $\hat{m}' \cdot \hat{n}$ . El producto de

$$\begin{aligned}
(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') &= \left( \frac{x}{r} \cos \phi \sin \theta + \frac{y}{r} \sin \phi \sin \theta + \frac{z}{r} \cos \theta \right) \left( \frac{x}{r} \cos \phi' \sin \theta' + \frac{y}{r} \sin \phi' \sin \theta' \right. \\
&\quad \left. + \frac{z}{r} \cos \theta' \right) \\
&= \left( \frac{x}{r} \right)^2 \cos \phi \cos \phi' \sin \theta \sin \theta' + \frac{xy}{r^2} \cos \phi \sin \theta \sin \phi' \sin \theta' + \frac{xz}{r^2} \cos \phi \sin \theta \\
&\quad \cos \theta' + \frac{yx}{r^2} \sin \phi \sin \theta \cos \phi' \sin \theta' + \left( \frac{y}{r} \right)^2 \sin \phi \sin \theta \sin \phi' \sin \theta' + \frac{yz}{r^2} \sin \phi \\
&\quad \sin \theta \cos \theta' + \frac{zx}{r^2} \cos \theta \cos \phi' \sin \theta' + \frac{zy}{r^2} \cos \theta \sin \phi' \sin \theta' + \left( \frac{z}{r} \right)^2 \cos \theta \\
&\quad \cos \theta'. \tag{4.34}
\end{aligned}$$

De manera que la integración del término  $\int d\omega \int d\omega' [3\hat{m} \cdot \hat{n} \hat{m}' \cdot \hat{n}' - \hat{m} \cdot \hat{m}']$  implica

$$\begin{aligned}
I_7 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta \sin \theta' \left( 3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}' \right) = 0 \\
I_8 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta \sin \theta' \left[ 3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}' \right] \cos \theta = 0 \\
I_9 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta \sin \theta' \left[ 3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}' \right] \cos \theta' = 0 \\
I_{10} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta \sin \theta' \left[ 3(\hat{m} \cdot \hat{n})(\hat{m}' \cdot \hat{n}') - \hat{m} \cdot \hat{m}' \right] \cos \theta \cos \theta' \\
&= (4\pi)^2 \left( \frac{z}{R} \right)^2 \left[ -\frac{1}{3} \cos^3 \theta \Big|_0^\pi \right]^2 - \frac{4}{9} (4\pi)^2 = \frac{16\pi^2}{9} \left[ \left( \frac{z}{R} \right)^2 - 1 \right]. \tag{4.35}
\end{aligned}$$

Sustituyendo el valor de las integrales y simplificando

$$\begin{aligned}
\Omega_{ihm} &= - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} \left[ \bar{\rho}(z - (1-\lambda)z') \right] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') \\
&\quad - \nabla_v \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} \left[ \bar{\rho}(z - (1-\lambda)z') \right] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \left[ z' \nabla_v \rho_o \right. \\
&\quad \left. (z + \lambda z') - r'_v \nabla_\alpha \rho_o(z + \lambda z') \right] - \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \int_0^1 d\lambda \left\{ [(4\pi)^2] C_0(|\vec{r}'|) \right. \\
&\quad \left. z' \frac{1}{16\pi^2} \rho(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho(z + \lambda z') + \left[ \frac{4}{9} 4\pi^2 \right] C_\Delta(|\vec{r}'|) \frac{9}{16\pi^2 m^2} p(z - (1-\lambda)z') + \right. \\
&\quad \left. \frac{\partial}{\partial z} p(z + \lambda z') \left[ \frac{16\pi^2}{9} \right] \left( \left( \frac{z}{R} \right)^2 - 1 \right) C_D(|\vec{r}'|) \frac{9}{16\pi^2 m^2} p(z - (1-\lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} p(z + \lambda z') \right\}. \tag{4.36}
\end{aligned}$$

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

Este resultado indica que el gran potencial difiere del que se puede obtener cuando el fluido es exclusivamente de interacción de esferas duras. Por tomar en cuenta la orientación del sistema se están anexando los últimos tres términos, los cuales también capturan los efectos de la polarización. Sin embargo, se puede notar que el resultado anterior depende de las integrales respecto a  $\lambda$ , el cual es un parámetro arbitrario. La energía libre no puede depender de dicho parámetro, ya que es una propiedad física. De la expresión, podemos notar que aparecen términos que dependen de la densidad y de la polarización con la misma estructura; estos son de la forma  $f(z + (1 - \lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} f(z + \lambda z')$ . El tratamiento es el mismo en ambos casos y este es el nivel adecuado. Para realizarlo, consideremos las variables que intervienen en dicho tratamiento.

Previamente donde se introduce  $\hat{n}$ , se debe tener en cuenta que es un vector que se localiza sobre el eje que une las moléculas, en nuestro caso las moléculas se localizan en las posiciones  $\vec{r} = (x, y, z)$  y  $\vec{r}' = (x', y', z')$ . Por lo tanto  $\hat{n} = \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|} = \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \hat{i}(x - x')/R + \hat{j}(y - y')/R + \hat{k}(z - z')/R$ , donde  $|\vec{R}| = [(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2]^{1/2}$ . Por conveniencia para las manipulaciones posteriores, se puede definir  $\vec{R} = |\vec{R}| = [R''^2 + (z - z')^2]^{1/2}$ , donde es evidente que  $\vec{R}'' = (x - x')\hat{i} + (y - y')\hat{j}$ , se define como un vector bidimensional.

$$I_\lambda^{(0)} = \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' z' \rho(z - (1 - \lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} \rho(z + \lambda z') C_i(|\vec{R}' + z'\hat{k}|)$$

con  $\vec{R}' = x'\hat{i} + y'\hat{j}$  un vector en dos dimensiones. Proponemos los cambios de variables

$$\begin{aligned} z_1 &= z - (1 - \lambda)z' \\ z_2 &= z + \lambda z' \end{aligned}$$

$$J = \begin{vmatrix} 1 & -(1 - \lambda) \\ \lambda & 1 \end{vmatrix} = \lambda + (1 - \lambda) = 1 \quad (4.37)$$

