

Universidad Nacional de Educación a Distancia.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física Fundamental.

TESIS DOCTORAL

Micro-reología computacional

Adolfo Vázquez Quesada.

Licenciado en Física por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Madrid, 2009

Universidad Nacional de Educación a Distancia.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física Fundamental.

Micro-reología computacional

Adolfo Vázquez Quesada.

Licenciado en Física por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.

*Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.*

Dirigida por:

Prof. Pep Español Garrigós.
Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Madrid, 2009

Les agradezco a Pep Español y a Marco Ellero todo lo que he aprendido con ellos y el trabajo suyo que también hay en esta tesis, a Mar Serrano y a Carmen Hijón su colaboración y ayuda durante este tiempo y en general a los amigos de la UNED su compañía a lo largo de estos años. También a Mercedes le agradezco su comprensión y apoyo incondicional.

Índice general

Índice General.	iv
1. Introducción.	1
1.1. Fluidos complejos	1
1.2. Micro-reología	2
1.3. Modelos de simulación de fluidos complejos	8
1.4. GENERIC	11
1.5. Desarrollo de la tesis	16
2. Modelo de fluido newtoniano	21
2.1. Modelo GENERIC de un fluido newtoniano	22
2.1.1. Dinámica determinista	25
2.1.2. Dinámica no determinista	32
2.2. Modelo SDPD de fluido newtoniano	36
2.2.1. Volumen SDPD	36
2.2.2. Discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes	39
2.2.3. Relación entre el modelo SDPD y GENERIC	47
2.2.4. Integración numérica de la ecuación diferencial estocástica	48
2.2.5. Ecuación de estado	50
3. Modelo de suspensión coloidal	53
3.1. Introducción de las condiciones de contorno	54
3.1.1. Dinámica reversible: impenetrabilidad de la pared	56
3.1.2. Dinámica irreversible: fricción del fluido con la pared	59

3.1.3.	Simulaciones	64
3.2.	Modelo GENERIC de suspensión coloidal	69
3.2.1.	Dinámica determinista	72
3.2.2.	Dinámica no determinista	79
3.3.	Modelo SDPD de suspensión coloidal	80
3.3.1.	Condiciones de contorno	80
3.3.2.	Dinámica determinista	82
3.3.3.	Dinámica no determinista	85
3.3.4.	Escalado consistente de las fluctuaciones térmicas.	87
4.	Modelo SDPD de fluido viscoelástico	91
4.1.	Introducción al modelo	92
4.2.	Dinámica determinista	96
4.3.	Dinámica no determinista	105
4.4.	Ecuación de estado	110
4.5.	Simulaciones	111
4.5.1.	Flujo de Kolmogorov	113
4.5.2.	Fluctuaciones térmicas en el equilibrio	117
5.	Modelo SDPD de suspensión coloidal en un medio viscoelástico	119
5.1.	Introducción de las condiciones de contorno	120
5.1.1.	Impenetrabilidad de la pared	121
5.1.2.	Interacción del solvente con la pared	123
5.1.3.	Simulaciones	125
5.2.	Modelo SDPD de suspensión coloidal en un medio viscoelástico	128
5.2.1.	Dinámica reversible	131
5.2.2.	Dinámica irreversible	138
5.2.3.	Dinámica no determinista	140
6.	Conclusiones y perspectivas	143

A. Expresiones explícitas de algunas funciones del modelo SDPD	147
A.1. Función $F(r)$	147
A.2. Función $\Delta(h)$	148
A.3. Función $\psi(h)$	149
A.4. Función $\psi_1(h)$	151
A.5. Función $\psi_2(h)$	153
A.6. Función $\xi(h)$	154
B. Cálculo de las integrales (2.67) y (2.68)	157
C. Propiedades de σ	161
Bibliografía.	163

Capítulo 1

Introducción.

1.1. Fluidos complejos

En nuestra vida diaria encontramos multitud de sustancias que no son sólidas, pero cuyo comportamiento tampoco es similar al de un fluido simple como pueda ser el agua. Estos materiales también son fluidos, pero al mismo tiempo tienen, en mayor o menor grado, propiedades típicas de los sólidos. Tales sistemas se engloban en el grupo de los denominados fluidos complejos que incluyen suspensiones, geles, emulsiones, espumas, etc.

Si aplicamos un esfuerzo sobre un fluido simple, éste inmediatamente inicia un movimiento cuya velocidad es proporcional al esfuerzo aplicado. Debido a que el comportamiento de estos fluidos fue descrito por primera vez por Newton, también reciben el nombre de fluidos newtonianos. Sin embargo, en los fluidos complejos no se da dicha proporcionalidad, debido a que presentan en su seno estructuras más o menos complicadas con una escala de longitud característica mucho mayor que la de las moléculas que componen el fluido, pero a su vez, mucho menor que la escala macroscópica. El comportamiento complejo de este tipo de sistemas se debe a la interacción entre estas mesoestructuras y el flujo del fluido.

En este trabajo nos centraremos en el comportamiento viscoelástico de los fluidos. Todos los fluidos, además de tener un rozamiento interno (viscosidad), presentan elasticidad. Cuando ésta última es muy pequeña se puede considerar que el fluido es newtoniano; pero en los fluidos complejos, a causa de que albergan en su seno mesoestructuras, este compor-

tamiento no es, en general, despreciable. Éste es el caso, por ejemplo, de las suspensiones poliméricas, que contienen moléculas orgánicas con cadenas de carbono muy largas que se pueden plegar y girar de múltiples formas, enganchándose unas con otras y generando marañas de moléculas con propiedades elásticas que se transfieren al comportamiento macroscópico del fluido.

Otros fluidos complejos que son importantes en esta tesis son las suspensiones coloidales. Éstas están constituidas por fluidos que en su interior albergan partículas de un tamaño del orden de micrómetros o incluso de nanómetros. La presencia de estas partículas puede cambiar notablemente las propiedades macroscópicas del fluido. En general, la forma en la que se estructuren las partículas coloidales y cómo interactúen entre sí determinarán el comportamiento macroscópico del sistema.

El estudio del comportamiento de los fluidos complejos es de aplicación en multitud de campos, como por ejemplo en el de la industria [98, 99, 9, 13], la biología [43, 55, 94] la medicina [88, 39, 45] o la industria alimenticia [20, 35, 50, 71], entre otros.

A la hora de abordar el estudio de un fluido complejo, el problema que surge es que existen muchas escalas espaciales y temporales características que pueden ser distintas en muchos órdenes de magnitud. Como no se tienen soluciones analíticas para resolver la evolución de estos sistemas, las simulaciones por ordenador son una herramienta muy valiosa y, tal vez, imprescindible para alcanzar una mejor comprensión de estos sistemas.

1.2. Micro-reología

La reología [51, 3, 15, 56] es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de un medio para determinar sus propiedades viscoelásticas. Tradicionalmente, este estudio se ha llevado a cabo mediante reómetros, que son mecanismos que someten a un esfuerzo a la muestra de sustancia de interés, estudiando la deformación que se genera.

Recientemente se ha desarrollado una nueva técnica experimental para estudiar el comportamiento mecánico de los fluidos viscoelásticos, denominada micro-reología [60, 33, 93]. La técnica consiste en observar cómo se mueve una partícula microscópica en el interior

de un fluido para inferir, a partir de dicho movimiento, las propiedades viscoelásticas de éste.

Para que nos hagamos una idea de cómo funciona esta técnica experimental, supongamos que la partícula no se encuentra en un fluido viscoelástico, sino en el seno de un fluido newtoniano. La partícula será golpeada por las moléculas de fluido, siguiendo un camino aleatorio: éste es el bien conocido movimiento browniano. El desplazamiento cuadrático medio a lo largo del eje x de la partícula aumenta linealmente con el tiempo t , y la constante de proporcionalidad viene dada por el coeficiente de difusión de ésta: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. Este coeficiente depende de la temperatura T del sistema, de la viscosidad η del fluido y del tamaño y geometría de la partícula. Si, por ejemplo, la partícula fuera una esfera de radio a , el coeficiente de difusión vendría dado por $D = k_B T / (6\pi\eta a)$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Así pues, si medimos $\langle x^2 \rangle$ y conocemos el tamaño de la partícula y la temperatura del fluido, entonces podremos determinar la viscosidad.

Supongamos ahora que la partícula, en lugar de estar en un fluido newtoniano, se encuentra en un medio totalmente elástico. Ésta se moverá de nuevo, pues las moléculas del medio la golpean; pero la partícula ahora no difundirá, tal y como hacía en el fluido newtoniano, sino que transmitirá toda la energía que adquiera al estado elástico del medio. Para tiempos lo suficientemente grandes, la partícula adquirirá una energía media de $k_B T / 2$ por grado de libertad y se comportará como si estuviera sujeta por un muelle. Por lo tanto, su energía elástica media y su energía térmica media serán iguales: $K \langle x^2 \rangle / 2 = k_B T / 2$, donde K es la constante elástica. De esta forma, si conocemos la temperatura del medio y medimos $\langle x^2 \rangle$, podremos deducir K .

Por lo tanto, midiendo el desplazamiento cuadrático medio de una partícula microscópica podemos determinar la viscosidad de un fluido newtoniano, o la elasticidad de un medio elástico puro. De forma parecida, el desplazamiento cuadrático medio de una partícula microscópica en un fluido viscoelástico se puede relacionar con las propiedades viscoelásticas de éste.

Una forma de abordar el estudio reológico de un medio, es aplicando una deformación de cizalla $\gamma(\omega) = \gamma_o \sin(\omega t)$ dependiente sinusoidalmente del tiempo y con frecuencia ω , y midiendo el esfuerzo cortante $\tau(\omega)$ inducido. Éste se puede escribir de forma compleja

como

$$\tau^*(\omega) = \tau(\omega)e^{i\phi} = \tau_0 e^{i\omega t} e^{i\phi} \quad (1.1)$$

donde ϕ es el desfase que hay entre la oscilación de la deformación aplicada y la oscilación de la tensión generada. En un fluido puramente elástico este desfase es nulo, pues la respuesta a la deformación es instantánea; en un sólido perfectamente elástico el desfase es de 90 grados. En un medio viscoelástico ϕ se encuentra entre estos dos valores. De forma similar se definen la deformación de cizalla compleja $\gamma^*(\omega)$ y la velocidad de la deformación de cizalla compleja $\dot{\gamma}^*(\omega)$

$$\begin{aligned} \gamma^*(\omega) &= \gamma_0 e^{i\omega t} e^{-i\frac{\pi}{2}} \\ \dot{\gamma}^*(\omega) &= \dot{\gamma}_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (1.2)$$

La ecuación (1.1) también se puede escribir como

$$\tau^*(\omega) = \tau(\omega) \cos(\phi) + i\tau(\omega) \sin(\phi) = \tau'(\omega) + i\tau''(\omega) \quad (1.3)$$

donde $\tau'(\omega)$ es el denominado esfuerzo viscoso, mientras que $\tau''(\omega)$ es el esfuerzo elástico. Se define la viscosidad compleja como:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\dot{\gamma}^*(\omega)} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1.4)$$

De forma similar, se define el coeficiente de rigidez complejo como

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1.5)$$

donde $G'(\omega)$ es el módulo de almacenamiento y $G''(\omega)$ el de pérdida. La dinámica de los fluidos complejos posee, en general, varias escalas de tiempo que se reflejan en la forma de la función $G^*(\omega)$. Por esta razón, determinar su forma funcional es el objetivo

de los experimentos reológicos. El coeficiente de rigidez complejo $G^*(\omega)$ puede también definirse en términos de la transformada de Fourier de la respuesta del material a una deformación [14]: por causalidad, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ están relacionados por las relaciones de Kramers-Kronig.

Consideremos ahora el movimiento de una pequeña partícula esférica de radio a con la misma densidad que el fluido en el que está inmersa, que se puede expresar mediante la siguiente ecuación de Langevin

$$m\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{f}_R(t) + \int_0^t \zeta(t-\tau)\mathbf{v}(\tau)d\tau \quad (1.6)$$

donde m es la masa de la partícula, $\mathbf{v}(t)$ su velocidad y $\mathbf{f}_R(t)$ es el conjunto de todas las fuerzas aleatorias que actúan sobre la partícula, que incluye las fuerzas entre partículas y las fuerzas brownianas. El término integral representa el comportamiento viscoso del fluido e incorpora una función de memoria $\zeta(t)$ generalizada y dependiente del tiempo. Haciendo ahora la transformada unilateral de Laplace de la ecuación (1.6), se obtiene

$$\tilde{\mathbf{v}}(s) = \frac{\tilde{\mathbf{f}}^R(s) + m\mathbf{v}(0)}{ms + \tilde{\zeta}(s)} \quad (1.7)$$

donde s representa la frecuencia en el espacio de Laplace. El término ms es un término de inercia y, dado que la partícula considerada es microscópica, puede ser despreciado al compararlo con el término disipativo $\tilde{\zeta}(s)$. Además, si consideramos que el medio es isótropo, se puede relacionar la correlación de la velocidad con el desplazamiento cuadrático medio mediante la siguiente expresión

$$\langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle = s^2 \frac{\langle \Delta \tilde{r}^2 \rangle}{6} \quad (1.8)$$

Si además suponemos que la función de memoria microscópica es proporcional a la viscosidad del fluido dependiente de la frecuencia (ecuación de Stokes-Einstein generalizada)

$$\tilde{\eta}(s) = \frac{\tilde{\zeta}(s)}{6\pi a}, \quad (1.9)$$

multiplicando la ecuación (1.7) por $v(0)$, promediando y utilizando el teorema de equipartición de energía, se obtiene

$$G(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle} \quad (1.10)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del medio y $G(s) \equiv s\tilde{\eta}(s)$. Para comparar con datos mecánicos se requiere tener $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$; sin embargo, gracias a que estas funciones obedecen a las relaciones de Kramers-Kronig, no son funciones independientes, y ambas pueden ser determinadas de una única función real $\tilde{G}(s)$. Se podría, en principio, calcular la transformada inversa unilateral de Laplace y después hacer la transformada de Fourier, pero en lugar de eso, lo que se hace es ajustar $\tilde{G}(s)$ mediante una forma funcional de la variable real s , y después, obtener la función compleja $G^*(\omega)$ sustituyendo $i\omega$ por s . Se pueden identificar entonces las funciones $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ como las partes real e imaginaria respectivamente. Esto asegura que las relaciones de Kramers-Kronig sean satisfechas en el rango de frecuencias en el que se esté trabajando. Como podemos apreciar en la ecuación (1.10), la micro-reología establece una relación general entre las propiedades reológicas de un fluido complejo y el desplazamiento cuadrático medio de las partículas que se encuentren en su interior.

