

TESIS DOCTORALES

ACERCAMIENTOS ARRIBA-ABAJO Y ABAJO-ARRIBA PARA MODELOS DE DIFUSIÓN DISCRETA

En muchos países existen estándares para los niveles máximos de grasa en productos lácteos. En Estados Unidos, por ejemplo, la leche entera debe contener al menos un 3,25% de grasa. El resto de la leche es un fluido acuoso que contiene carbohidratos disueltos, proteínas y minerales. Este fluido acuoso está hecho de partículas de entre 1 \AA y 3 \AA , mientras que los ácidos grasos presentes (el 3,25%) son mayormente triglicéridos de entre $0,2 \text{ \mu m}$ y 15 \mu m . Hablamos aquí de la leche porque es un ejemplo arquetípico de lo que conocemos como suspensión coloidal, una sustancia compuesta por partículas insolubles (en este caso, los triglicéridos) dispersas en un fluido (el medio acuoso). Otros ejemplos similares de coloides podrían ser la tinta o la sangre. El polvo y la niebla son también coloides, en este caso formados por partículas inmersas no en líquidos sino en gases.

En 1827, mientras estudiaba la estructura del polen, R. Brown encontró lo que él llamó un «movimiento vivo» en granos de polen de alrededor de 7 \mu m de longitud inmersos en agua. El movimiento consistía no solo en un cambio en las posiciones relativas de los granos de polen (que aparentaban tener un movimiento errático) sino también en un cambio de forma. De sus subsiguientes experimentos concluyó que había encontrado lo que él llamó «los elementos constituyentes, o moléculas elementales de los cuerpos orgánicos». Posteriores experimentos le mostraron que esas *moléculas* aparecían tanto en la materia orgánica como en la materia inorgánica. Se trataba en todos los casos de un movimiento que no nacía de las corrientes de arrastre del propio del fluido en el que las moléculas estaban inmersas, ni de la evaporación gradual del fluido, ni de las interacciones de las distintas moléculas entre sí. Brown pensó, tras descartar todas estas explicaciones, que el movimiento pertenecía a las propias partículas.

Fue en 1905 cuando, usando la teoría cinético molecular, Einstein demostró que para mezclas muy diluidas

el comportamiento de moléculas disueltas era idéntico al de partículas suspendidas. La teoría de Einstein del movimiento Browniano explica de hecho el movimiento del polen. Las moléculas que Brown describía no se movían por sí mismas sino por las colisiones con las partículas que conformaban el fluido. En la Fig. 1 vemos por ejemplo partículas coloidales inmersas, a la izquierda, en un fluido. A la derecha, rodeadas por partículas suspendidas. Einstein demostró que ambas descripciones eran completamente equivalentes. La teoría de Einstein, y los posteriores experimentos de Perrin y su equipo, establecieron la primera evidencia atomística de la Naturaleza.

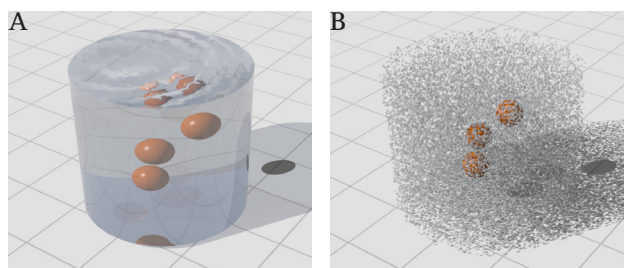


Figura 1. Suspensión coloidal vista desde una perspectiva hidrodinámica (A) y atomística (B). Los trabajos de Einstein demostraron que ambas perspectivas son equivalentes y que el movimiento de las partículas coloidales (en naranja) se debe a las colisiones con las partículas que conforman el solvente.

En esta visión atomística, las leyes de la Mecánica Clásica pueden usarse para predecir la evolución temporal de los constituyentes de una suspensión coloidal. Formalmente necesitaríamos proporcionar las posiciones y velocidades iniciales de *todas* las partículas que conforman la suspensión coloidal. Solo de esta forma podríamos predecir la evolución temporal del sistema termodinámico. Para dar cuenta de la imposibilidad real que supone este tratamiento, recuperemos de nuevo el ejemplo de la leche. En un milímetro cúbico de leche entera hay del orden de $n \sim 10^{20}$ moléculas de agua y del orden de $N \sim 10^{16}$ moléculas de ácidos grasos. En función de la simetría y del número de dimensiones del problema, necesitaríamos del orden de $(n+N)$ condiciones iniciales para resolver las correspondientes $(n+N)$ ecuaciones del movimiento. Encontrar una solución para las posiciones y velocidades de todas las partículas en el tiempo es, desde un punto de vista analítico, una tarea inabordable.