Se observa que el jacobiano de esta transformación es la unidad, el resultado de dicha transformación es

$$I_\lambda^{(0)} = \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 (z_2 - z_1) \rho(z_1) \frac{d}{dz_2} \rho(z_2) C_i(|\vec{R}' + (z_2 - z_1)\hat{k}|)$$

Ahora podemos realizar la integral respecto a  $\lambda$  sin ningún problema, reescribiendo el resultado con la transformación de coordenadas  $z' = z_2 - z_1$ , y  $z = z_2$ ; el cual tiene jacobiano unidad.

son

$$I_\lambda^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' z' \rho(z - z') \frac{d}{dz} \rho(z) C_i(|\vec{R}' + z'\hat{k}|)$$

Antes de continuar en la identificación de las cantidades físicas, es conveniente dejar en claro el resultado debido a la contribución de esferas duras. Esto se puede realizar, considerando explícitamente por ejemplo la expresión de Carnahan-Starling. La expresión para la energía libre es dada en la forma

$$f_{hs}(\rho(\vec{r}, T)) = \frac{\eta(\vec{r})}{\beta} \left[ \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] \quad (4.38)$$

Al considerar en forma explícita la simetría plana, el segundo término de  $\Omega_{inh}$ , se anula, lo cual puede ser verificado por simple inspección en la ec. (4.36). El primer término tiene la estructura de los otros términos tratados previamente, de manera que solo debemos evaluar la derivada de la densidad de energía libre en la variable  $f'(\rho(z - z'))$ , la expresión para la derivada es dada en la forma

$$\beta \frac{\partial f_{hs}}{\partial \rho} = \eta \left[ \frac{4 - 7\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right] \quad (4.39)$$

donde para la simetría plana  $\eta(\vec{r}) \rightarrow \eta(z)$ .

Dado que estamos considerando la expresión de Carnahan - Starling para la energía libre, la función peso es irrelevante, en este caso su valor es la unidad, de manera que para anexar esta contribución solo debemos evaluar esta derivada en el parámetro resultante e indicar su valor. Sin embargo, el tratamiento para todos los términos no procede de la misma manera, puesto que en uno de los casos tiene una dependencia funcional mas complicada. Consideremos la integral respecto a lambda del último término de  $\Omega_{ihm}$ .

$$I_\lambda^{(1)} = \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' z' \left( \left( \frac{(z - z')}{R} \right)^2 - 1 \right) p(z - (1 - \lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} p(z + \lambda z') C_D(|\vec{R}' + z'\hat{k}|).$$

Esta expresión se puede reescribir, para expresar explícitamente la dependencia en  $z$  y  $z'$ , la expresión es de la forma

$$I_\lambda^{(1)} = \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' z' \left[ \frac{-(x - x')^2 + (y - y')^2}{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2} \right] C_D(|\vec{R}' + z'\hat{k}|) \otimes p(z - (1 - \lambda)z') \frac{\partial}{\partial z} p(z + \lambda z'). \quad (4.40)$$

Considerando la misma transformación de coordenadas que en el caso anterior ec. (4.37),

$$I_\lambda^{(1)} = \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 (z_2 - z_1) \left[ \frac{-(x - x')^2 + (y - y')^2}{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z_1 - \lambda(z_2 - z_1))^2} \right] \otimes C_D(|\vec{R}' + (z_2 - z_1)\hat{k}|) p(z_1) \frac{\partial}{\partial z_2} p(z_2), \quad (4.41)$$

donde el vector bidimensional  $\vec{R}'$  no sufre ninguna modificación, puesto que la transformación de coordenada solo se realiza en las componentes  $z'$  de los vectores. El objetivo de estas manipulaciones es eliminar el parámetro  $\lambda$ , con esta finalidad realizamos el cambio de variable

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

$u = z_1 - \lambda(z_2 - z_1)$ , con  $d\lambda = -du/(z_2 - z_1)$ , cuyos limites son  $u_1 = z_1$ ,  $u_2 = -z_2$ . Reescribiendo tenemos

$$I_\lambda^{(1)} = \int_0^1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \int_{z_1}^{-z_2} du \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{(x-x')^2 + (y-y')^2 + u^2} \right] \otimes C_D(|\vec{R}' + (z_2 - z_1)\hat{k}|) p(z_1) \frac{\partial}{\partial z_2} p(z_2) \quad (4.42)$$

Se observa que la integral respecto a  $u$  es elemental, con el cambio  $u = [(x-x')^2 + (y-y')^2]^{1/2} \tan \theta = R'' \tan \theta$ , el resultado que se obtiene es

$$I_\lambda^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 R'' \left[ \arctan\left(-\frac{z_2}{R''}\right) - \arctan\left(\frac{z_1}{R''}\right) \right] \otimes C_D(|\vec{R}' + (z_2 - z_1)\hat{k}|) p(z_1) \frac{\partial}{\partial z_2} p(z_2) \quad (4.43)$$

Reescribiendo el resultado se obtiene

$$I_\lambda^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' R'' \left[ \arctan\left(-\frac{z}{R''}\right) - \arctan\left(\frac{z-z'}{R''}\right) \right] C_D(|\vec{R}' + (z_2 - z_1)\hat{k}|) \otimes p(z - z') \frac{d}{dz} p(z). \quad (4.44)$$