Esta técnica puede funcionar mal si el fluido viscoelástico no es homogéneo a pequeñas escalas, especialmente en caso de que la partícula que observemos sea más pequeña que las inhomogeneidades, pues podríamos entonces obtener medidas diferentes dependiendo de si la partícula observada se encuentra dentro o fuera de éstas. Por ejemplo, si, mediante micro-reología, estamos estudiando una emulsión, en la que las inhomogeneidades son las pequeñas micelas de la fase dispersa que flotan en el seno de la fase continua, puede ocurrir que la partícula de prueba con la que tomamos medidas sea demasiado pequeña, por lo que no se obtendrían los mismos resultados si ésta se encuentra dentro de las micelas o fuera de ellas. Se puede subsanar este problema observando la correlación del movimiento de *dos* partículas microscópicas que se encuentren cerca la una de la otra [53, 19, 61, 42, 1]. La micro-reología tiene varias ventajas sobre las técnicas tradicionales de reología:

- El tamaño de las muestras que se puede estudiar con la micro-reología es mucho más

pequeño que el que se puede estudiar con un reómetro. Mientras que con los segundos se estudian las propiedades viscoelásticas de materiales con volúmenes del orden de los mililitros, con la micro-reología se pueden estudiar volúmenes de muestra del orden de los microlitros, nanolitros e incluso picolitros [17, 58, 73, 70]. Esto tiene la ventaja de que se pueden estudiar las propiedades reológicas de materiales difíciles de obtener en grandes cantidades, como es el caso de ciertos fluidos biológicos.

- Mientras que con un reómetro se hacen medidas macroscópicas de la viscoelasticidad de la muestra, en el sentido de que se obtienen medidas promedio sobre el volumen de la muestra, con la micro-reología se obtienen medidas microscópicas, pues estamos midiendo la viscoelasticidad en la posición donde se encuentra la partícula microscópica que estamos observando, es decir, estamos haciendo medidas locales. Esto permite, por ejemplo, estudiar la viscoelasticidad en el interior de una célula [97, 52, 95, 2, 94].
- Para deducir cuáles son las propiedades viscoelásticas del medio, se suelen utilizar esfuerzos dependientes sinusoidalmente del tiempo. El estudio de la relación entre dichos esfuerzos y las deformaciones que causan permite obtener información sobre el comportamiento viscoso y el comportamiento elástico de la muestra por separado, y su dependencia con la escala temporal. Con un reómetro, se pueden alcanzar frecuencias del orden de los hertzios. Estas frecuencias resultan pequeñas comparadas con las que se alcanzan usando la micro-reología, que permite hacer un estudio más extenso, pues se pueden llegar a frecuencias de oscilación hasta un millón de veces mayor [32, 12, 69].

A pesar de ser una técnica muy potente en el estudio de las propiedades viscoelásticas del medio, todavía hay algunas cuestiones sin resolver sobre la micro-reología.

1. Como ya hemos dicho, en la micro-reología observamos el movimiento de una partícula inmersa en el fluido a estudiar, y de este movimiento inferimos cuáles son las propiedades viscoelásticas del medio. Es importante saber cómo afecta la propia presencia de esta partícula a las medidas micro-reológicas.

2. En los fluidos viscoelásticos existen muchas otras partículas microscópicas además de las que son objeto de estudio para tomar medidas. Es importante saber cómo afectan hidrodinámicamente este conjunto de partículas a las medidas micro-reológicas.
3. El fluido de estudio se encuentra en el interior de una celda que lo confina, por lo que es importante estudiar la interacción hidrodinámica de las paredes de dicha celda con las partículas de estudio. Nótese que estas interacciones son de largo alcance, por lo que es de esperar que su influencia sea importante.
4. La relación entre las propiedades viscoelásticas del medio y el movimiento de la partícula que se observa se hace a través de una relación de Stokes-Einstein generalizada. Es necesario saber cuál es el rango de validez de dicha ecuación [53, 54], pues se han hecho una serie de aproximaciones y generalizaciones para poder utilizarla.

Todas estas cuestiones hacen importante desarrollar modelos computacionales que permitan simular esta técnica experimental, ayudándonos a profundizar más en nuestro conocimiento de este tipo de sistemas complejos para responder algunas de las cuestiones que nos hemos planteado. El objetivo final de la tesis es desarrollar un método que permita simular numéricamente esta técnica.

1.3. Modelos de simulación de fluidos complejos

Al plantearnos cómo hacer para simular un fluido complejo, podemos proceder determinando cuáles son las posiciones y velocidades iniciales de sus moléculas, y resolviendo sus ecuaciones de movimiento para ver cómo evolucionan. Ésta es la forma de proceder de la técnica denominada Dinámica Molecular (*Molecular Dynamics* o MD) [41, 37, 76]. El problema con esta técnica, es que la escala temporal de evolución de las variables moleculares es muchísimo más pequeña que la escala típica de tiempo asociada a cualquier microestructura de un fluido complejo. Esto hace que la simulación de cualquier proceso de interés en un fluido de este tipo requiera una cantidad de tiempo de computación inabordable.

Otro enfoque para simular fluidos complejos es la discretización de las ecuaciones hidrodinámicas y resolverlas numéricamente. Existen diversas técnicas que utilizan esta forma de proceder, y todas ellas las podemos clasificar en dos grandes grupos:

- **Métodos eulerianos**

En estos métodos se resuelven las ecuaciones de evolución de los campos del fluido en puntos fijos del espacio. Entre éstos se encuentran los métodos de diferencias finitas y de volúmenes finitos [72, 30, 29]. El problema de este tipo de métodos es que es difícil aplicarlos de forma sistemática a situaciones complejas, tales como la presencia de superficies libres, partículas coloidales, geometrías complejas y variables, etc. Otro problema, que presentan estos métodos de simulación, es que no introducen fluctuaciones térmicas, que son importantes a escalas mesoscópicas y necesarias para simular procesos difusivos.

Un método de simulación euleriano en el que sí que se pueden introducir fluctuaciones térmicas y tener en cuenta geometrías complejas y variables es el modelo *Lattice Boltzmann Equation* (LBE) [47, 38, 21, 48], que es una técnica de simulación basada en la teoría cinética, en la que el fluido es representado mediante puntos que se mueven en una red siguiendo ciertas reglas de propagación y colisión.

- **Métodos lagrangianos**

En este tipo de métodos, las ecuaciones de evolución de los campos del fluido se resuelven en puntos que se mueven con el flujo hidrodinámico. Una de las técnicas lagrangianas más populares es la Smoothed Particle Hydrodynamics o SPH [64]. Esta técnica fue desarrollada inicialmente para resolver problemas de astrofísica [57, 31] y aunque posteriormente, se ha seguido utilizando ampliamente en el mismo campo [4, 5], también se ha usado en otras áreas de la física, como en la simulación de fluidos viscosos [84]. En la SPH el fluido se representa mediante un conjunto de partículas que se mueven con el flujo. Las ecuaciones de Navier-Stokes se discretizan y se resuelven en las posiciones de dichas partículas mediante un polinomio de interpolación. El hecho de que el método SPH sea un modelo lagrangiano en el que no hay que definir una red entre sus partículas, hace que se pueda aplicar de

forma natural a condiciones de contorno complejas como, por ejemplo, superficies libres [63, 80, 81, 75, 44, 28, 11, 10], interfases entre fluidos [65, 87, 86, 85] o paredes deformables [66]. Uno de los problemas de los que adolece la SPH es que no introduce las fluctuaciones térmicas. Existen otras técnicas de simulación de fluidos en las que sí que se pueden introducir las fluctuaciones, como por ejemplo el modelo *Dissipative Particle Dynamics* (DPD) [40, 27, 24], que se originó como un modelo para simular fluidos newtonianos con ruido térmico a escala mesoscópica; posteriormente se ha utilizado para simular sistemas más complejos [7, 18, 77, 8, 46, 82, 83]. Con la DPD, el fluido es simulado mediante puntos que se mueven por el espacio, intercambiando entre sí momento y energía, y generando un comportamiento hidrodinámico [23]. En el modelo se postulan cuáles son las fuerzas con las que interaccionan dichos puntos, de forma que conserven la energía y el momento lineal del sistema. Este modelo adolece de ciertos problemas [36, 74, 59], pues no permite una elección arbitraria de la ecuación de estado y no se sabe, a priori, qué coeficientes de transporte estamos utilizando. En cuanto a las fluctuaciones térmicas, se introducen en DPD de forma muy sencilla, pero no existe un criterio claro sobre la dependencia de las fluctuaciones en función de la cantidad de fluido representada por cada punto.

Recientemente, se ha desarrollado un método de simulación denominado *Smoothed Dissipative Particle Dynamics* (SDPD) [26], que introduce mejoras respecto al modelo DPD. Para desarrollar la SDPD, se utiliza el formalismo termodinámico denominado GENERIC [34, 68, 67] que establece la estructura general de las ecuaciones de evolución de un sistema que cumpla las dos primeras leyes de la termodinámica y el teorema de fluctuación-disipación. Utilizando este formalismo termodinámico se puede desarrollar un modelo general de fluido, representado mediante partículas, que se transforma en un modelo SPH cuando definimos el volumen como se hace en dicha técnica, con la diferencia, de que ahora, tenemos en GENERIC una guía para introducir las fluctuaciones térmicas de forma consistente. Por lo tanto, la SDPD tiene las mejores cualidades de los dos modelos DPD y SPH:

1. Como en la SPH, se permite una elección arbitraria de la ecuación de estado.

2. Dado que el modelo SDPD es una discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes, existe una relación clara entre los coeficientes de transporte y los parámetros de la simulación.
3. Como en la DPD, podemos introducir fluctuaciones térmicas.

y alguna más: [89]

- Las fluctuaciones térmicas se introducen de forma consistente, de tal manera que se cumple el teorema de fluctuación-disipación de forma automática (sin necesidad de ajustar ningún parámetro).

Así pues, podemos decir que el modelo SDPD es un modelo SPH en el que se han introducido fluctuaciones térmicas de forma consistente.

1.4. GENERIC

Resumiremos brevemente en este apartado el formalismo termodinámico GENERIC, que es clave en el desarrollo del modelo SDPD y que utilizaremos en la formulación de los modelos de simulación que presentaremos en esta tesis.

El formalismo GENERIC (*General Equation for the Nonequilibrium Reversible-Irreversible Coupling*) [34, 68, 67] es una estructura termodinámica que surge tras la búsqueda de una estructura común en las ecuaciones dinámicas para procesos fuera del equilibrio que cumplan la primera y segunda leyes de la termodinámica. Esta estructura nos permitirá desarrollar modelos de simulación de fluidos termodinámicamente consistentes mediante partículas, es decir, modelos de partículas en los que se cumpla el teorema de fluctuación-disipación, en los que la entropía aumente con el tiempo y en los que la energía y otros invariantes del sistema, como por ejemplo el momento lineal, se conserven.

Distinguiremos dos partes en las ecuaciones dinámicas de las variables relevantes: la parte determinista y la parte no determinista. Un sistema que sigue una dinámica determinista, tiene la propiedad de que si conocemos el estado completo del sistema en un momento dado, y sabemos con exactitud las interacciones que se dan en éste, seremos capaces de

determinar con total exactitud cualquier estado futuro del sistema, e incluso describir con exactitud cualquier estado por el que el sistema ya haya pasado. La existencia de sistemas deterministas en el mundo real está limitado por la Teoría del Caos: al no poder conocer con total precisión el estado de un sistema, no podremos reproducir con total exactitud un estado futuro de dicho sistema. No obstante, el interés en los sistemas deterministas no desaparece por esta restricción, pues si conocemos con suficiente exactitud el estado actual de un sistema determinado, podremos predecir con suficiente precisión el estado del sistema en un futuro cercano. A su vez, la dinámica determinista de un modelo, se puede dividir en dos partes: las dinámicas reversible e irreversible. La parte reversible de la dinámica se refiere a la parte de la dinámica que no cambia la entropía del sistema. Para conseguir hacer un proceso reversible, el sistema tiene que ir desde un estado de equilibrio hasta otro, pasando por infinitos estados de equilibrio. Por supuesto, los procesos puramente reversibles son procesos ideales, y no pueden darse en la naturaleza, pues la acción de llevar al sistema a través de infinitos procesos de equilibrio requiere un tiempo infinito. Por esta razón, es necesario incluir en el modelo una dinámica irreversible, que se refiera a los procesos en los que la entropía sí que cambia, o dicho de otra forma, supongan que hay algún tipo de reordenamiento en la estructura interna del sistema. Entre otras aportaciones irreversibles, se encuentran los procesos de fricción, o los intercambios de temperatura.

