Hamiltonianos efectivos de interfases libres en la teoria del funcional de la densidad

P.Tarazona, R.Checa*, E.Chacón.
Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada. Universidad Autónoma de Madrid
Insituto de Ciencias de Materiales de Madrid, CSIC,
E-28049 Madrid.

En la interfase entre dos fluidos aparecen, ademas de las fluctuaciones de volumen presentes en ambas fases, unas fluctuaciones térmicas superficiales conocidas como ondas capilares que fueron descritas inicialmente por Mandelstam-Smoluchowski y cuyo tratamiento dío lugar a la teoría de ondas capilares (CWT) que incluye los efectos de estas sobre un perfil exento de fluctuaciones superficiales (llamado intrínseco). Su incorporación es mediante un hamiltoniano efectivo de interfase $\mathcal{H_I}$ definido como un funcional de una variable colectiva $\xi(\vec{R})$ dada en el plano de la interfase y que representa la separación instantánea de las dos fases en coexistencia. CWT construye $\mathcal{H_I}$ basandose en consideraciones macroscópicas de modo que equivale a γ_{lv} veces la variación de área de la superficie intrínseca respecto de la interfase plana.

Diversas propuestas se han realizado para derivar $\mathcal{H_I}[\xi]$ sobre una base más firme, desde extensiones fenomenológicas basadas en curvaturas de la interfase hasta teorías que parten de las interacciones a nivel molecular. De forma genérica, en el espacio de Fourier y en aproximación gaussiana las diferentes propuestas encajan en una forma:

$$H_I[\{\xi_q\}] = \frac{A}{2}\sum_{|q|} q^2\gamma(q)|\xi_q|^2 + O(|\xi_q|^4) \tag{1}$$

Lo que permite comparar los diferentes hamiltonianos efectivos mediante una tensión superficial $\gamma(q)$. CWT asume por tanto que $\gamma(q) = \gamma_{lv}$, hecho correcto en el límite $q \sim 0$. La forma de $\mathcal{H_{CWT}}$ implica que las interfases necesitan un tamaño superficial finito (que surge como un q_{min} en la suma anterior) para estar tener una anchura de la interfase bien definida en ausencia de campos externos que limiten las ondas capilares. Este hecho ha provocado que los perfiles de densidad obtenidos de teorías donde el área de la interfase no aparece y poseen una anchura definida en el límite termodinámico sean interpretados como perfiles intrínsecos en lugar de verse como perfiles de equilibrio de una interfase fluido-fluido. El otro límite a la suma, $q_{max} \sim 2\pi/\sigma$, suele entenderse relacionado con el tamaño molecular y aparece externo a CWT. Conviene notar que $\gamma(q)$ creciente en este regimen permite evitar introducirlo *ad hoc* por la propia estructura de $\mathcal{H_I}$ y las simulaciones más elaboradas encuentran de hecho $\gamma(q)$ monotonamente creciente.

En este contexto la teoría del funcional de la densidad (DFT) permite estudiar un fluido inhomogéneo desde un nivel molecular a un nivel macroscópico y la correcta estimación dentro de ella de un hamiltoniano de interfase efectivo es una vía idónea de entender las interfases fluidas y postular tanto $\mathcal{H_I}$ como $\gamma(q)$. Sin embargo hamiltonianos efectivos obtenidos desde DFT inicialmente predecian $\gamma(q)$ decreciente y su mejora[2] encontraba una $\gamma(q)$ creciente para valores de q próximos al que se consideraba q_{max} en CWT pero arrastrando el problema del decrecimiento en una región amplia del espectro en q de $\mathcal{H_I}$.

En este trabajo[3] se analizan estas propuestas basadas en hamiltonianos efectivos obtenidos dentro de DFT mediante

$$H_{DF}[\xi] \equiv \Omega[\rho_\xi(\vec{r})] - \Omega[\rho_{DF}(z)] \tag{2}$$

y que interpretan por tanto ρ_{DF} como un perfil intrínseco sin CW. Mostramos que la definición anterior[1] *implica* obtener $\gamma(q)$ decrecientes desde el límite común $\gamma(q \sim 0) = \gamma_{lv}$. Esto provoca replantear la definición dentro de DFT de $\mathcal{H_I}$ y colateralmente recuperar la interpretación de ρ_{DF} como un perfil con presencia parcial de ondas capilares[4].

---

* ramiro.checa@uam.es
[1] Complementada con un *crossing criterion*, $\rho(\vec{R}, \xi(\vec{R})) = \bar{\rho}$, para determinar ξ. Por tanto involucra minimizar un funcional bajo una ligadura dada por la expresión anterior.
[2] K.R. Mecke and S. Dietrich. Phys. Rev. E. **59** 6766 (1999).
[3] P. Tarazona, R. Checa and E. Chacón. Phys. Rev. Lett. **99** 196101 (2007).
[4] R. Checa, E. Chacón and P. Tarazona. Phys. Rev. E. **70** 061601 (2004), J.V. Sengers and J.M.J. van Leeuwen. Phys. Rev. A. **39** 6346 (1989).