Sustituyendo estas modificaciones en el gran potencial, se obtiene el resultado final de este trabajo

$$\begin{aligned} \Omega_{ihm} = & - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} \left[ \bar{\rho}(z - (1-\lambda)z') \right] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z + \lambda z') \\ & - \nabla_v \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int_0^1 d\lambda \lambda \rho(z - (1-\lambda)z') f'_{hs} \left[ \bar{\rho}(z - (1-\lambda)z') \right] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \\ & \left[ z' \nabla_v \rho_o(z + \lambda z') - r'_v \nabla \alpha \rho_o(z + \lambda z') \right] - \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \left\{ C_0(|\vec{r}'|) z' \right. \\ & \left. \rho(z - z') \frac{d}{dz} \rho(z) + C_\Delta(|\vec{r}'|) \frac{1}{m^2} p(z - z') \frac{d}{dz} p(z) + \left[ \arctan\left(\frac{-z}{R''}\right) - \arctan\left(\frac{z-z'}{R''}\right) \right] \right. \\ & \left. C_D(|\vec{r}'|) \frac{1}{m^2} p(z - z') \frac{d}{dz} p(z) \right\}. \quad (4.45) \end{aligned}$$

#### 4.1. Tensor de esfuerzos molecular: Walton-Gubbins.

$$\Omega_{ihm} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \rho(z-z') f'_{hs} [\bar{\rho}(z-z')] \omega_{hs}(|\vec{r}'|) z' \frac{\partial}{\partial z} \rho_o(z) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\omega \int d\omega' \left[ C_0(|\vec{r}'|) z' \rho(z-z') \frac{d}{dz} \rho(z) + C_\Delta(|\vec{r}'|) z' \frac{1}{m^2} p(z-z') \frac{d}{dz} p(z) + \left[ \arctan\left(\frac{-z}{R''}\right) - \arctan\left(\frac{z-z'}{R''}\right) \right] C_D(|\vec{r}'|) \frac{1}{m^2} p(z-z') \frac{d}{dz} p(z) \right]. \quad (4.46)$$

con  $f'_{hs}$  dada por la relación previa.

Queremos enfatizar nuevamente que el resultado indica que esencialmente se tienen dos contribuciones, una debida al hecho de que el sistema se modelando como esferas duras y la otra debida a la naturaleza dipolar de campo y también debido a la presencia del campo eléctrico, el cual induce una polarización en la dirección del campo eléctrico. Se observa que los invariantes asociados con el desarrollo de la función de correlación trascienden.

#### 4.1. Tensor de esfuerzos molecular: Walton-Gubbins.

Una manera de someter a prueba la teoría es utilizar un resultado independiente del tensor de esfuerzos para sistemas polares. Esto es posible, usando un resultado para fluidos moleculares. En dicho trabajo los autores derivan tensor de presión [41], el cual es separado en dos contribuciones: cinética y configuracional. Este resultado tiene la estructura

$$P(\vec{R}) = \mathbf{P}_k(\vec{R}) + \mathbf{P}_c(\vec{R}), \quad (4.47)$$

donde  $\mathbf{P}_c(\vec{R})$  indica la contribución configuracional,  $\mathbf{P}_k(\vec{R})$  es la contribución cinética.

La primera parte se supone conocida es la contribución de la parte local (en la cual la divergencia y gradientes de la densidad se anulan, en esta región entran las contribuciones homogéneas y de gas ideal). La segunda parte contiene toda la información detallada de la estructura del sistema, conforme a las interacciones.

El modelo propuesto para este trabajo es tal que se desprecia las correlaciones entre las partículas de la frontera que separa las fases homogéneas. Aunque no debería suceder así en este nivel de aproximación. Ya que los momentos dipolares de las distintas moléculas se relacionan entre si, de tal manera que la interacción es de largo alcance, conforme a la aproximación dipolar. Por otro lado esta interacción también se manifiesta entre las moléculas de la frontera entre las regiones de las fases del bulo, independientemente de la orientación del momento dipolar, es decir, que existe una interacción con las moléculas de la frontera.

La expresión para la parte configuracional esta dada por

$$\mathbf{P}_c(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \vec{r}} \int_{\alpha_{oi}} d\vec{l} \delta(\vec{R} - \vec{l}) \right\rangle, \quad (4.48)$$

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

donde  $\vec{R}$  es el punto en que se calculan las cantidades,  $u_{ij}$  indica la interacción entre las moléculas  $i, j$  y  $l$  indica la trayectoria sobre la región interfacial.

El carácter arbitrario del tensor de esfuerzos se manifiesta en la elección de la trayectoria, a través del cual se realiza la integral de contorno. Para realizar dicha integral, los autores proponen la trayectoria  $\vec{l} = \vec{r}_i + \vec{l}(r_{ij})$ ; con  $0 \leq \vec{l} \leq r_{ij}$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_c(\vec{R}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \frac{\partial u(ij)}{\partial \vec{r}_{i2}} \int_{c_i} d\vec{l} \delta(\vec{R} - \vec{r}_i - \vec{l}), \\ &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_{C_{12}} d\vec{l} \langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{R} - \vec{l} - \vec{r}_i) \rangle, \\ &= -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_{C_{12}} d\vec{l} \rho^{(2)}(\vec{R} - \vec{l}, R - \vec{l} + \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \end{aligned} \quad (4.49)$$

El resultado final que se obtiene para el tensor de esfuerzos completo es

$$\mathbf{P}(\vec{R}) = kT\rho(\vec{R})\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_{C_{12}} d\vec{l} \rho^{(2)}(\vec{R} - \vec{l}, R - \vec{l} + \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \quad (4.50)$$

En la región homogénea el sistema es independiente de la elección de  $\vec{R}$ , de tal manera que la elección del contorno llega a ser equivalente. La expresión para el tensor se reduce al valor

$$\mathbf{P}(\vec{R}) = kT\rho(\vec{R})\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 r_{12} \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \quad (4.51)$$

En el bulto el valor de la presión tiene la forma

$$\mathbf{P}(\vec{R}) = kT\rho\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 r_{12} \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \rho^{(2)}(\vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \quad (4.52)$$

Este mismo resultado es confirmado por la ruta del virial.