Hemos de notar que cuando hacemos un modelo de partícula fluida como el que estamos proponiendo en este trabajo, estamos describiendo el sistema con muchísimas menos variables que si hacemos una descripción microscópica. En esta última, el sistema queda determinado por ciertas variables de las moléculas que lo componen, mientras que en el modelo que vamos a desarrollar, el sistema queda determinado por las variables que hayamos asignado a las partículas fluidas. Dado que cada partícula fluida representa una porción del sistema que contiene un número muy grande de moléculas, hemos disminuido notablemente el número de variables necesarias para la descripción del fluido. Este proceso de reducción de variables, sustituyendo las variables microscópicas por variables *más gruesas*, se denomina *coarse graining*. Al hacer *coarse graining* se pierde información del sistema en el proceso. Esta información perdida se puede modelar añadiendo cier-

tos términos aleatorios, que llamaremos fluctuaciones, a las ecuaciones de la dinámica; las fluctuaciones están relacionados con la dinámica irreversible mediante el Teorema de Fluctuación-Disipación. La dinámica descrita por estos términos aleatorios la denominaremos dinámica no determinista.

Como veremos, en el caso de un fluido las fluctuaciones serán importantes cuando tratemos con sistemas que tengan longitudes típicas por debajo de las micras. Si vamos aumentando el tamaño del sistema, estas fluctuaciones son cada vez menos importantes, hasta llegar a ser despreciables.

Supongamos que \mathbf{x} es el estado de un sistema en un determinado nivel de descripción. La ecuación que describe su dinámica determinista viene dada, según el formalismo GENERIC, por:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \underbrace{\mathbf{L} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}}}_{\text{Revers.}} + \underbrace{\mathbf{M} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}}}_{\text{Irrevers.}} \quad (1.11)$$

Tanto la energía E como la entropía S son funciones del estado \mathbf{x} en el que se encuentra el sistema. Las matrices \mathbf{L} y \mathbf{M} satisfacen ciertas propiedades: \mathbf{L} es antisimétrica, mientras que \mathbf{M} es simétrica y positiva semidefinida. También se cumplen las siguientes condiciones de degeneración:

$$\mathbf{L} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (1.12)$$

$$\mathbf{M} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (1.13)$$

Estas propiedades aseguran la Primera y la Segunda Ley de la termodinámica, es decir: $\dot{E} = 0$ y $\dot{S} \geq 0$. En el caso de que existan otros invariantes dinámicos $I(\mathbf{x})$ en el sistema, entonces se pueden añadir dos condiciones más:

$$\frac{\partial I}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{L} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial I}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{M} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} = 0 \quad (1.15)$$

lo que asegura que $\dot{I} = 0$.

Si además suponemos que las fluctuaciones no son despreciables, tenemos la siguiente ecuación diferencial estocástica:

$$d\mathbf{x} = \left[\mathbf{L} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{M} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} + k_B \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{M} \right] dt + d\tilde{\mathbf{x}} \quad (1.16)$$

El término estocástico $d\tilde{\mathbf{x}}$ es una combinación lineal de incrementos independientes del proceso de Wiener, y satisface la regla mnemotécnica de Itô:

$$d\tilde{\mathbf{x}}d\tilde{\mathbf{x}}^T = 2k_B \mathbf{M} dt \quad (1.17)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Esta última ecuación es una representación del teorema de fluctuación-disipación, que expresa el hecho de que la amplitud de las fluctuaciones térmicas es proporcional a la matriz disipativa \mathbf{M} . Nótese que la ecuación (1.17) implica que la matriz \mathbf{M} es simétrica y positiva definida.

Otra forma de escribir el término estocástico $d\tilde{\mathbf{x}}$ es la siguiente:

$$d\tilde{\mathbf{x}}^\mu = \mathbf{b}^{\mu\nu}(\mathbf{x}) d\mathbf{W}^\nu \quad (1.18)$$

donde los superíndices se refieren a las componentes tensoriales y donde los ruidos $d\mathbf{W}$ cumplen la regla mnemotécnica de Itô:

$$d\mathbf{W}^\mu d\mathbf{W}^\nu = \delta^{\mu\nu} dt \quad (1.19)$$

Entonces, podemos escribir la ecuación (1.17) como:

$$\mathbf{M}^{\mu\nu} = \frac{1}{2k_B} \mathbf{b}^{\mu\nu'} \mathbf{b}^{\nu\nu'} \quad (1.20)$$

Para garantizar que la energía total y los invariantes dinámicos no cambian en el tiempo, un requerimiento más fuerte es que se cumpla:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} \cdot d\tilde{\mathbf{x}} = 0 \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial I}{\partial \mathbf{x}} \cdot d\tilde{\mathbf{x}} = 0 \quad (1.22)$$

Estas dos ecuaciones, que son una buena guía para construir el ruido térmico en nuevos modelos, tienen una explicación geométrica sencilla: consideremos el espacio determinado por las variables relevantes \mathbf{x} del sistema. Entonces $E(\mathbf{x}) = E_T$ es la hipersuperficie de los puntos de este espacio en los que el sistema tiene la energía total E_T . Dado que $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}}$ es un vector perpendicular a la hipersuperficie $E(\mathbf{x}) = E_T$, la ecuación (1.21) expresa el hecho de que el cambio infinitesimal que se da en las variables relevantes debido a la presencia de fluctuaciones, representado por el vector $d\tilde{\mathbf{x}}$, es tangente a la hipersuperficie $E(\mathbf{x}) = E_T$. Esto hace que el sistema se mueva infinitesimalmente sobre esta hipersuperficie, asegurando entonces que la energía se conserve. La interpretación geométrica de (1.22) es similar.

Existe una ecuación de Fokker-Planck equivalente a la ecuación diferencial estocástica GENERIC (1.16):

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \left[\mathbf{L}(\mathbf{x}) \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) + \mathbf{M}(\mathbf{x}) \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) \right] + k_B \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) \quad (1.23)$$

La función de distribución de equilibrio que es solución de la ecuación de Fokker-Planck viene dada por la fórmula de Einstein para las fluctuaciones que, teniendo en cuenta los invariantes dinámicos del sistema, se puede escribir como [22]

$$P(\mathbf{x})^{eq} = \frac{1}{\mathcal{N}} \delta [E(\mathbf{x}) - E_0] \delta [I(\mathbf{x}) - I_0] \exp \left\{ \frac{S(\mathbf{x})}{k_B} \right\} \quad (1.24)$$

donde \mathcal{N} es una constante de normalización.

Como ya hemos dicho, el formalismo GENERIC determina cuál es la estructura general de la evolución de los sistemas que cumplen la primera y segunda leyes de la termodinámica y el teorema de fluctuación-disipación, lo que permite reescribir las ecuaciones dinámicas

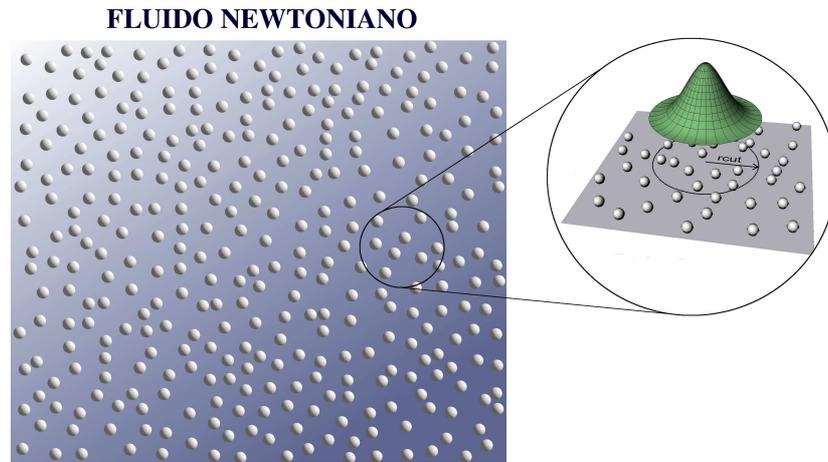


Figura 1.1: *Capítulo 2: modelo SDPD de fluido newtoniano. El fluido se representa mediante un conjunto de partículas, denominadas partículas fluidas. En la figura, en la que se muestra el esquema de un fluido SDPD bidimensional, aunque representemos cada partícula fluida como una pequeña bolita, en realidad, es un objeto más difuso, cuyas propiedades se calculan utilizando un polinomio de interpolación en un entorno de radio r_{cut} alrededor de su posición.*

de sistemas ya formulados de un modo más general. Por ejemplo, se ha comprobado que cumplen la estructura GENERIC las ecuaciones de Navier-Stokes, las ecuaciones de evolución de modelos de suspensiones poliméricas; o las de la hidrodinámica relativista entre otras [68, 67]. Pero en esta tesis utilizaremos GENERIC para desarrollar nuevos modelos asegurándonos, de esta forma, de que las ecuaciones que los describen no son inconsistentes desde el punto de vista físico.

1.5. Desarrollo de la tesis

El objetivo de esta tesis es, como ya hemos dicho, desarrollar una técnica de simulación que permita estudiar las condiciones que se dan en la micro-reología. El modelo SDPD permite modelar fluctuaciones térmicas de forma consistente, cumpliéndose además la primera y segunda leyes de la termodinámica. También permite introducir condiciones de contorno móviles y con geometrías complejas de forma relativamente sencilla. Así pues,

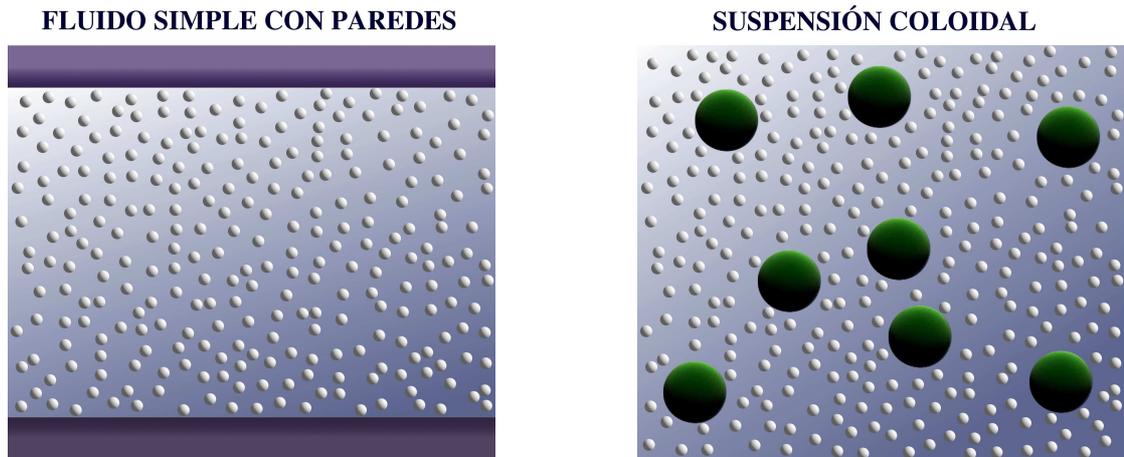


Figura 1.2: *Capítulo 3: Figura de la izquierda: esquema del modelo SDPD de fluido simple cuando hay paredes planas como condiciones de contorno. La fuerza de la pared sobre las partículas que representan al fluido es tal que éstas no podrán penetrarla, ni resbalar por su superficie (no slip). Figura de la derecha: esquema del modelo SDPD de suspensión coloidal. La interacción entre las partículas que representan al fluido y las partículas coloidales se modela de la misma forma que para las paredes.*

el modelo SDPD nos parece idóneo para desarrollar el trabajo de esta tesis. Presentamos a continuación un esquema de cómo está estructurada la tesis:

- En el capítulo 2 describiremos el modelo SDPD para un fluido simple (newtoniano y sin partículas coloidales). En la figura 1.1 se muestra un esquema explicativo de este modelo, que ya fue desarrollado en [26] y que sirve de base a los demás modelos presentados en esta tesis.
- En el capítulo 3 se describe un modelo SDPD de suspensión coloidal en solvente newtoniano. Como ya hemos dicho, una suspensión coloidal es un fluido que en su seno tiene partículas microscópicas. El comportamiento macroscópico del fluido se ve alterado por la presencia de estas partículas. Como aproximación al problema de las condiciones de contorno fluido-partícula coloidal, desarrollaremos un método para añadir paredes rígidas al fluido, describiendo cuáles son las interacciones fluido-pared (ver primer esquema de la figura 1.2). Esta interacción tendrá dos partes: una reversible, que da cuenta de la impenetrabilidad de la pared por el fluido, y otra

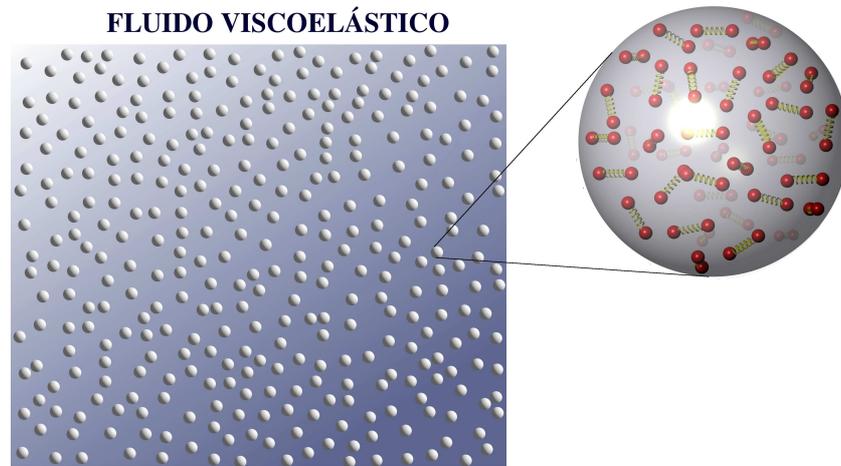


Figura 1.3: *Capítulo 4: esquema del modelo SDPD de fluido viscoelástico. El fluido es representado mediante partículas fluidas que en su interior albergan multitud de pequeños resortes. El estado elástico de cada partícula fluida viene dado por un tensor, denominado tensor de conformación.*

irreversible, que describe cuál es la fricción sobre el fluido. La suspensión coloidal (ver segundo esquema de la figura 1.2) se modela mediante un conjunto de esferas rígidas sumergidas en el fluido, que intercambian momento y energía con las partículas SDPD. Las condiciones de contorno desarrolladas para paredes planas, nos servirán para describir las interacciones fluido-partícula coloidal.