Una vez descartada la solución analítica para las ecuaciones de evolución, podríamos intentar hacer uso de un ordenador para obtener soluciones aproximadas para la posición y la velocidad de las partículas que conforman nuestra suspensión coloidal. La idea inicial es discretizar el tiempo en pequeños intervalos (lo que llamamos pasos de tiempo, Δt) y evaluar la posición y la velocidad de *cada* partícula en *cada* paso de tiempo. El procedimiento consiste en realizar simulaciones numéricas para obtener soluciones aproximadas de las leyes de evolución; es lo que llamamos Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés). El problema con el que nos encontramos al trabajar con suspensiones coloidales es que, típicamente, en un fluido se producen del orden de 10^{20} colisiones por segundo. Para poder capturar la dinámica de la suspensión coloidal necesitaríamos utilizar un paso de tiempo mucho menor que el tiempo típico de colisión (es decir, $\Delta t \sim 10^{-21}$). Dado que la posición de una partícula coloidal evoluciona en una escala temporal del orden de 10^{-3} segundos, necesitaríamos un número incommensurable de evaluaciones de la posición y de la velocidad de *cada* partícula en la suspensión coloidal para obtener, simplemente, un pequeño desplazamiento en una partícula coloidal. Debemos por tanto concluir que las ecuaciones dinámicas para la evolución de una suspensión coloidal son imposibles de resolver tanto analítica como computacionalmente, incluso para suspensiones con volúmenes tan pequeños como un milímetro cúbico.

La descripción dada en el párrafo anterior, que tiene en cuenta las posiciones y velocidades de *todas* las partículas en la suspensión coloidal, es lo que llamamos un nivel de descripción microscópico. Esta descripción microscópica es muy detallada ya que permite en principio recuperar, en cualquier momento, el estado exacto (posición y velocidad) de cualquier partícula que pertenezca a la suspensión coloidal. Algunas veces podemos sin embargo estar interesados solo en información parcial o somera (es lo que llamamos una descripción de *grano grueso*). Por ejemplo, podemos querer conocer simplemente la posición de las partículas coloidales, independientemente de la posición o la velocidad de las partículas solventes. O podríamos estar interesados únicamente en el número total de partículas coloidales. Este sería el nivel de descripción más grueso, llamado el nivel de descripción macroscópico. Entre los niveles micro- y macro- hay muchos otros niveles (llamados mesoscópicos) de descripción. La cantidad de información retenida

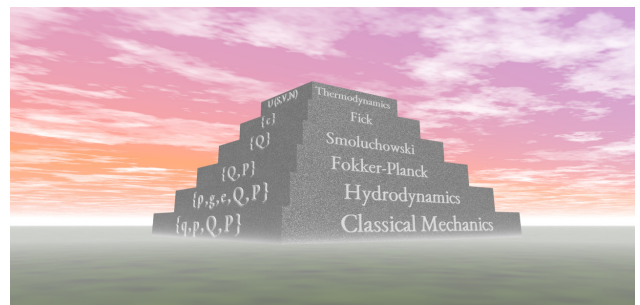


Figura 2. Los niveles de descripción de un sistema físico pueden visualizarse como los peldaños de un ziggurat. La base del ziggurat lo conforma el nivel de descripción microscópico, el nivel más detallado y extenso de todos. Al subir los siguientes peldaños perdemos información, alcanzando niveles de descripción menos detallados pero de los que es más fácil extraer propiedades. El último nivel de descripción, la cima del ziggurat, es el nivel macroscópico. La termodinámica nos da propiedades de equilibrio, perdiendo todos los detalles sobre la información dinámica del sistema en estudio.

(en forma de grados de libertad del sistema) define precisamente el nivel de descripción en el que nos encontramos. La información eliminada al hacer una descripción más somera normalmente se incorpora a las ecuaciones de evolución como términos disipativos o estocásticos. La selección de un conjunto de variables de grano grueso u otro recae, en última instancia, en la presencia de una separación de escalas temporales entre las variables que retenemos (las de grano grueso, llamadas también variables lentas) y las que eliminamos (variables rápidas).

Uno de los niveles de descripción más interesante es el nivel de descripción de Fick (en un punto intermedio entre la descripción microscópica y la descripción macroscópica, según se ilustra en la Fig. 2). Se trata de una descripción de grano grueso en la que estamos interesados en el número de partículas coloidales en una región del espacio alrededor de un punto \mathbf{r} . El nivel de descripción de Fick está caracterizado por elegir como variable relevante el campo de concentración $c(\mathbf{r}, t)$. En este nivel de descripción sabemos cuántas partículas hay en una región, pero no dónde está cada una de ellas exactamente. La ecuación de evolución para el campo de concentración, en el caso de una suspensión muy diluida, es la famosa ecuación de Fick, que relaciona la derivada temporal de la concentración con su derivada segunda respecto del espacio. Esta ecuación no es más que un caso particular de la más general ecuación de difusión *determinista*

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \left[\Gamma(c(\mathbf{r}, t)) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} [c(\mathbf{r}, t)] \right]$$

donde $\Gamma(c)$ es un coeficiente de movilidad y $F[c]$ un funcional de energía libre. Esta ecuación ha sido el foco de la teoría del funcional dinámico de la densidad (DDFT, por sus siglas en inglés) para el estudio de la dinámica de suspensiones coloidales. Es una ecuación paradigmática en el sentido en que captura dos características esenciales de los sistemas fuera del equilibrio. Por un lado, conserva exactamente el número de partículas. Por otro, asegura que el campo de concentración converge hacia una situación estacionaria.