Para el análisis de la intercara con geometría plana, suponen que dicha región interfacial coincide con el plano (xy), por simetría, el tensor es diagonal, y dos de las componentes son iguales. De manera que el tensor solo consta de dos componentes,  $P_{zz}$  y  $P_{yy}$ .

$$P(\vec{R}) = P_{zz}\hat{e}_z\hat{e}_z + (\hat{e}_x\hat{e}_y + \hat{e}_y\hat{e}_x)P_{yy} \quad (4.53)$$

Para este sistema la expresión general del tensor de presión llega a ser

$$\mathbf{P}(z) = kT\rho(z)\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_{c_{12}} d\vec{l} \rho^{(2)}(z - l_z, \vec{r}_{12}; \Omega_{12}, \Omega_{12}) \quad (4.54)$$

Para evaluar sus resultados y comparar, estos autores utilizan la integral de contorno de Irvin-Kirkwood [43],

$$\vec{l}(r_{12}) = \alpha \vec{r}_{12} : \quad 0 < \alpha < 1 : \quad l_z = \alpha z_{12} \quad (4.55)$$

#### 4.1. Tensor de esfuerzos molecular: Walton-Gubbins.

El tensor de presión obtenido es

$$\mathbf{P}(z) = kT\rho(z)\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int \vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 z_{12} \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_0^1 \rho^{(2)}(z - \alpha z_{12}; \vec{r}_{12}; \omega_1, \omega_2) \quad (4.56)$$

Realizando la integral de contorno, por otra trayectoria, en este caso es

$$\vec{l} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 : \quad \vec{l}_1 = \alpha s_{12} : 0 \leq \alpha \leq 1 : l_{1z} = 0 : \quad \vec{l}_2 = \beta z_{12} : \quad 0 \leq \beta \leq 1 : l_{2z} = \beta z_{12} : \quad (4.57)$$

El resultado que obtenien para el tensor en esta geometría es dado por

$$\mathbf{P}(z) = kT\rho\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int dr_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \vec{r}_{12} \rho^{(2)}(z; \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.58)$$

de aquí se derivan las componentes del tensor. Para la superficie plana independientemente de la trayectoria seguida, se tiene un tensor con dos componentes, ya que las componentes tangenciales deben ser iguales. La expresión microscópica correspondiente para cada una de estas componentes es dado por

$$P_N = P_{zz} = kT\rho(Z) - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 z_{12} \frac{\partial u}{\partial z_{12}} \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(Z - \alpha z_{12}, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.59)$$

$$P_T = kT\rho(Z) - \frac{1}{4} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left[ x_{12} \frac{\partial u(1,2)}{\partial x_{12}} + y_{12} \frac{\partial u(1,2)}{\partial y_{12}} \right] \otimes \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(Z - \alpha z_{12}, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.60)$$

se observa que ambas contribuciones solo dependen de la densidad de dos partículas y de las derivadas del potencial de interacción. Sin embargo, la densidad de dos partículas contiene información de la correlación entre partículas, lo cual puede ser a través de la función de distribución radial.

Ahora analizamos el caso para la geometría esférica, en este caso el perfil de densidad  $\rho(\vec{r}) = \rho(|\vec{r}|)$ , es decir depende exclusivamente de la coordenada normal y al igual que en el caso anterior solo tiene dos componentes, la normal y tangencial, ya que la tangencial es la misma en ambos casos. La condición de equilibrio mecánico implica que  $\nabla \cdot \sigma(\vec{r}) = 0$ , implica la existencia de una relación entre las componentes normal y tangencial del tensor de esfuerzos. La expresión general del tensor de esfuerzos es

$$\mathbf{P}(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \vec{r}_{12} \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_{C_{12}} d\vec{l} \rho^{(2)}(|\vec{R} - \vec{l}|, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.61)$$

La trayectoria de Irvin- Kirkwood [43], en este caso se elige como

$$\vec{l}(\vec{r}_{12}) = \alpha \vec{r}_{12}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1; \quad |\vec{R} - \vec{l}| = |\vec{R} - \alpha \vec{r}_{12}| \quad (4.62)$$

#### Capítulo 4. Energía libre de un sistema dipolar.

Obteniendo el siguiente resultado para el tensor

$$\mathbf{P}(|\vec{r}|) = kT\rho\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \vec{r}_{12} \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \int_0^1 \rho^{(2)}(|\vec{R} - \alpha\vec{r}_{12}|, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.63)$$

Las componentes normales y tangenciales se obtienen al sustituir el vector  $\vec{r}_{12}$ , y  $\frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}}$ , el resultado que se obtiene es

$$P_N(R) = kT\rho - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_r) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_r \right) \times \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(|\vec{R} - \alpha\vec{r}_{12}|, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \quad (4.64)$$

$$P_T(R) = kT\rho - \frac{1}{4} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left[ (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\theta) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_\theta \right) + (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\phi) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_\phi \right) \right] \times \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(|\vec{R} - \alpha\vec{r}_{12}|, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2). \quad (4.65)$$

Es posible derivar el tensor de presión para distintas trayectorias, considerando que en cada caso el resultado es diferente. Para la trayectoria Harasima [50], es dada por

$$\begin{aligned} \vec{l}(\vec{r}_{12}) &= \vec{l}_1 + \vec{l}_2; \quad \vec{l}_1 = \alpha[\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\theta] \hat{e}_\theta + (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\phi) \hat{e}_\phi; \quad 0 \leq \alpha \leq 1; \\ |\vec{R} - \vec{l}| &= R; \quad \vec{l}_2 = \beta \vec{r}_{12} \hat{e}_r; \quad 0 \leq \beta \leq 1; \quad |\vec{R} - \vec{l}_2| = R - \beta \vec{r}_{12} \end{aligned} \quad (4.66)$$

47

Es importante recordar que la existencia de una libertad de norma en el tensor da lugar a una ambigüedad en cuanto a esta cantidad. Esto implica que el tensor no es único, pero las propiedades físicas son independientes de dicha elección. La expresión que resulta para el tensor de esfuerzos es