- En el capítulo 4, modelaremos un fluido viscoelástico sin partículas coloidales. Para ello, supondremos que en cada partícula SDPD hay inmersos multitud de polímeros que modelaremos como resortes lineales (ver figura 1.3). Podremos, entonces, añadir a cada una de las partículas que representan al fluido una nueva variable, denominada tensor de conformación. Éste nos da información acerca de cuál es el estado elástico de la partícula. Así mismo, es en este modelo en el que mejor se aprecia la potencia del formalismo termodinámico GENERIC [34, 68, 67], pues el desarrollo de modelos de fluido viscoelástico más complejos sólo requiere que redefinamos la entropía.
- En el capítulo 5 construimos finalmente un modelo de suspensión coloidal en un

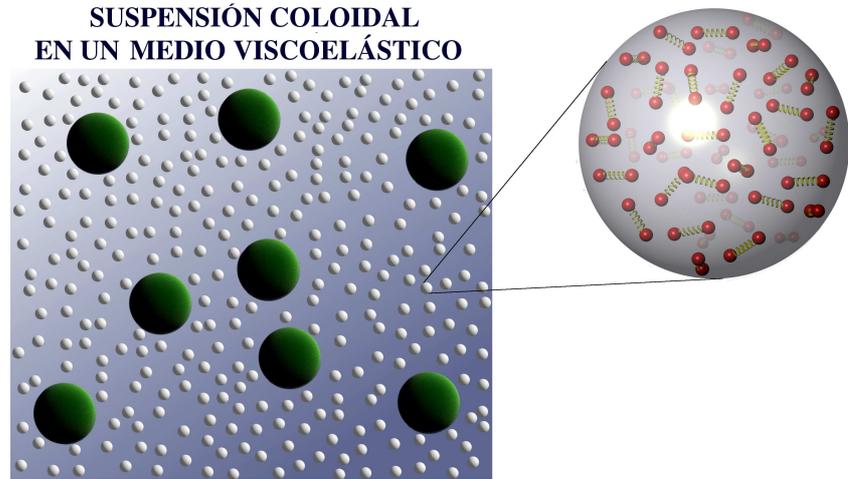


Figura 1.4: *Capítulo 5: Esquema del modelo SDPD de partículas coloidales inmersas en un medio viscoelástico. El solvente se modela de forma similar a como se hace para un fluido viscoelástico en el capítulo 4; las interacciones solvente-coloide son similares a las utilizadas en el capítulo 3.*

medio viscoelástico (ver figura 1.4). Al igual que en el capítulo 3, primero estudiaremos, como aproximación al problema, la forma en que se pueden introducir paredes planas en el modelo de fluido viscoelástico. Posteriormente, usaremos las condiciones de contorno fluido-pared para describir la interacción fluido-coloide.

La forma en que se construyen los tres modelos anteriores sigue siempre las mismas pautas. Primero desarrollamos un modelo de partículas general utilizando el formalismo GENERIC. Este modelo es termodinámicamente consistente, por lo que la energía del sistema permanece constante, y su entropía crece con el tiempo. Este modelo resulta ser bastante general pues faltan algunas cantidades por determinar: la definición del volumen de las partículas que representan al fluido, la ecuación de estado y las amplitudes de las fluctuaciones térmicas. Al hacer estas definiciones de forma adecuada, obtendremos ya un modelo que nos permitirá simular el sistema y poder abordar algunas de las cuestiones planteadas sobre la micro-reología.

Capítulo 2

Modelo de fluido newtoniano

El modelo SDPD (*Smoothed Dissipative Particle Dynamics*) de fluido newtoniano ya fue publicado en [26] y, aunque no es original de esta tesis, lo presentamos en este capítulo a modo explicativo, pues en él se basan todos los demás modelos que vamos a desarrollar. El principal requisito que queremos que cumpla nuestro modelo es el de ser termodinámicamente consistente, lo que implica que queremos que la energía del sistema sea una constante del movimiento, y que la entropía nunca disminuya con el tiempo. Otra condición que es importante para tener consistencia termodinámica en nuestro modelo es el cumplimiento del teorema de fluctuación-disipación. Nótese que este teorema carece de importancia si vamos a simular sistemas con longitudes características grandes, como ocurre, por ejemplo en el caso de simulaciones de barcos, aviones, olas de mar u otros objetos macroscópicos, en los que las fluctuaciones térmicas son despreciables. Los sistemas que nosotros pretendemos simular tienen longitudes características del orden del micrómetro, por lo que en ellos sí que son importantes las fluctuaciones térmicas. Por último, también pediremos que se cumpla la ley de conservación del momento lineal. El formalismo GENERIC (*General Equation for the NonEquilibrium Reversible-Irreversible Coupling*) [67, 34, 68] presentado en el capítulo 1 que, de forma general, describe la dinámica fuera del equilibrio de un sistema termodinámico para cierto nivel de descripción, será nuestra guía para construir un modelo que cumpla todos estos requisitos.

En la sección 2.1 utilizaremos GENERIC para desarrollar el modelo general de un fluido representado mediante un conjunto de partículas, de forma que cada una de ellas sea una

porción del fluido que interacciona con las demás intercambiando momento y energía. El estado de dichas partículas, a las que denominaremos partículas fluidas, vendrá determinado por un conjunto de variables relevantes; en este caso: posición, momento y entropía. Además, les dotaremos también de masa y de una serie de variables dependientes de las relevantes: volumen, densidad, energía, temperatura, etc.

El modelo que obtendremos es general en el sentido de que queda por determinar cómo definiremos el volumen de las partículas fluidas. De esta definición dependerá la técnica de simulación que posteriormente obtendremos. Por ejemplo, si utilizamos cada partícula como un nodo para construir una red de Voronoi, y definimos el volumen de las partículas como su correspondiente volumen de Voronoi ¹, se obtiene un modelo de fluido de partículas de Voronoi [78, 79]. En la sección 2.2 definiremos el volumen de cada partícula fluida mediante una función de interpolación sobre sus partículas vecinas, tal y como se hace en la técnica SPH (*Smoothed Particle Hydrodynamics*) [64]. Comprobaremos entonces que el modelo SPH es un caso particular del modelo GENERIC de partículas fluidas, lo que nos permitirá incluir de forma consistente las fluctuaciones térmicas en el modelo, formulando entonces el modelo SDPD.

2.1. Modelo GENERIC de un fluido newtoniano

Modelaremos el fluido mediante un conjunto de N_F partículas que denominaremos partículas fluidas. El estado de cada una de ellas quedará determinado por su posición \mathbf{r}_i , su momento \mathbf{p}_i y su entropía s_i , magnitudes que utilizaremos como variables relevantes del sistema. Además, las partículas tienen también una masa $m = M_T/N_F$, igual para todas ellas y constante en el tiempo. Una partícula fluida es lo suficientemente grande como para que pueda entenderse como un sistema termodinámico móvil, pero lo suficientemente pequeña como para que esté sometida a fluctuaciones térmicas. El estado \mathbf{x} del sistema tiene la siguiente forma:

¹Sea un conjunto de nodos situados en el espacio. El volumen de Voronoi de un nodo se define como el correspondiente al lugar geométrico que se encuentra más cerca de dicho nodo que de ningún otro.

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{r}_{N_F} \\ \mathbf{p}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{p}_{N_F} \\ s_1 \\ \vdots \\ s_{N_F} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{p}_i \\ s_i \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Si conocemos la posición, momento y entropía de todas las partículas fluidas en un momento dado, tendremos información suficiente como para conocer el estado del sistema en dicho momento. Cualquier otra cantidad que nos interese del sistema, se puede escribir en función de estas variables (y de la masa, que no consideramos variable relevante, porque hemos impuesto que no evoluciona con el tiempo). Dos cantidades que van a ser importantes para la dinámica del sistema son el volumen \mathcal{V}_i y la energía interna e_i de las partículas fluidas. Supondremos que el volumen es función de la posición de las partículas:

$$\mathcal{V}_i = \mathcal{V}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

La explicación de esta dependencia se basa en la idea de que si una partícula i tiene muchas partículas cerca, su volumen será menor que si tiene pocas, pues tiene que compartir el

espacio de su vecindad con más partículas.

En cuanto a la energía interna, supondremos que es función de la masa m , de la entropía s_i y del volumen \mathcal{V}_i de la propia partícula:

$$e_i = e(m, s_i, \mathcal{V}_i) \quad (2.3)$$

La dependencia de e_i con m la obviaremos a partir de ahora, pues la masa es la misma para todas las partículas fluidas. Nótese que la energía interna tiene una dependencia con las posiciones de las partículas fluidas a través del volumen de la partícula i . Cada partícula tiene también una presión P_i , y una temperatura T_i , dadas por la ecuación de estado:

$$T_i = \frac{\partial e}{\partial s_i} \quad (2.4)$$

$$P_i = -\frac{\partial e}{\partial \mathcal{V}_i} \quad (2.5)$$

Proponemos las siguientes expresiones para la energía y la entropía del sistema:

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} \left[\frac{p_i^2}{2m} + e(\mathcal{V}_i, s_i) \right] \quad (2.6)$$

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} s_i \quad (2.7)$$

es decir, la energía del sistema es igual a la suma de las energías cinéticas e internas de las partículas fluidas, y la entropía total es igual a la suma de las entropías de cada partícula que compone el sistema.

Para poder utilizar el formalismo GENERIC, tenemos que derivar la energía y la entropía respecto de las variables relevantes. Las derivadas de la energía son

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} &= -\sum_{i=1}^{N_F} P_i \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{r}_j} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_j} &= \mathbf{v}_j \\ \frac{\partial E}{\partial s_j} &= T_j \end{aligned} \quad (2.8)$$

mientras que las derivadas de la entropía son

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_j} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \mathbf{p}_j} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial s_j} &= 1\end{aligned}\tag{2.9}$$

2.1.1. Dinámica determinista

A continuación presentamos la parte determinista de la dinámica del modelo, que la dividimos, como ya apuntamos en la introducción, en una parte reversible, en la que los campos del fluido cambian por advección, y una irreversible, en la que las partículas fluidas interaccionan entre sí, reorganizando su estructura interna.

Dinámica reversible

La dinámica reversible del sistema viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte reversible de la ecuación (1.11), que aplicada a nuestras variables relevantes, se escribe explícitamente como:

$$\left. \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i \\ \dot{s}_i \end{pmatrix} \right|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{ij}^{rr} & \mathbf{L}_{ij}^{rp} & \mathbf{L}_{ij}^{rs} \\ \mathbf{L}_{ij}^{pr} & \mathbf{L}_{ij}^{pp} & \mathbf{L}_{ij}^{ps} \\ \mathbf{L}_{ij}^{sr} & \mathbf{L}_{ij}^{sp} & \mathbf{L}_{ij}^{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \mathcal{V}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \\ \mathbf{v}_j \\ T_j \end{pmatrix}\tag{2.10}$$

La matriz \mathbf{L} es una matriz en bloques, cuyos elementos \mathbf{L}_{ij} hemos de determinar. Para ello, exigiremos ciertas propiedades al sistema, que se traducirán en una serie de requisitos que ha de cumplir esta matriz.

- Queremos que la velocidad de cada partícula fluida se corresponda con el cambio en el tiempo de su posición, es decir, queremos que $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$ se cumpla exactamente.

Esto se consigue haciendo:

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_{ij}^{rr} &= \mathbf{L}_{ij}^{rs} = 0 \\ \mathbf{L}_{ij}^{rp} &= \mathbf{1}\delta_{ij}\end{aligned}\quad (2.11)$$

donde $\mathbf{1}$ es el tensor identidad, y δ_{ij} la delta de Kronecker; como la matriz \mathbf{L} es antisimétrica, también tenemos que:

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_{ij}^{sr} &= 0 \\ \mathbf{L}_{ij}^{pr} &= -\mathbf{1}\delta_{ij}\end{aligned}\quad (2.12)$$

Con este requisito hemos determinado los elementos de la primera fila y de la primera columna.

- Debe cumplirse la condición de degeneración (1.12).

Esta condición, como ya dijimos en la introducción, asegura que se cumpla la segunda ley de la termodinámica, que para un proceso reversible se limita a hacer que la entropía permanezca constante en el tiempo. De esta forma, determinamos los siguientes términos:

$$\mathbf{L}_{ij}^{ps} = \mathbf{L}_{ij}^{ss} = 0 \quad (2.13)$$

y por ser la matriz \mathbf{L} antisimétrica:

$$\mathbf{L}_{ij}^{sp} = 0 \quad (2.14)$$

- Sólo queda un término de la matriz \mathbf{L} por determinar: \mathbf{L}_{ij}^{pp} . Este término tiene que anularse, pues si no, la evolución reversible del momento lineal de las partículas dependería de su velocidad o de la velocidad de otras partículas. Por lo tanto

$$\mathbf{L}_{ij}^{pp} = 0 \quad (2.15)$$

De esta forma, hemos determinado todos los bloques de la matriz \mathbf{L} , obteniendo la siguiente expresión:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & 1\delta_{ij} & \mathbf{0} \\ -1\delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

que al sustituirla en la parte reversible de la ecuación (1.11), nos permite obtener la dinámica reversible del sistema.