De cara a incluir fluctuaciones térmicas muchas veces presente en los sistemas termodinámicos, la ecuación de difusión anterior suele escribirse en la forma

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \left[\Gamma(c(\mathbf{r}, t)) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c(\mathbf{r}, t)} [c(\mathbf{r}, t)] \right] + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t)$$

donde, siguiendo el trabajo pionero de Landau y Lifshitz, las fluctuaciones se introducen como la divergencia de un flujo aleatorio. Este flujo aleatorio es, a su vez, proporcional a un número aleatorio gaussiano; es lo que define esta ecuación como una ecuación de difusión estocástica.

A pesar de la similitud formal entre las ecuaciones de difusión determinista y estocástica, son en realidad ecuaciones muy diferentes. Desde un punto de vista puramente matemático, la propia existencia de una ecuación estocástica como la anterior es delicada, debido precisamente a que tanto el flujo aleatorio como el propio campo de concentración son objetos muy irregulares. Ya para el modelo de energía libre de Ginzburg-Landau se demuestra que la función de partición es divergente para dimensiones $D > 1$, un fenómeno conocido como *catástrofe ultravioleta*. Es por tanto esencial tratar de entender el significado físico de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación estocástica.

En esta tesis doctoral hacemos uso de la teoría del *coarse-graining*, una poderosa herramienta que nos permite obtener, partiendo de un nivel de descripción microscópico y bajo las aproximaciones adecuadas, una ecuación cerrada para la probabilidad de encontrar cualquier partícula coloidal en un punto \mathbf{r} del espacio. Tanto la energía libre como la movilidad toman entonces expresiones concretas (cerradas) en términos de la dinámica microscópica subyacente. Esta misma teoría, por otro lado, permite también definir variables discretas mesoscópicas (como por ejemplo el número de partículas coloidales por unidad de volumen alrededor de un punto \mathbf{r}) y escribir una ecuación de evolución (mesoscópica) para estas variables. Siguiendo este último procedimien-

to obtenemos expresiones *discretas* para la energía libre y para la movilidad. La transición entre este mundo discreto y el continuo es algo usual en la bibliografía, pero no está exenta de problemas conceptuales. En la tesis nos preguntamos si, partiendo de una ecuación discreta construida con la teoría del *coarse-graining*, y dado un modelo para la energía libre y la movilidad, existe un límite en el que se obtenga, precisamente, la ecuación de difusión estocástica *continua* original.

Por un lado hacemos uso del llamado acercamiento abajo-arriba, partiendo de la dinámica microscópica y planteando ecuaciones discretas para las variables mesoscópicas. Al hacer una discretización cada vez más fina observamos que existe una convergencia hacia un cierto límite para modelos unidimensionales. Por otro lado invertimos la ruta y seguimos un acercamiento arriba-abajo, planteamos una ecuación del continuo, la discretizamos mediante técnicas de análisis numérico y recuperamos, en el mundo discreto, las ecuaciones correspondientes al acercamiento abajo-arriba. Lo que concluimos es que ambos acercamientos dan lugar a las mismas ecuaciones que, esta vez sí, nos permiten dar un significado físico a las variables que intervienen en ella, tanto en su versión discreta como en su versión continua. Observamos en las simulaciones realizadas que, efectivamente, existe (¡en una dimensión!) un límite continuo para modelos de energía libre de Ginzburg-Landau. El hecho de que en $D > 1$ no exista un límite continuo nos hace pensar que el mero concepto de «límite continuo» queda en entredicho en el momento en que nos planteamos la validez física del problema. Lo cierto es que todos los modelos que usamos para la energía libre, por ejemplo, imponen sus propias restricciones físicas (sus rangos de validez) en los parámetros del sistema. Ya el propio van Kampen lo hizo en la derivación original del modelo de van der Waals. Son estas restricciones, en última instancia, las que dan un límite físico a la resolución máxima de la discretización efectuada. No podemos ir más allá y alcanzar una descripción continua ya que la propia validez de los modelos que usamos deja de tener sentido. El mensaje principal de la tesis doctoral es claro: *lo que la física nos dice es que dejemos de preocuparnos y nos olvidemos del límite continuo*. Nuestros modelos se circunscriben a un ámbito discreto y, como tal, no debemos nosotros ir más allá de esa discretización.

Jaime Arturo de la Torre Rodríguez
Dpto. de Física Fundamental