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= kT\rho\mathbf{I} - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \{ [(\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\theta) \hat{e}_\theta + (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\phi) \hat{e}_\phi] \times \\ &\quad \rho^{(2)}r(R, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) + \int_0^1 d\beta \vec{r}_{12} \hat{e}_r \rho^{(2)}(R - \beta \vec{r}_{12}, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Introduciendo la dependencia vectorial se obtiene las componentes normales y tangenciales

$$P_N(R) = kT\rho - \frac{1}{2} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \vec{r}_{12} \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_r \right) \times \rho^{(2)}(R - \beta \vec{r}_{12}, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.68)$$

$$P_T(R) = kT\rho(R) - \frac{1}{4} \int d\vec{r}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left[ (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\theta) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_\theta \right) + (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\phi) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_\phi \right) \right] \rho^{(2)}(R, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.69)$$

$$\left[ (\vec{r}_{12} \cdot \hat{e}_\phi) \left( \frac{\partial u(12)}{\partial \vec{r}_{12}} \cdot \hat{e}_\phi \right) \right] \rho^{(2)}(R, \vec{r}_{12}; \Omega_1, \Omega_2) \quad (4.70)$$

#### 4.1. Tensor de esfuerzos molecular: Walton-Gubbins.

Estas son distintas expresiones del tensor de presión, que podemos usar en el fundamento teórico que se ha establecido en este trabajo, para obtener otros resultados en forma paralela al que hemos obtenido. En todo caso también podría ser una manera de confirmar resultados. Comparando la expresión de la componente normal del tensor de esfuerzos ecs. (4.26) y (4.59), en lo que concierne a la contribución de la región inhomogénea. Se puede notar que son completamente diferentes, la primera depende exclusivamente del perfil de una partícula y del potencial de interacción, mientras que la segunda depende de la densidad par y del potencial de interacción. Esto por supuesto no representa ningún impedimento para poder realizar el análisis en forma paralela al realizado en la sección anterior

Para realizar los desarrollos se deben llevar a cabo distintas aproximaciones y simplificaciones en las cantidades que intervienen en el tensor de esfuerzos. Una de ellas podría ser a través de la densidad par, la cual contiene información de dos partículas. Sin embargo, una aproximación de esta también implica considerar un desarrollo en la función de distribución radial de dos partículas.

Comenzamos considerando la densidad de dos partículas  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \Omega, \Omega'; r)$ , la cual se puede aproximar como [1, 9],

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Omega_1, \Omega_2; r) = \rho(\vec{r}, \omega) \rho(\vec{r}', \omega') g(r, \Omega, \Omega') \quad (4.71)$$

donde  $\rho(\vec{r}, \omega)$ ,  $\rho(\vec{r}', \omega')$ , son las funciones de densidad de una partícula con su respectiva orientación y  $g(r)$  es la función de distribución radial de un líquido uniforme. Para obtener resultados concretos y poder avanzar en la descripción del sistema, se debe introducir una aproximación del perfil de densidad del mismo orden que el considerado en la sección anterior, de igual manera la función de distribución radial se debe aproximar como la función de correlación. Se propone el desarrollo para la función de distribución radial de acuerdo con la ec.(2.43),

$$g(r, \Omega, \Omega') = g_0(r) + g_\Delta \Delta(1, 2) + g_D D(1, 2) + \dots \quad (4.72)$$

De acuerdo con la expresión de ec. (4.59), se requiere aproximar el perfil de densidad de acuerdo con la ec. (4.22) y repetir las simplificaciones de acuerdo con el desarrollo principal. Sin embargo, por simple inspección se puede notar la correspondencia entre ambos puntos de vista.

Por otro lado, las expresiones presentadas del tensor para la simetría esférica ofrecen otra oportunidad para realizar una extensión mas del trabajo. Sin embargo, esto constituye por si mismo un trabajo independiente al que se ha realizado. Debido a que se deben realizar otras consideraciones y aproximaciones propias de esta simetría. Esperamos realizar este análisis como parte de un trabajo futuro.

## Capítulo 5

### Conclusiones

En este trabajo se ha construido la infraestructura teórica <sup>1</sup> para describir el comportamiento de un fluido de un solo componente formado por moléculas no esféricas, o con grados de libertad de orientación. Partiendo de la teoría de funcionales de la densidad se ha construido una ecuación de balance de fuerzas de primeros principios, la cual sugiere la existencia de un tensor de esfuerzos. Este tensor de esfuerzos se puede calcular de primeros principios. Bajo la hipótesis de que la intercara se puede modelar como un medio continuo elástico bidimensional, se realiza el cálculo del gran potencial de equilibrio, el cual representa el costo en energía para mantener la superficie con esa geometría, con las moléculas con su respectiva orientación. El resultado obtenido para esta cantidad solo requiere de la componente normal del tensor de esfuerzos, el cual consta de dos contribuciones ec. (3.15), una de las fases homogéneas del bulto y otra de la región interfacial. En este sentido la infraestructura es completamente similar a la desarrollada para los sistemas con interacción esféricamente simétrica [9, 22]. La diferencia entre ambas formulaciones, radica en que en la última los resultados dependen de una interacción que es antisimétrica, además existe una contribución adicional en la energía libre debido a esta interacción, como usualmente ocurre para estos sistemas [1]. Este paralelismo en la descripción entre los sistemas polar y no polar, nos ha permitido conjeturar una expresión para el tensor de esfuerzos del fluido polar en estado de equilibrio. Por lo tanto, se ha propuesto la forma del tensor de esfuerzos para este sistema ec.(3.17), con la cual se han obtenido los resultados principales. Las expresiones microscópicas de las componentes del tensor de presión y la energía libre que representa el gran potencial esta en completo acuerdo con el que predicen otros enfoque [45, 46]. Aunque la estructura teórica desarrollada es completamente general, en esta teoría es necesario proporcionar una aproximación de la energía libre, para poder derivar expresiones microscópicas explícitas de las cantidades involucradas. En este caso se ha considerado una aproximación que consta de dos contribuciones. Una debida a la energía libre del sistema ideal (entrópica), otra de exceso ec. (3.18), la cual se subdivide en dos partes ec. (3.20), una debida al hecho de que se trata de un sistema de esferas duras, y otra que contiene información de la interacción dipolar del sistema. Para el cálculo de las propiedades físicas del sistema solo contribuye la información de la energía libre de exceso. Para el tensor de esfuerzos de la región interfacial se puede notar que las dos contribuciones están presentes, una debida al hecho de que se trata de un sistema de esferas duras y otra debida a la naturaleza dipolar del sistema.