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \mathcal{V}_k}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \dot{s}_i|_{\text{rev}} &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

La primera de estas ecuaciones, muestran el hecho de que las partículas se mueven de forma consistente con la velocidad que tienen. La segunda representa la evolución del momento de las partículas fluidas debido al gradiente de presiones. De hecho, esta ecuación sugiere la siguiente expresión discreta, asociada a la partícula i , para dicho gradiente:

$$(\nabla P)_i = -\frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{r}_i} P_j \quad (2.18)$$

La tercera ecuación de (2.17) determina que la entropía de las partículas individuales no cambia, lo cual, teniendo en cuenta (2.7), asegura la reversibilidad del proceso descrito por estas ecuaciones.

Dinámica irreversible

Para calcular la dinámica irreversible del sistema, que viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte irreversible de la ecuación (1.11), necesitamos determinar cómo es la matriz \mathbf{M} . Esto lo haremos utilizando el teorema de fluctuación-disipación, dado por la ecuación (1.17). Las fluctuaciones $d\tilde{\mathbf{x}}$ tienen la siguiente expresión

$$d\tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} d\tilde{\mathbf{r}}_i \\ d\tilde{\mathbf{p}}_i \\ d\tilde{s}_i \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Como no queremos procesos irreversibles asociados al cambio en la posición de las partículas, exigiremos que $d\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{0}$, $\forall i$. Sustituyendo (2.19) en (1.17) se obtiene

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2k_B dt} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{p}}_i d\tilde{\mathbf{p}}_j & d\tilde{\mathbf{p}}_i d\tilde{s}_j \\ \mathbf{0} & d\tilde{s}_i d\tilde{\mathbf{p}}_j & d\tilde{s}_i d\tilde{s}_j \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

es decir (nótese que la matriz \mathbf{M} es simétrica)

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{ij}^{pp} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{\mathbf{p}}_i d\tilde{\mathbf{p}}_j \\ \mathbf{M}_{ij}^{ps} = \mathbf{M}_{ji}^{sp} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{\mathbf{p}}_i d\tilde{s}_j \\ \mathbf{M}_{ij}^{ss} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{s}_i d\tilde{s}_j \end{aligned} \quad (2.21)$$

Tenemos ahora que determinar qué forma tienen estos términos estocásticos. Postularemos que estos ruidos, para una partícula fluida dada, se deben a interacciones a pares con otras partículas fluidas:

$$\begin{aligned}
d\tilde{\mathbf{p}}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} d\tilde{\mathbf{p}}_{ij} \\
T_i d\tilde{s}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} d\tilde{\epsilon}_{ij} + \sum_{j=1}^{N_F} d\tilde{q}_{ij}
\end{aligned} \tag{2.22}$$

donde T_i es la temperatura de la partícula i . El término $d\tilde{\mathbf{p}}_{ij}$ representa un intercambio espontáneo de momento de la partícula j a la partícula i , debido a una fluctuación térmica. Como el momento ha de conservarse, debe cumplirse: $d\tilde{\mathbf{p}}_{ij} = -d\tilde{\mathbf{p}}_{ji}$. Así mismo, el término $d\tilde{q}_{ij}$ en la ecuación (2.22), representa la cantidad de energía traspasada de la partícula j a la partícula i debido a una fluctuación térmica. Dado el significado de esta cantidad, debe cumplirse que: $d\tilde{q}_{ij} = -d\tilde{q}_{ji}$. El término $d\tilde{\epsilon}_{ij}$ se interpreta como un intercambio de calentamiento viscoso de la partícula j a la partícula i debido a una fluctuación térmica; este término es necesario añadirlo para que se conserve la energía, es decir, para que se cumpla (1.21).

Inspirados en [25], esperamos que la disipación debida a un esfuerzo cortante esté asociada a una matriz aleatoria simétrica y sin traza, y que la disipación debida a esfuerzos normales se asocie a una matriz aleatoria diagonal. Por eso postulamos los términos estocásticos $d\tilde{\mathbf{p}}_i$ y $d\tilde{s}_i$ de la siguiente manera:

$$d\tilde{\mathbf{p}}_i = \sum_{j=1}^{N_F} \left(A_{ij} d\overline{\mathbf{W}}_{ij} + B_{ij} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{ij}] \right) \cdot \mathbf{e}_{ij} \tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}
T_i d\tilde{s}_i &= \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \left(A_{ij} d\overline{\mathbf{W}}_{ij} + B_{ij} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{ij}] \right) : \mathbf{e}_{ij} \mathbf{v}_{ij}}_{\text{Término viscoso}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_F} C_{ij} dV_{ij}}_{\text{Térm. conducción}}
\end{aligned} \tag{2.24}$$

donde D es el número de dimensiones del sistema y el operador tr da como resultado la traza del tensor sobre el que se aplica. \mathbf{e}_{ij} es el vector unitario que va en la dirección y sentido del vector $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. El término $d\mathbf{W}_{ij}$ es una matriz de incrementos de Wiener independientes, dV_{ij} es un incremento de Wiener y $d\overline{\mathbf{W}}_{ij}$ es una matriz simétrica sin traza, dada por

$$d\overline{\mathbf{W}}_{ij} = \frac{1}{2} [d\mathbf{W}_{ij} + d\mathbf{W}_{ij}^T] - \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{ij}] \quad (2.25)$$

Los términos A_{ij} , B_{ij} y C_{ij} los llamaremos *amplitudes del ruido térmico* y nos dan información acerca de lo importantes que son las fluctuaciones térmicas en el sistema. Exigiremos las siguientes propiedades de simetría:

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{ij} &= d\mathbf{W}_{ji} \\ dV_{ij} &= -dV_{ji} \\ A_{ij} &= A_{ji} \\ B_{ij} &= B_{ji} \\ C_{ij} &= C_{ji} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Se debe tener en cuenta, que A_{ij} , B_{ij} y C_{ij} pueden depender, en general, del estado \mathbf{x} en el que se encuentre el sistema. Los procesos de Wiener de $d\mathbf{W}_{ij}$ y de dV_{ij} satisfacen las reglas mnemotécnicas de Itô:

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{ii'}^{\alpha\alpha'} d\mathbf{W}_{jj'}^{\beta\beta'} &= [\delta_{ij}\delta_{i'j'} + \delta_{ij'}\delta_{i'j}] \delta^{\alpha\beta} \delta^{\alpha'\beta'} dt \\ dV_{ii'} dV_{jj'} &= [\delta_{ij}\delta_{i'j'} - \delta_{ij'}\delta_{i'j}] dt \\ dV_{ii'} d\mathbf{W}_{jj'}^{\alpha\alpha'} &= \mathbf{0}^{\alpha\alpha'} \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde los superíndices se refieren a componentes tensoriales.

Utilizando las derivadas de la energía y como debe cumplirse la ecuación (1.21), obtenemos:

$$\sum_{j=1}^{N_F} (\mathbf{v}_j \cdot d\tilde{\mathbf{p}}_j + T_j d\tilde{s}_j) = 0 \quad (2.28)$$

Por otro lado, como el momento total \mathbf{P} es un invariante del sistema, entonces tiene que cumplirse la ecuación (1.22)

$$\sum_{j=1}^{N_F} d\tilde{\mathbf{p}}_j = 0 \quad (2.29)$$

No es difícil ver que tanto (2.28) como (2.29) se cumplen.

Con todas estas ecuaciones se pueden obtener los elementos de la matriz \mathbf{M} . Sustituyendo (2.23) y (2.24) en (2.21), y utilizando las reglas mnemotécnicas de Itô (2.27), se obtiene

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{ij}^{pp} &= \frac{1}{2k_B} \left[\delta_{ij} \sum_{k=1}^{N_F} \left(\frac{A_{ik}^2}{2} [\mathbf{1} + \mathbf{e}_{ik}\mathbf{e}_{ik}] + (B_{ik}^2 - A_{ik}^2) \frac{\mathbf{e}_{ik}\mathbf{e}_{ik}}{D} \right) - \right. \\ &\quad \left. \frac{A_{ij}^2}{2} [\mathbf{1} + \mathbf{e}_{ij}\mathbf{e}_{ij}] - [B_{ij}^2 - A_{ij}^2] \frac{\mathbf{e}_{ij}\mathbf{e}_{ij}}{D} \right] \\ \mathbf{M}_{ij}^{ps} = \mathbf{M}_{ji}^{sp} &= -\frac{\delta_{ij}}{4k_B T_j} \sum_{k=1}^{N_F} \left[\frac{A_{ik}^2}{2} [\mathbf{v}_{ik} + (\mathbf{e}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik}) \mathbf{e}_{ik}] + (B_{ik}^2 - A_{ik}^2) \frac{(\mathbf{e}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik}) \mathbf{e}_{ik}}{D} \right] - \\ &\quad \frac{1}{4k_B T_j} \left[\frac{A_{ij}^2}{2} [\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})] + (B_{ij}^2 - A_{ij}^2) \frac{\mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})}{D} \right] \\ \mathbf{M}_{ij}^{ss} &= \frac{\delta_{ij}}{8k_B T_i T_j} \sum_{k=1}^{N_F} \left(\frac{A_{ik}^2}{2} [(\mathbf{v}_{ik}^2 + (\mathbf{e}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik})^2)] + (B_{ik}^2 - A_{ik}^2) \frac{(\mathbf{e}_{ik} \cdot \mathbf{v}_{ik})^2}{D} \right) + \\ &\quad + \frac{1}{8k_B T_i T_j} \left(\frac{A_{ij}^2}{2} [(\mathbf{v}_{ij}^2 + (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2)] + (B_{ij}^2 - A_{ij}^2) \frac{(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2}{D} \right) + \\ &\quad \frac{1}{2k_B T_i T_j} \left(\delta_{ij} \sum_{k=1}^{N_F} C_{ik}^2 - C_{ij}^2 \right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Ahora ya podemos escribir la parte irreversible de la dinámica como

$$\left(\begin{array}{c} \dot{\mathbf{r}}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i \\ \dot{\mathbf{s}}_i \end{array} \right) \Big|_{\text{irrev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \left(\begin{array}{ccc} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}_{ij}^{pp} & \mathbf{M}_{ij}^{ps} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}_{ij}^{sp} & \mathbf{M}_{ij}^{ss} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{1} \end{array} \right)$$

es decir

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{irrev}} &= \mathbf{0} \\
\dot{\mathbf{p}}_i|_{\text{irrev}} &= - \sum_{j=1}^{N_F} \left\{ a_{ij} \mathbf{v}_{ij} + \left[a_{ij} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{ij} \right] (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \right\} \\
T_i \dot{s}_i|_{\text{irrev}} &= - \sum_{j=1}^{N_F} c_{ij} T_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} a_{ij} \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \left[a_{ij} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{ij} \right] (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2
\end{aligned} \tag{2.31}$$

donde

$$\begin{aligned}
a_{ij} &= \frac{A_{ij}^2}{8k_B} \left(\frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right) \\
b_{ij} &= \frac{B_{ij}^2}{4Dk_B} \left(\frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right) \\
c_{ij} &= \frac{C_{ij}^2}{2k_B T_i T_j}
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Así pues, la evolución irreversible del momento lineal depende de términos que involucran diferencias de velocidades entre partículas, que hacen que éstas tiendan a llevar la misma velocidad: son términos de fricción. En la ecuación de evolución de la entropía, el primer sumatorio es un término conductivo causado por la diferencia de temperaturas de la partícula i con sus vecinas, mientras que el resto de los términos causa cambios en la entropía mediante procesos viscosos.

2.1.2. Dinámica no determinista

Cuando el ruido térmico se tiene en cuenta, hay que añadir más términos a las ecuaciones de evolución de las variables relevantes. Éstas, de acuerdo con la ecuación diferencial estocástica (1.16) del modelo GENERIC, vienen dadas por

$$\begin{aligned}
d\mathbf{r}_i &= \mathbf{v}_i dt & (2.33) \\
d\mathbf{p}_i &= \left[\sum_{j=1}^{N_F} P_j \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{j=1}^{N_F} \left\{ a_{ij} \mathbf{v}_{ij} + \left[a_{ij} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{ij} \right] (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \right\} \right. \\
&\quad \left. + k_B \left(\frac{\partial \mathbf{M}_{ij}^{pp}}{\partial \mathbf{p}_j} + \frac{\partial \mathbf{M}_{ij}^{sp}}{\partial s_j} \right) \right] dt + d\tilde{\mathbf{p}}_i \\
T_i ds_i &= \left[- \sum_{j=1}^{N_F} c_{ij} T_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \left\{ a_{ij} \mathbf{v}_{ij}^2 + \left[a_{ij} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{ij} \right] (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \right\} + \right. \\
&\quad \left. k_B \left(\frac{\partial \mathbf{M}_{ij}^{ps}}{\partial \mathbf{p}_j} + \frac{\partial \mathbf{M}_{ij}^{ss}}{\partial s_j} \right) \right] dt + T_i d\tilde{s}_i
\end{aligned}$$

Sólo falta por determinar la expresión de los términos $k_B \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \mathbf{M}_{ij}$; no obstante, utilizaremos el método propuesto por Wilkie [96] para integrar las ecuaciones diferenciales estocásticas, y como veremos, no será necesario calcular dichos términos. La principal ventaja del método de Wilkie, es que sustituye el problema de la resolución de una ecuación diferencial estocástica por el problema de la resolución de una ecuación diferencial ordinaria con un término aleatorio.

Consideremos una ecuación diferencial estocástica general de Itô de la forma:

$$dX_i = a_i(X)dt + b_{ij}(X)dW_{ij} \quad (2.34)$$

donde a_i y b_{ij} son lo suficientemente regulares, y no dependen explícitamente del tiempo.

Introducimos la función

$$F_i(X) = a_i(X) - \frac{1}{2} b_{jk}(X) \frac{\partial}{\partial X_j} b_{ik}(X) + b_{ij}(X) \frac{\Delta W_j}{\Delta t} \quad (2.35)$$

para un paso de tiempo Δt y un incremento del proceso de Wiener ΔW_j . De acuerdo con el método de Wilkie, podemos obtener una aproximación del estado X^{n+1} a partir del estado X^n , donde los superíndices se refieren al número de paso de tiempo, como sigue:

$$X^{n+1} = X^n + \frac{1}{6} (K^1 + 2K^2 + 2K^3 + K^4) \quad (2.36)$$

donde

$$\begin{aligned}
K_i^1 &= \Delta t F_i(X^n) \\
K_i^2 &= \Delta t F_i\left(X^n + \frac{1}{2}K^1\right) \\
K_i^3 &= \Delta t F_i\left(X^n + \frac{1}{2}K^2\right) \\
K_i^4 &= \Delta t F_i(X^n + K^3)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Comparando esta aproximación con el método Runge-Kutta de cuarto orden usual, vemos que la resolución de la ecuación diferencial estocástica anterior es equivalente a la resolución de la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

$$\dot{X}_i = F_i(X) \longrightarrow \dot{X}_i = a_i(X) - \frac{1}{2}b_{jk}(X)\frac{\partial}{\partial X_j}b_{ik}(X) + b_{ij}(X)\frac{dW_j}{dt} \tag{2.38}$$

con la única diferencia de que el término de ruido dW_j/dt se calcula una vez al principio de cada paso de tiempo como

$$\frac{dW_j}{dt} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\Delta t}}\zeta_j \tag{2.39}$$

donde ζ_j es un número aleatorio según una distribución normal de media cero y de varianza uno.

Aplicando este método a la ecuación de evolución de las variables relevantes del formalismo GENERIC (1.16), podemos comprobar que resolver esta ecuación diferencial estocástica es equivalente a resolver la siguiente:

$$d\mathbf{x}_i = \left[\mathbf{L}_{ij} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_j} + \mathbf{M}_{ij} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_j} + k_B \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{M}_{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{b}_{jk} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{b}_{ik} \right] dt + \mathbf{b}_{ij} d\mathbf{W}_j \tag{2.40}$$

Teniendo en cuenta (1.20) y (1.19), podemos hacer el siguiente cálculo:

$$k_B \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{M}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{b}_{ik} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{b}_{jk} + \mathbf{b}_{jk} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{b}_{ik} \right) \tag{2.41}$$

con lo que, utilizando (1.18)), la ecuación (2.40)

$$d\mathbf{x}_i = \left[\mathbf{L}_{ij} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_j} + \mathbf{M}_{ij} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_j} + \frac{1}{2} \mathbf{b}_{ik} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{b}_{jk} \right] dt + d\tilde{\mathbf{x}}_i \quad (2.42)$$

Por último, teniendo de nuevo en cuenta (1.18), podemos hacer:

$$\mathbf{b}_{ik} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot \mathbf{b}_{jk} dt = d\tilde{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot d\tilde{\mathbf{x}}_j \quad (2.43)$$

Obteniendo

$$d\mathbf{x}_i = \left[\mathbf{L}_{ij} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_j} + \mathbf{M}_{ij} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_j} + \frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \cdot d\tilde{\mathbf{x}}_j \right] dt + d\tilde{\mathbf{x}}_i \quad (2.44)$$

Efectivamente, para resolver numéricamente las ecuaciones del modelo, no es necesario calcular ∇M , sino los siguientes términos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{r}}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= 0 \quad (2.45) \\ \frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{p}}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= \frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{p}}_i \sum_{j=1}^{N_F} \left[-\frac{1}{C_j} d\tilde{s}_j - \frac{1}{2T_j} \sum_{k=1}^{N_F} \left(\frac{\partial A_{jk}}{\partial s_j} d\bar{\mathbf{W}}_{jk} + \frac{\partial B_{jk}}{\partial s_j} \frac{\mathbf{1}}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{jk}] : \mathbf{e}_{jk} \mathbf{v}_{jk} \right) \right] \\ \frac{1}{2dt} d\tilde{s}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= \frac{1}{2dt} d\tilde{s}_i \sum_{j=1}^{N_F} \left[-\frac{1}{C_j} d\tilde{s}_j - \frac{1}{2T_j} \sum_{k=1}^{N_F} \left(\frac{\partial A_{jk}}{\partial s_j} d\bar{\mathbf{W}}_{jk} + \frac{\partial B_{jk}}{\partial s_j} \frac{\mathbf{1}}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{jk}] : \mathbf{e}_{jk} \mathbf{v}_{jk} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{k=1}^{N_F} \frac{\partial C_{jk}}{\partial s_j} dV_{jk} \right) \right] \end{aligned}$$

que hemos calculado fácilmente utilizando las reglas de Itô (1.19). $d\tilde{\mathbf{p}}_i$ y $d\tilde{s}_i$ vienen dados por (2.23) y (2.24) respectivamente y

$$\frac{\partial T_j}{\partial s_j} \equiv \frac{T_j}{C_j} \quad (2.46)$$

siendo C_j la capacidad calorífica a volumen constante de la partícula j .

2.2. Modelo SDPD de fluido newtoniano

En el modelo GENERIC de partículas fluidas que acabamos de presentar (ecuaciones (2.33)), hay algunas cantidades que no han sido determinadas de forma explícita: el volumen de las partículas, las amplitudes de las fluctuaciones térmicas y algunas variables dependientes que vienen dadas por la ecuación de estado, como son la energía, la temperatura y la presión.

Como ya hemos explicado anteriormente, procederemos ahora, al igual que en el modelo SPH [64], a discretizar las ecuaciones de Navier-Stokes utilizando un polinomio de interpolación denominado *kernel*. Como resultado obtendremos un modelo que es el caso particular del modelo GENERIC de partícula fluida en el que se define el volumen, al igual que en el método SPH, mediante el *kernel*. La comparación entre el modelo SPH que obtendremos y el modelo GENERIC de partícula fluida nos permitirá determinar las amplitudes de los ruidos térmicos y, por tanto, añadir las fluctuaciones térmicas de forma consistente, obteniendo entonces el modelo SDPD.

En cuanto a la ecuación de estado de las partículas fluidas, que nos permitirá conocer cuáles son sus temperaturas, presiones y energías internas, supondremos que éstas se encuentran cerca de un estado termodinámico de referencia. La ecuación de estado, vendrá dada entonces por un desarrollo hasta el segundo grado, en torno a dicho estado.

2.2.1. Volumen SDPD

En el modelo GENERIC de fluido simple, una de las cantidades que todavía no hemos determinado explícitamente es el volumen de las partículas fluidas. La definición que hagamos de este volumen determina el tipo de modelo que vamos a obtener. Así pues, si usamos el volumen SDPD ², obtendremos el modelo SDPD. Pero si utilizáramos otro tipo de volumen obtendríamos un modelo diferente [78, 79].

²En realidad, este volumen se define de forma idéntica al volumen utilizado en el modelo SPH. Lo denominamos *volumen SDPD* en lugar de *volumen SPH* para simplificar la exposición.

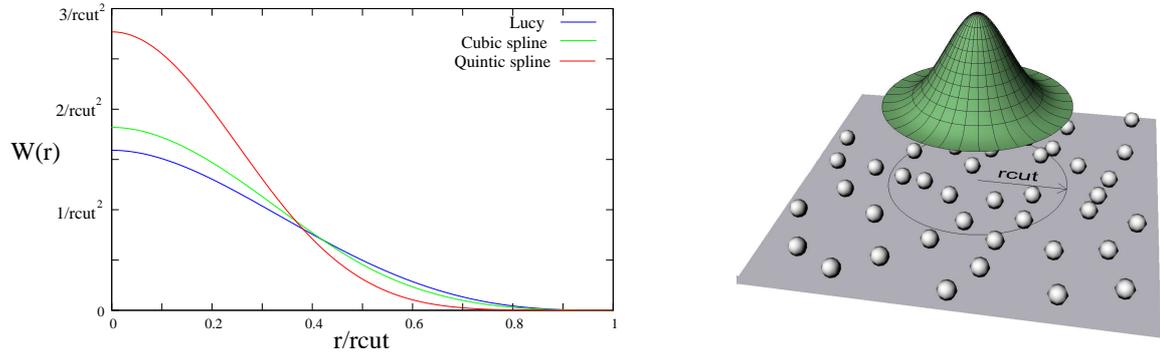


Figura 2.1: El kernel es una función diferente de cero sólo a una distancia menor que r_{cut} de la partícula fluida. En la primera figura se muestran las gráficas de diferentes kernels. La segunda, es una representación gráfica explicativa de cómo se utiliza el kernel al modelar un fluido bidimensional.

En el modelo SDPD definimos el volumen y la densidad de la partícula i como:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_i} = d_i = \sum_{j=1}^{N_F} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2.47)$$

donde $W(r)$ es una función que denominaremos *kernel*, con forma de campana suave que se hace cero para distancias r mayores que cierto valor r_{cut} , y donde $W(r)$ cumple la siguiente condición de normalización:

$$\int d\mathbf{r} W(r) = 1 \quad (2.48)$$

La ecuación (2.47) es una suma de aportaciones a la densidad de la partícula i de sus vecinas: si una partícula fluida j está a una distancia mayor que r_{cut} de la partícula i , entonces no aporta nada a la densidad de ésta última; pero sí que lo hace si se encuentra a una distancia de i menor que r_{cut} , aportando más a la densidad de i cuanto más cerca se encuentre de ésta.

Escribimos a continuación las expresiones de algunas de las funciones que se suelen utilizar como *kernel*, en el caso de simulaciones bidimensionales:

- Función de Lucy:

$$W(r) = \frac{5}{\pi r_{cut}^2} \begin{cases} \left(1 + 3\frac{r}{r_{cut}}\right) \left(1 - \frac{r}{r_{cut}}\right)^3 & \text{si } r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (2.49)$$

- Cubic spline:

$$W(r) = \frac{10}{7\pi r_{cut}^2} \begin{cases} \left(2 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^3 - 4\left(1 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^3 & \text{si } r < \frac{r_{cut}}{2} \\ \left(2 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^3 & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases} \quad (2.50)$$

- Quintic spline:

$$W(r) = \frac{63}{478\pi r_{cut}^2} \begin{cases} \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 - 6\left(2 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 + 15\left(1 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 & \text{si } r < \frac{r_{cut}}{3} \\ \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 - 6\left(2 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 & \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3} \\ \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^5 & \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases} \quad (2.51)$$

Las correspondientes expresiones tridimensionales son similares a las anteriores, sólo que cambiando la constante de normalización. En la figura 2.1 se muestran las gráficas correspondientes a estos *kernels*.

Otra cantidad que conviene introducir es la función $F(r)$ definida mediante la siguiente ecuación:

$$\nabla W(r) = -\mathbf{r}F(r), \quad F(r) \geq 0 \quad (2.52)$$

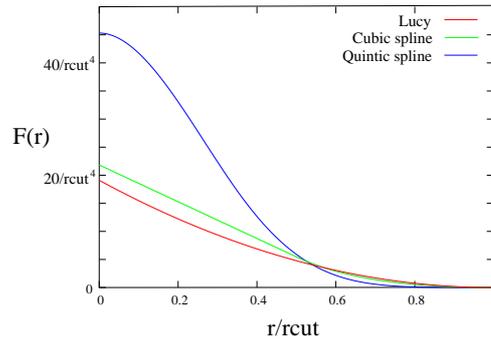


Figura 2.2: Gráfica de la función $F(r)$ para distintos kernels.

Las expresiones explícitas de la función $F(r)$ para los *kernels* que hemos visto, se pueden consultar en el apéndice A y sus gráficas están dibujadas en la figura 2.2.

2.2.2. Discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes

Procederemos a continuación a discretizar las ecuaciones de Navier-Stokes. De acuerdo con la descripción lagrangiana, supondremos que la evolución en la posición de cada partícula i viene dada por su velocidad

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \quad (2.53)$$

De acuerdo con la ecuación (2.47), la densidad másica de una partícula fluida viene dada por:

$$\rho_i = \frac{m}{\mathcal{V}_i} = m d_i \quad (2.54)$$

donde hemos considerado que las masas de todas las partículas son iguales. En esta expresión se puede apreciar claramente lo que significa la cantidad d_i : es la densidad de partículas fluidas, o dicho de otra manera, el número de partículas fluidas que hay por unidad de volumen.

Las ecuaciones de Navier-Stokes en su descripción lagrangiana vienen dadas por [49]:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \\
\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} \\
T\rho \frac{ds}{dt} &= \Phi + \kappa \nabla^2 T
\end{aligned} \tag{2.55}$$

donde ρ es el campo de densidad del fluido, \mathbf{v} su campo de velocidades, p el de presiones, T el de temperaturas, η la viscosidad dinámica, ζ la viscosidad de volumen, κ la conductividad térmica y donde Φ se refiere al término viscoso de la ecuación general de transferencia térmica.

Sustituyendo (2.54) en (2.55), y añadiendo un subíndice i en las expresiones diferenciales a discretizar, obtenemos:

$$\begin{aligned}
\dot{d}_i &= -d_i (\nabla \cdot \mathbf{v})_i \\
\dot{\mathbf{v}}_i &= -\frac{(\nabla P)_i}{md_i} + \frac{\eta}{md_i} (\nabla^2 \mathbf{v})_i + \frac{1}{md_i} \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) (\nabla \nabla \cdot \mathbf{v})_i \\
T_i \dot{s}_i &= \frac{(\Phi)_i}{d_i} + \frac{\kappa}{d_i} (\nabla^2 T)_i
\end{aligned} \tag{2.56}$$

De momento, tenemos sólo un sistema de ecuaciones en el que se encuentran involucrados símbolos tales como $(\nabla \cdot \mathbf{v})_i$ ó $(\nabla^2 T)_i$, que sabemos a qué se refieren, pero de los que no tenemos expresiones. Lo que haremos a continuación será calcular explícitamente cada una de estas cantidades:

Cálculo de \dot{d}_i

Derivando respecto al tiempo la ecuación (2.47), obtenemos:

$$\dot{d}_i = -\sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} = -\frac{\dot{V}_i}{V_i^2} \tag{2.57}$$

donde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, y donde $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. Nótese que lo que aporta la partícula j a la evolución temporal de la densidad de la partícula i depende de sus posiciones y velocidades

relativas. Dada la simetría radial de la función F , si el vector que une a las partículas i y j es perpendicular a la velocidad relativa de sendas partículas, entonces la partícula j no causará variación en la densidad de la partícula i . Sin embargo, si dichos vectores son paralelos, la variación será máxima.