---

Por la presencia del campo eléctrico, se expresa el resultado en términos de la polarización. Indicando de esta manera que además del momento dipolar original que tienen las moléculas, existe otra contribución debida a la naturaleza dipolar del sistema. De igual manera se puede notar un comportamiento similar en el resultado obtenido para la energía libre del sistema. Las dos aproximaciones que nos han permitido alcanzar este resultado, son las siguientes: (1) el desarrollo del perfil de densidad en potencias de los polinomios de Legendre ec. (4.22), del cual se captura la primera aproximación (2) El desarrollo de la función de correlación ec. (2.43) del fluido homogéneo en función de las bases  $\{1, \Delta, D\}$ . También ha sido clave para el desarrollo del trabajo, la hipótesis de que el tensor de esfuerzos se puede generalizar ec. (3.17) siguiendo la misma estrategia que las otras cantidades presentadas en el capítulo II.

Es importante mencionar que no hemos considerado la descripción del sistema con una interacción Stocmayer, sino que hemos considerado una aproximación más simple. Hemos considerado que la interacción entre las moléculas se pueden modelar como esferas duras, mas la contribución de la interacción dipolar. Mientras que en el modelo de Stock mayer se forma con la interacción de Lennard-Jones mas la interacción dipolo-dipolo. Sin embargo, a pesar de todas las simplificaciones introducidas, aun existen ciertas características generales que se preservan en este trabajo. Como por ejemplo el hecho de que los resultados para el tensor de esfuerzos y energía libre sean aplicables para cualquier geometría. Queremos enfatizar que aquí solo hemos realizados el análisis de la geometría mas sencilla, cuando la región interfacial se encuentra formando una estructura plana. Esto es debido a que para sistemas polares, no es común hallar el análisis de geometrías mas complicadas para comparar resultados. Sin embargo, consideraremos situaciones mas generales de geometrías más complicada en trabajos futuros. También es importante mencionar, que en la ultima sección se ha comentado sobre la posibilidad de usar tensor de Walton-Gubbins, dentro del formalismo construido, esto también abre las posibilidades de considerar geometrías más complicadas. En este mismo contexto, se puede plantear la generalización del trabajo de Walton-Gubbins, para superficies arbitrarias y su aplicación en este formalismo. Finalmente nos gustaria mencionar que los desarrollos teóricos realizados en este trabajo de tesis de maestría son completamente general y se pueden extender facilmente a sistemas de varios componentes, también se puede realizar el estudio para sistemas con interacción dipolo-cuadrupolo. Estas y las situaciones mencionadas previamente, son algunas de las perspectivas de trabajo futuro.

## Bibliografía

- [1] <sup>9</sup> C. G. Gray, K. E. Gubbins, Theory of Molecular Fluids Fundamentals Vol I, (Oxford University Press, New York, 1984).
- [2] C. G. Gray, K. E. Gubbins, and C. G. Joslin, Theory of Molecular Fluids Vol II. , (Oxford University Press, New York, 2011).
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple liquid, (Academic Press, 2009).
- [4] Douglas Henderson, Fundamental of Inhomogeneous Fluids, (Marcel Dekker, New York, 1992).
- [5] Evans R. Adv. Phys. **28**, 143 (1979).
- [6] 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).
- [7] <sup>1</sup> Thorsten Hiester, S. Dietrich, Klaus Mecke, J. of Chem. Phys. **125**, 184701, (2006).
- [8] <sup>32</sup> Edgar M. Blokhuis and Alan E. van Giessen, J. Phys. Condens. Matter, **25**, 225003 (2013).
- [9] <sup>52</sup> José G. Segovia-López and Adrian Carbajal-Domínguez, Entropy, **17**, 1916 (2015).
- [10] <sup>30</sup> Mark A. Heald and Jerry B. Marion, Classical Electromagnetic Radiation third edition, (Saunders College Publishing, USA 1995).
- [11] <sup>38</sup> John David Jackson, Classical Electrodynamics third edition, (John Wiley & Sons, USA 1999)
- [12] <sup>34</sup> V. B. Warshavsky and X. C. Zeng, Phys. Rev. E, **68**, 011203, (2003).
- [13] Peter <sup>43</sup> Frödl and S. Dietrich, Phys. Rev. A, **45**, 7330, (1992).
- [14] <sup>1</sup> Percus J. K. The Equilibrium Theory of Classical Fluids (New York, incorporated Publishers) (1964).
- [15] <sup>16</sup> S. M. Thompson, K. E. Gubbins, and J. M. Haile , J. Chem. Phys. **75**, 1325, (1981).