Cálculo de $(\nabla \cdot \mathbf{v})_i$

Sustituyendo (2.57) en la ecuación de continuidad de (2.56), obtenemos:

$$(\nabla \cdot \mathbf{v})_i = \frac{1}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} = \frac{\dot{\mathcal{V}}_i}{\mathcal{V}_i} \quad (2.58)$$

También podemos aproximar la velocidad utilizando el *kernel* de interpolación como

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{j=1}^{N_F} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) \mathbf{v}_j}{\sum_{j=1}^{N_F} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|)} \quad (2.59)$$

y aplicar a esta ecuación el operador gradiente. Procediendo de esta forma, se obtiene la siguiente expresión del gradiente de velocidad de la partícula i

$$(\nabla \mathbf{v})_i = \frac{1}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_{ij} \quad (2.60)$$

que es perfectamente compatible con la ecuación (2.58). De esta forma, hemos comprobado que la definición de la densidad (2.47) y la ecuación (2.53) ya tienen en cuenta la ecuación de continuidad y que, por lo tanto, no es necesario resolverla. Aún así, existen casos en los que, debido a que no se puede calcular la densidad fácilmente con la ecuación (2.47), sí que resulta más ventajoso hacerlo. Esto ocurre, por ejemplo, si queremos hacer simulaciones SPH de fluidos con superficies libres [62].

Cálculo de $(\nabla P)_i$

Para calcular $(\nabla P)_i$ no podemos utilizar una ecuación parecida a (2.59) tal y como hicimos con la velocidad, pues el momento total no se conservaría. Tendremos en cuenta consideraciones energéticas para realizar el cálculo; la energía total del sistema viene dada por la suma de las energías cinéticas e internas de todas las partículas fluidas del sistema:

$$E = \sum_{i=1}^{N_F} \left[\frac{m}{2} \mathbf{v}_i^2 + e_i(s_i, \mathcal{V}_i) \right] \quad (2.61)$$

Supongamos un proceso en el que no hay disipación; la evolución de la energía viene dada por la siguiente ecuación

$$\dot{E} = 0 = \sum_{i=1}^{N_F} \left[m \dot{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{v}_i - P_i \dot{\mathcal{V}}_i \right] \quad (2.62)$$

donde hemos considerado que en un proceso reversible la entropía de cada partícula fluida permanece constante, y donde hemos usado la ecuación (2.5) y el teorema de conservación de la energía. En ausencia de disipación, se cumple $\eta, \zeta, \kappa = 0$, y la ecuación de evolución de la velocidad (2.56) queda:

$$\dot{\mathbf{v}}_i = -\frac{(\nabla P)_i}{m d_i} \quad (2.63)$$

Además, de la ecuación (2.58), tenemos que:

$$\dot{\mathcal{V}}_i = \mathcal{V}_i (\nabla \cdot \mathbf{v})_i = \frac{1}{d_i} (\nabla \cdot \mathbf{v})_i \quad (2.64)$$

Sustituyendo (2.63) y (2.64) en (2.62), obtenemos:

$$\frac{(\nabla P)_i}{d_i} = - \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{P_i}{d_i^2} + \frac{P_j}{d_j^2} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \quad (2.65)$$

expresión que sí que conserva el momento lineal del sistema. Con lo deducido hasta ahora ya podemos escribir la parte reversible de las ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev.}} &= \mathbf{v}_i \\
m\dot{\mathbf{v}}_i|_{\text{rev.}} &= \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{P_i}{d_i^2} + \frac{P_j}{d_j^2} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \\
\dot{s}_i|_{\text{rev.}} &= 0
\end{aligned} \tag{2.66}$$

Nótese que estas ecuaciones son compatibles con el hecho de que la entropía no cambia en los procesos reversibles.

Cálculo de $(\nabla^2 \mathbf{v})_i$, $(\nabla \nabla \cdot \mathbf{v})_i$ y $(\nabla^2 T)_i$

Basaremos el cálculo de estas derivadas segundas en la siguiente identidad para una función arbitraria $A(\mathbf{r})$ en el caso tridimensional

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[5 \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \tag{2.67}$$

o en la siguiente para el caso bidimensional

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[4 \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \tag{2.68}$$

donde los superíndices se refieren a componentes tensoriales. Se puede consultar cómo se calculan estas integrales en el apéndice B. Tomando la traza de (2.67) ó de (2.68), dependiendo de si trabajamos en 2D ó en 3D, obtenemos para ambos casos la misma solución

$$2 \int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) = \nabla \cdot \nabla A(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \tag{2.69}$$

Suponiendo que la escala de variación del campo $A(\mathbf{r})$ es pequeña en comparación con r_{cut} , se puede discretizar la integral como sigue

$$\int d\mathbf{r}' \longrightarrow \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{V}_j = \sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{d_j} \quad (2.70)$$

por lo que (2.67) queda

$$\sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{d_j} [A(\mathbf{r}_j) - A(\mathbf{r}_i)] F(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \left[5 \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^\gamma (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^\delta}{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \left(\nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) \right)_i + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (2.71)$$

mientras que (2.68) queda

$$\sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{d_j} [A(\mathbf{r}_j) - A(\mathbf{r}_i)] F(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \left[4 \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^\gamma (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^\delta}{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \left(\nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) \right)_i + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (2.72)$$

y (2.69)

$$2 \sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{d_j} [A(\mathbf{r}_j) - A(\mathbf{r}_i)] F(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) = (\nabla \cdot \nabla A(\mathbf{r}))_i + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (2.73)$$

Las ecuaciones (2.71), (2.72) y (2.73) permiten calcular aproximadamente las segundas derivadas de una función en un punto, a partir de los valores de la función en puntos vecinos.

Utilizando la ecuación (2.73) con el campo de velocidades $\mathbf{v}(\mathbf{r})$, se obtiene

$$(\nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}))_i = -2 \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_j} \mathbf{v}_{ij} \quad (2.74)$$

mientras que usando las ecuaciones (2.71) y (2.72) llegamos a las siguientes expresiones

$$(\nabla \nabla \cdot \mathbf{v})_i = \begin{cases} - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_j} [5 \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_{ij}] & \text{en 3D} \\ - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_j} [4 \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_{ij}] & \text{en 2D} \end{cases} \quad (2.75)$$

Por último, utilizando la ecuación (2.73) con el campo de temperaturas $T(\mathbf{r})$, se deduce una expresión para la discretización de $(\nabla^2 T)_i$

$$(\nabla^2 T(\mathbf{r}))_i = -2 \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_j} T_{ij} \quad (2.76)$$

donde $T_{ij} = T_i - T_j$ es la diferencia de temperaturas entre las partículas i y j .

Cálculo de $(\Phi)_i$

Sustituyendo todos los valores que hemos obtenido hasta ahora en las ecuaciones de Navier-Stokes (2.56), éstas quedan

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{v}_i \\ m\dot{\mathbf{v}}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{P_i}{d_i^2} + \frac{P_j}{d_j^2} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - a \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \mathbf{v}_{ij} - b \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \\ T_i \dot{s}_i &= \Phi_i - 2\kappa \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} T_{ij} \end{aligned} \quad (2.77)$$

donde a y b toman los siguientes valores:

$$a = \frac{5\eta}{3} - \zeta, \quad b = \begin{cases} 5 \left(\frac{\eta}{3} + \zeta \right) & \text{en 3D} \\ 4 \left(\frac{\eta}{3} + \zeta \right) & \text{en 2D} \end{cases} \quad (2.78)$$

Al igual que hicimos para calcular una expresión para el gradiente de la presión de la partícula i , para calcular ahora el término Φ_i que no conocemos, utilizaremos, de nuevo, argumentos energéticos, sólo que ahora consideraremos procesos en los que sí que hay disipación. Utilizando la ecuación (2.3) se obtiene

$$\dot{e}_i = T_i \dot{s}_i - P_i \dot{\mathcal{V}}_i \quad (2.79)$$

donde hemos utilizado las ecuaciones de estado (2.4) y (2.5). La derivada temporal de la energía también se puede calcular como hacíamos en la ecuación (2.62), pero teniendo en cuenta que, como ahora suponemos que hay disipación, en general, ya no es cierto que $\dot{s}_i = 0$:

$$\dot{E} = \sum_{i=1}^{N_F} \left[m\dot{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{v}_i + T_i\dot{s}_i - P_i\dot{V}_i \right] = 0 \quad (2.80)$$

Sustituyendo (2.57) y la segunda y tercera ecuaciones de (2.77) en la expresión (2.80) y despejando, se obtiene la siguiente fórmula para el término de calentamiento viscoso Φ_i

$$\sum_{i=1}^{N_F} \Phi_i = \frac{a}{2} \sum_{i=1}^{N_F} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{b}{2} \sum_{i=1}^{N_F} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 \quad (2.81)$$

con lo que podemos identificar Φ_i

$$\Phi_i = \frac{a}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{b}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 \quad (2.82)$$

Dinámica determinista completa

A continuación escribimos explícitamente la dinámica determinista del modelo SDPD:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{P_i}{d_i^2} + \frac{P_j}{d_j^2} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} (a\mathbf{v}_{ij} + b\mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \\ T_i \dot{S}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \left(\frac{a}{2} \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{b}{2} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 \right) - 2\kappa \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} T_{ij} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Estas ecuaciones expresan cómo evolucionan con el tiempo la posición, momento lineal y entropía de cada partícula fluida i que representa al fluido. Veamos cuál es la interpretación de estas ecuaciones: el primer término de la ecuación de evolución del momento es un término reversible de cambio de velocidad causado, teniendo en cuenta la ecuación

(2.65), por un gradiente de presiones. El segundo, es un término disipativo que hace que las partículas fluidas tiendan a igualar sus velocidades. Que éstas frenen y pierdan energía cinética, que debe transformarse en energía interna, cambia sus entropías. El primer término de la ecuación de la entropía es el que tiene en cuenta este efecto: es un término de calentamiento viscoso. Por último, el segundo término de la ecuación de la entropía hace que las temperaturas de las partículas fluidas tiendan a igualarse mediante un proceso de conducción térmica.

2.2.3. Relación entre el modelo SDPD y GENERIC

Hasta ahora, lo único que hemos hecho, ha sido discretizar las ecuaciones de Navier-Stokes para obtener un modelo SPH. Esta forma de proceder no nos permite introducir directamente las fluctuaciones térmicas. Para poder añadirlas al modelo, lo que haremos será comprobar que este modelo SPH es un caso concreto del modelo GENERIC de partículas fluidas que desarrollamos en la sección 2.1, lo que nos permitirá encontrar expresiones para las amplitudes de los términos de ruido térmico A_{ij} , B_{ij} y C_{ij} (2.23) y (2.24). Así, podremos modelar las fluctuaciones térmicas en el modelo de forma consistente, formulando entonces el modelo SDPD. Nótese que la relación entre los modelos SDPD y GENERIC se hace a través del volumen de las partículas fluidas, de forma que el modelo SDPD de partículas fluidas no es más que un modelo GENERIC de partículas fluidas en el que se ha definido el volumen de una partícula mediante la ecuación (2.47).

Efectivamente, podemos comprobar que si sustituimos el volumen SDPD (2.47) en la parte reversible del modelo GENERIC de partículas fluidas, ecuación (2.17), se obtiene directamente la parte reversible del modelo SDPD (2.66). En cuanto a la dinámica irreversible, procederemos comparando las ecuaciones de evolución del modelo SDPD (2.83) con las del modelo GENERIC (2.31). Se puede comprobar que el modelo SDPD es un modelo GENERIC de partícula fluida en el que se han elegido los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned}
a_{ij} &= a \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \\
b_{ij} + a_{ij} \left(1 - \frac{2}{D}\right) &= b \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \\
c_{ij} &= 2\kappa \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j}
\end{aligned} \tag{2.84}$$

por lo que las amplitudes del ruido serán

$$\begin{aligned}
A_{ij}^2 &= 8k_B \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} a \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \\
B_{ij}^2 &= 4Dk_B \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} \left[b + a \left(\frac{2}{D} - 1 \right) \right] \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \\
C_{ij}^2 &= 4\kappa k_B T_i T_j \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j}
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Utilizaremos estas amplitudes del ruido térmico en el modelo SDPD. De esta forma, al ser el modelo SDPD un caso específico del modelo GENERIC de partícula fluida, cumple de forma automática el teorema de fluctuación-disipación y la primera y segunda leyes de la termodinámica.