- [16] <sup>35</sup> D. Y. C. Chang and G. R. Walker, *Mol. Phys.* **47**, 881 (1982).
- [17] J. Eggebrecht, K. E. Gubbins, S. M. Thompson, *J. Chem. Phys.* **86**, 2286 (1987).
- [18] P. I. Teixeira and Telo da Gama, *J. Phys. Condens. Matter* **3** 1, (1991).
- [19] V. Romero-Rochín and J. K. Percus, *Phys. Rev. E* **53**, 5130, (1996): *J. K. Percus J. Math. Phys.* **37**, 1259 (1996).
- [20] José G. Segovia-López and Víctor Romero-Rochí, *Phys. Rev. E.* **73**, 2160-1(2006).
- [21] <sup>16</sup> José G. Segovia-López, Adolfo Zamora, and J. A. Santiago, *J. Chem. Phys.* **135** 064102 (2011)
- [22] <sup>1</sup> J. G. Segovia-López, Adolfo Zamora, and J. A. Santiago *Rev. Mex. Fis.* **59**, 236 (2013)
- [23] <sup>1</sup> J. K. Percus, *J. Math. Phys.* **37**, 1259 (1996).
- [24] Herbert B. Callen, second edition, *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, (John Wiley & Sons, USA 1985).
- [25] R. K. Pathria, 2da. edi. *Statistical Mechanics*, Elsevier Butterworth Heinemann, Madras India (2004).
- [26] Swapan K. Ghosh. *Density functional theory and multiscale materials modeling*, *Bull. Matter. Sci*, vol. 26, No. 1, January 2003, pp. 3-12. Indian Academy of Sciences.
- [27] Parr R.G. and Yang W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press,(1989).
- [28] <sup>58</sup> Hohenberg P. and W. Kohn, *Phy. Rev.* **136**, 3B (1994).
- [29] <sup>4</sup> Saam, W. F., and Ebner, C. *Phys. Rev. A* **15**, 2566 (1977).
- [30] <sup>29</sup> Kalos, M. H., Percus, J. K., and Rao, M. *J. Stat. Phys.* **17**, 111 (1977).
- [31] <sup>62</sup> *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Douglas Henderson, Cap. 3 R. Evans University of Bristol, England (1992).
- [32] <sup>20</sup> Tarazona, P., and Evans, R.. *Mol. Phys.* **48**, 799 (1983).
- [33] <sup>4</sup> Dietrich, S. (1988). In *Phase Transitions and Critical Phenomena* (C. Domb and J. L. Lebowitz, eds.), Academic Press, New York, Vol. 12, p.1.
- [34] <sup>4</sup> Sullivan, D. E., and Telo da Gama, M. M. (1986). In *Fluid Interfacial Phenomena* (C. A. Crpxton, ed.), Wiley, New York p. 45.
- [35] <sup>4</sup> Tarazona, P., Telo da Gama, M. M., and Evans, R. *Mol. Phys.* **49**, 283,301 (1983).

## Bibliografía

---

- [36] <sup>45</sup> S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes* (Westview Press, Boulder, 2003).
- [37] F. David, in *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, edited by D. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg (World Scientific, Singapore, 2004).
- [38] D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, New York, 2002).
- [39] H. Goldstein, C. Poole and J. Safko, *Classical Mechanics*, (Addison Wesley, USA, 2002).
- [40] A. Cemal Eringen, *Nonlocal Continuum field Theories*, Springer Verlag, New York (20029).
- [41] <sup>33</sup> J. P. R. B. Walton y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **55**, 679, (1985)
- [42] <sup>37</sup> Schofield P. and Henderson J. R. *Proc. R. Soc. A*, **379**, 231, (1982).
- [43] <sup>15</sup> Irving J. H. and Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).
- [44] M. Muradi and G. Ricayzen, *Mol. Phys.* **68**, 903, (1989).
- [45] Z. Tang, L. E. Scriven and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **96**, 4639, (1992)
- [46] D. Henderson, *Condens. Matter Phys.* **14**, 33001-1, (2011).
- [47] N. F. Carhahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
- [48] P. Tarazona, *Phys. Rev. A*. **31**, 2672 (1985).
- [49] <sup>1</sup> L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, (Pergamon Press, Oxford, 1984).
- [50] <sup>50</sup> Harasima A. *Adv. Chem Phys.*, **1**, 203 (1958).

# Teoría Macroscópica de Fluidos Polares

ORIGINALITY REPORT

8%

SIMILARITY INDEX

## PRIMARY SOURCES

1	<a href="http://core.ac.uk">core.ac.uk</a> Internet	244 words — 1%
2	<a href="http://es.wikipedia.org">es.wikipedia.org</a> Internet	83 words — < 1%
3	<a href="http://epdf.tips">epdf.tips</a> Internet	72 words — < 1%
4	<a href="http://ftp.rush.edu">ftp.rush.edu</a> Internet	72 words — < 1%
5	<a href="http://www.phy.bris.ac.uk">www.phy.bris.ac.uk</a> Internet	67 words — < 1%
6	<a href="http://vsip.info">vsip.info</a> Internet	57 words — < 1%
7	<a href="http://qdoc.tips">qdoc.tips</a> Internet	56 words — < 1%
8	<a href="http://hdl.handle.net">hdl.handle.net</a> Internet	51 words — < 1%
9	<a href="http://link.springer.com">link.springer.com</a> Internet	48 words — < 1%
10	<a href="http://documentop.com">documentop.com</a> Internet	47 words — < 1%
11	<a href="http://ri2.bib.udo.edu.ve">ri2.bib.udo.edu.ve</a> Internet	38 words — < 1%

12	<a href="#">idoc.pub</a> Internet	32 words — < 1%
13	<a href="#">issuu.com</a> Internet	32 words — < 1%
14	<a href="#">orbilu.uni.lu</a> Internet	32 words — < 1%
15	<a href="#">vdoc.pub</a> Internet	32 words — < 1%
16	<a href="#">aip.scitation.org</a> Internet	31 words — < 1%
17	<a href="#">ia600300.us.archive.org</a> Internet	24 words — < 1%
18	<a href="#">docplayer.es</a> Internet	23 words — < 1%
19	<a href="#">fdocuments.mx</a> Internet	23 words — < 1%
20	<a href="#">www.eng.uc.edu</a> Internet	22 words — < 1%
21	<a href="#">repositorio.unap.edu.pe</a> Internet	20 words — < 1%
22	<a href="#">cybertesis.unmsm.edu.pe</a> Internet	19 words — < 1%
23	<a href="#">docplayer.com.br</a> Internet	18 words — < 1%
24	<a href="#">dokumen.pub</a> Internet	16 words — < 1%
25	<a href="#">hmong.es</a> Internet	16 words — < 1%

- 
- 26 [iq.coord.usb.ve](http://iq.coord.usb.ve)  
Internet 16 words — < 1%
- 
- 27 [salarcon.mat.utfsm.cl](http://salarcon.mat.utfsm.cl)  
Internet 16 words — < 1%
- 
- 28 [www.coursehero.com](http://www.coursehero.com)  
Internet 16 words — < 1%
- 
- 29 M. K.-H. Kiessling, J. K. Percus. "Hard-sphere fluids with chemical self-potentials", Journal of Mathematical Physics, 2010  
Crossref 15 words — < 1%
- 
- 30 [digital.library.unt.edu](http://digital.library.unt.edu)  
Internet 15 words — < 1%
- 
- 31 [es.unionpedia.org](http://es.unionpedia.org)  
Internet 15 words — < 1%
- 
- 32 Edgar M Blokhuis, Alan E van Giessen. "Density functional theory of a curved liquid-vapour interface: evaluation of the rigidity constants", Journal of Physics: Condensed Matter, 2013  
Crossref 14 words — < 1%
- 
- 33 Eggebrecht, J., S. M. Thompson, and K. E. Gubbins. "The liquid-vapor interface of simple polar fluids. II. Computer simulation", The Journal of Chemical Physics, 1987.  
Crossref 14 words — < 1%
- 
- 34 [www.eng.yale.edu](http://www.eng.yale.edu)  
Internet 14 words — < 1%
- 
- 35 Peter Frodl, S. Dietrich. "Bulk and interfacial properties of polar and molecular fluids", Physical Review A, 1992  
Crossref 13 words — < 1%
- 
- 36 [wiki2.org](http://wiki2.org)  
Internet 13 words — < 1%

- 
- 37 J.R. Henderson, Frank van Swol. "On the approach to complete wetting by gas at a liquid-wall interface", Molecular Physics, 2006  
Crossref 12 words — < 1%
- 
- 38 archive.org  
Internet 12 words — < 1%
- 
- 39 manglar.uninorte.edu.co  
Internet 11 words — < 1%
- 
- 40 Guzman angel, Daniela. "Estudio de la conversion catalitica De CO2 sobre estructuras organometalicas.", Pontificia Universidad Catolica de Chile (Chile), 2020  
ProQuest 10 words — < 1%
- 
- 41 J.Z. Wu. "Density Functional Theory for Liquid Structure and Thermodynamics", Structure and Bonding, 2009  
Crossref 10 words — < 1%
- 
- 42 Villalobos Rivera, Leslie V. "Molecular simulations of model Langmuir monolayers", Proquest, 20111108  
ProQuest 10 words — < 1%
- 
- 43 digitalcommons.unl.edu  
Internet 10 words — < 1%
- 
- 44 doi.org  
Internet 10 words — < 1%
- 
- 45 en.phys.uoa.gr  
Internet 10 words — < 1%
- 
- 46 kipdf.com  
Internet 10 words — < 1%
- 
- 47 procedimientospolicialesparaguay.blogspot.com  
Internet 10 words — < 1%

48	<a href="http://titus.phy.qub.ac.uk">titus.phy.qub.ac.uk</a> Internet	10 words — < 1%
49	<a href="http://www.tdx.cat">www.tdx.cat</a> Internet	10 words — < 1%
50	D.J. Lee, M.M. Telo da Gama, K.E. Gubbins. "The vapour-liquid interface for a Lennard-Jones model of argon-krypton mixtures", <i>Molecular Physics</i> , 2006 Crossref	9 words — < 1%
51	<a href="http://www.abcm.org.br">www.abcm.org.br</a> Internet	9 words — < 1%
52	<a href="http://www.mdpi.com">www.mdpi.com</a> Internet	9 words — < 1%
53	Guilherme Aparecido Santos Aguilar, Fernando A. Moala, Ricardo Puziol de Oliveira. "Marshall olkin extended exponentiated Gamma distribution and its applications", <i>Model Assisted Statistics and Applications</i> , 2022 Crossref	8 words — < 1%
54	Patricia Batista Grau. "Desarrollo de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico en diferentes condiciones para su aplicación en el área energética", <i>Universitat Politecnica de Valencia</i> , 2021 Crossref Posted Content	8 words — < 1%
55	V. B. Warshavsky, X. C. Zeng. "Fundamental measure density functional theory study of liquid-vapor interface of dipolar and quadrupolar fluids", <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 2013 Crossref	8 words — < 1%
56	<a href="http://ebin.pub">ebin.pub</a> Internet	8 words — < 1%
57	<a href="http://handbook.spherestandards.org">handbook.spherestandards.org</a> Internet	8 words — < 1%
58	<a href="http://the-eye.eu">the-eye.eu</a>	

Internet

8 words — < 1%

---

59 walet.phy.umist.ac.uk  
Internet

8 words — < 1%

---

60 www.slideshare.net  
Internet

8 words — < 1%

---

61 zagan.unizar.es  
Internet

7 words — < 1%

---

62 Borowko, M.. "Wetting of Crystalline Solids by  
Associating Fluids", Journal of Colloid And Interface  
Science, 20000501  
Crossref

6 words — < 1%

---

63 Flores Bautista, Maria Corazón. "Análisis Ab Initio  
de la adsorción del Ácidoacetilsalicílico por  
fullerenos de nitruro de boro(BxNy, X+Y=28)", Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla, 2024  
ProQuest

6 words — < 1%

---

EXCLUDE QUOTES OFF

EXCLUDE SOURCES OFF

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY OFF

EXCLUDE MATCHES OFF