2.2.4. Integración numérica de la ecuación diferencial estocástica

La integración numérica la vamos a hacer utilizando el método de Wilkie, tal y como explicábamos para el modelo GENERIC de partículas fluida. Sólo faltan por calcular los términos $\frac{d\bar{x}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial X_j} \frac{d\bar{x}_j}{dt}$ de la ecuación (2.44). Como primer paso, calcularemos las derivadas de las amplitudes de las fluctuaciones térmicas, dadas por la ecuación (2.85), respecto de la entropía

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A_{jk}}{\partial s_j} &= \frac{A_{jk}}{2} \frac{T_k}{C_j(T_j + T_k)} (1 + \delta_{jk}) \\
\frac{\partial B_{jk}}{\partial s_j} &= \frac{B_{jk}}{2} \frac{T_k}{C_j(T_j + T_k)} (1 + \delta_{jk}) \\
\frac{\partial C_{jk}}{\partial s_j} &= \frac{C_{jk}}{2} \frac{1}{C_j} (1 + \delta_{jk})
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Ahora ya podemos calcular los términos $\frac{d\tilde{x}_i}{2dt} \frac{\partial}{\partial x_j} d\tilde{x}_j$ de la ecuación (2.44), que vienen dados por:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{r}}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= 0 \\
\frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{p}}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= \sum_{j=1}^{N_F} \frac{C_j T_j^2 + C_i T_i^2 + 2T_i T_j (C_i + C_j)}{8C_i C_j T_i T_j (T_i + T_j)} \times \\
&\quad \left[\frac{A_{ij}^2}{2} (\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})) + (B_{ij}^2 - A_{ij}^2) \frac{\mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})}{D} \right] \quad (2.87) \\
\frac{1}{2dt} d\tilde{s}_i \frac{\partial d\tilde{x}_j}{\partial x_j} &= -\frac{1}{2T_i} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{C_j T_j^2 + C_i T_i^2 + 2T_i T_j (C_i + C_j)}{8C_i C_j T_i T_j (T_i + T_j)} \times \\
&\quad \left[\frac{A_{ij}^2}{2} (\mathbf{v}_{ij}^2 + (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2) + (B_{ij}^2 - A_{ij}^2) \frac{(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2}{D} \right] - \\
&\quad - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{4T_i} \left[\frac{1}{C_i T_i} - \frac{1}{C_j T_j} \right] C_{ij}^2
\end{aligned}$$

De forma explícita, las ecuaciones completas de la dinámica del sistema son:

$$\begin{aligned}
d\mathbf{r}_i &= \mathbf{v}_i dt \\
md\mathbf{v}_i &= \left[\sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{P_i}{d_i^2} + \frac{P_j}{d_j^2} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} (1 - \mathcal{A}_{ij}) [a\mathbf{v}_{ij} + b\mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})] \right] dt + d\tilde{\mathbf{p}}_i \\
T_i dS_i &= \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} (1 - \mathcal{A}_{ij}) [a\mathbf{v}_{ij}^2 + b(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2] - 2\kappa \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} T_{ij} - \right. \\
&\quad \left. \kappa k_B \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{T_j}{C_i} - \frac{T_i}{C_j} \right] \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \right] dt + T_i d\tilde{s}_i \quad (2.88)
\end{aligned}$$

donde

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{1}{2} \frac{T_i T_j}{(T_i + T_j)} \left[\frac{k_B}{C_i T_i} + \frac{k_B}{C_j T_j} \right] + \frac{1}{2} \frac{T_i T_j}{(T_i + T_j)^2} \left(\frac{k_B}{C_j} + \frac{k_B}{C_i} \right) \quad (2.89)$$

Si las capacidades caloríficas a volumen constante de las partículas son iguales, $C_i = C_j$ para todo i, j , entonces la expresión de \mathcal{A}_{ij} se simplifica bastante:

$$\mathcal{A}_{ij} = \frac{k_B}{C} \left(\frac{1}{2} + \frac{T_i T_j}{(T_i + T_j)^2} \right) \quad (2.90)$$

2.2.5. Ecuación de estado

Para completar el modelo falta que establezcamos cómo calcular la energía interna, presión y temperatura de cada partícula fluida, es decir, nos hace falta una ecuación de estado. Consideraremos que todas estas cantidades son funciones del volumen y de la entropía, y que el estado de cada partícula fluida se encuentra cerca de un estado de referencia dado por un volumen \mathcal{V}_0 y por una entropía S_0 . Podremos entonces desarrollar la ecuación de la energía interna de cada partícula fluida en torno a dicho estado hasta el segundo grado:

$$e(\mathcal{V}, s) = e_0 - P_0 (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0) + T_0 (s - s_0) + \frac{1}{2} \frac{\beta_s^0}{\mathcal{V}_0} (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0)^2 + \frac{1}{(\alpha_s^0 \mathcal{V}_0)} (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0) (s - s_0) + \frac{1}{2} \frac{T_0}{C_V^0} (s - s_0)^2 \quad (2.91)$$

donde β_s^0 es el módulo adiabático volumétrico, α_s^0 es el coeficiente adiabático de dilatación y C_V^0 es la capacidad calorífica a volumen constante:

$$\begin{aligned} \beta_s^0 &= \mathcal{V}_0 \frac{\partial^2 e}{\partial \mathcal{V}^2} \\ \alpha_s^0 &= \mathcal{V}_0 \left(\frac{\partial^2 e}{\partial \mathcal{V} \partial s} \right)^{-1} \\ C_V^0 &= \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s^2} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.92)$$

En las anteriores ecuaciones hemos obviado los subíndices correspondientes a las partículas fluidas, para simplificar las expresiones. Lo mismo haremos en el resto de este apartado.

La presión la obtenemos derivando (2.91) respecto de \mathcal{V} :

$$P(\mathcal{V}, s) = -\frac{\partial e}{\partial \mathcal{V}} = P_0 - \frac{\beta_s^0}{\mathcal{V}_0} (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0) - \frac{1}{\alpha_s^0 \mathcal{V}_0} (s - s_0) \quad (2.93)$$

mientras que la temperatura la obtenemos derivando (2.91) respecto de s :

$$T(\mathcal{V}, s) = \frac{\partial e}{\partial s} = T_0 + \frac{1}{\alpha_s^0 \mathcal{V}_0} (\mathcal{V} - \mathcal{V}_0) + \frac{T_0}{C_V^0} (s - s_0) \quad (2.94)$$

Capítulo 3

Modelo de suspensión coloidal

Consideraremos en este capítulo la manera en que se pueden introducir, en el modelo SDPD de fluido newtoniano, un conjunto de esferas duras, que representen a las partículas coloidales para poder desarrollar un modelo SDPD de suspensión coloidal. Estas partículas coloidales se encontrarán inmersas en un conjunto de partículas fluidas, que representan al solvente (ver figura 3.1), interaccionando con ellas y entre sí, e intercambiando momento y energía.

Abordaremos el problema de las condiciones de contorno entre las partículas coloidales y el fluido analizando, en la sección 3.1, el problema de un fluido con paredes planas. Exigiremos dos requisitos principales como condiciones de contorno: que las paredes no puedan ser penetradas por las partículas fluidas, y que la velocidad del fluido en la interfase con la pared sea igual a la de ésta última (condición de *no slip*). Añadiendo de forma apropiada fuerzas de interacción de la pared sobre las partículas, conseguiremos estos dos efectos. Por supuesto, estas interacciones deben ser consistentes con el formalismo GENERIC, que nos servirá de guía en la formulación del modelo de suspensión coloidal. Una vez que ya sepamos cómo introducir las condiciones de contorno, podremos abordar el problema de modelar una suspensión coloidal. Comenzaremos, en la sección 3.2, de la misma forma que cuando abordamos el caso del modelo de fluido simple: desarrollaremos el modelo GENERIC de suspensión coloidal, tomando como variables relevantes las posiciones, momentos y entropías de las partículas, tanto fluidas como coloidales. Nótese que al describir el estado de las partículas coloidales sólo mediante la posición de su centro, su

momento lineal y su entropía, además del radio, estamos renunciando a describir ciertas variables internas de éstas. Por ejemplo, las partículas coloidales en nuestro modelo no pueden tener diferentes temperaturas en su interior, pues a cada una de ellas le asociamos una única temperatura. Nuestras partículas coloidales tampoco giran. La pérdida de variables más finas forma parte del proceso de *coarse-graining* para describir un sistema, y nos obliga a movernos en regímenes en los que estos procesos internos no sean relevantes. No obstante, de esta forma ahorraremos tiempo computacional, al no tener que describir la estructura interna de las partículas coloidales.

Posteriormente, en la sección 3, definiremos las variables que faltan por determinar en el modelo GENERIC, como por ejemplo, el volumen, para obtener el modelo SDPD. Respecto a las condiciones de contorno fluido-partícula coloidal, las modelaremos como en el caso de las paredes. Podría parecer que esta solución no es válida, ya que las paredes son planas, mientras que las partículas coloidales son esféricas. No obstante, debemos tener en cuenta, que para simulaciones con suficiente resolución, la longitud característica de las partículas coloidales es mucho mayor que la de las fluidas, por lo que prácticamente serán paredes planas para éstas.

Por último, comprobaremos mediante simulaciones que, aunque las fluctuaciones térmicas de las partículas fluidas varían con la resolución de la simulación, las propiedades físicas del sistema simulado no cambian. Así pues, el modelo SDPD es invariante bajo cambios de resolución.

3.1. Introducción de las condiciones de contorno

Las ecuaciones en derivadas parciales, como las de la hidrodinámica, requieren que se especifiquen las condiciones de contorno para que la solución sea única. De las condiciones de contorno depende cómo interacciona el fluido con los límites del espacio simulado. Si el fluido no está confinado, impondremos condiciones de contorno periódicas, que expresan el hecho de que más allá de dicho límite hay más fluido. Para simular una pared, lo que haremos será añadir fuerzas sobre las partículas fluidas que representen la interacción de ésta sobre el fluido. Estas fuerzas deben de actuar sobre éste de tal forma que se cumplan

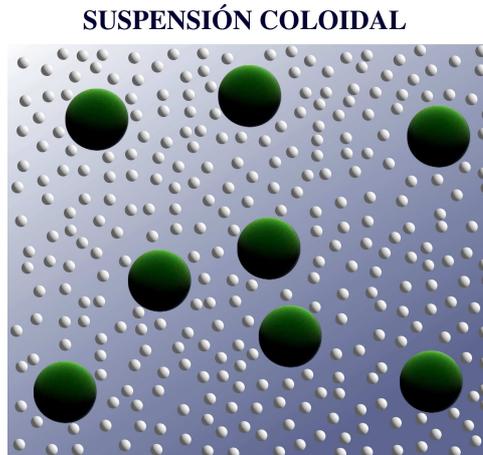


Figura 3.1: Esquema que muestra cómo va a ser el modelo de suspensión coloidal que vamos a desarrollar. Las partículas grandes son esferas duras que representan a las partículas coloidales mientras que las partículas pequeñas son partículas fluidas que representan al solvente.

los dos requisitos siguientes: que la pared no pueda ser penetrada por las partículas fluidas y que las partículas fluidas no resbalen sobre la superficie de la pared (condición de *no slip*). La primera condición se puede hacer cumplir redefiniendo el volumen de las partículas fluidas que se encuentran cerca de la pared, pues éste, si utilizamos la ecuación (2.47) para calcularlo, es sobrestimado, a causa de que en el interior de la pared la partícula no tiene vecinas. La corrección se consigue suponiendo que en la pared existe una distribución homogénea de *partículas de pared*. Tras introducir esta nueva definición de volumen en la dinámica del modelo GENERIC, aparece una fuerza sobre la partícula fluida que evita que ésta penetre en la pared. En cuanto a la segunda condición, se resuelve extrapolando linealmente el campo de velocidades del fluido a esta distribución de *partículas de pared*, de tal forma que la velocidad calculada en la interfase fluido-pared sea exactamente igual que la velocidad de la pared. Introduciendo esta corrección en la dinámica GENERIC, aparece una fuerza de fricción de la pared sobre el fluido.

Nótese que el procedimiento que se utiliza para imponer la condición de *no-slip* del fluido en la interfase con la pared, se puede utilizar con otros campos que estén involucrados en las condiciones de contorno. En nuestro caso, utilizaremos también este método con el campo de temperaturas, para asegurarnos de que ésta es la misma para el fluido y para

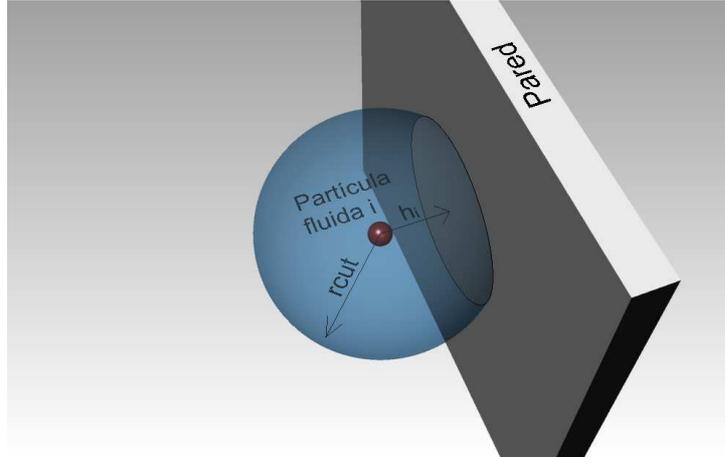


Figura 3.2: Cuando una partícula fluida i se encuentra a una distancia h_i lo suficientemente pequeña de una pared, entonces se sobrestima su volumen debido a que no hay partículas fluidas en la región S perteneciente a la pared que se encuentra a una distancia de i menor que r_{cut} .

la pared en la interfase fluido-pared.

3.1.1. Dinámica reversible: impenetrabilidad de la pared

Si utilizamos la definición de volumen SDPD, ecuación (2.47), para calcular el volumen de una partícula fluida que se encuentra cerca de la pared, existirá una región vacía de partículas vecinas en el interior de la pared, que se traducirá en una sobrestimación del volumen de ésta (ver figura 3.2). Para corregir este problema, supondremos que en el interior de la pared hay una distribución homogénea de *partículas de pared*. La densidad corregida \bar{d}_i de la partícula i , tiene entonces la siguiente expresión:

$$\bar{d}_i = \sum_{j \in \text{fluid}} W(r_{ij}) + \sum_{k \in \text{wall}} W(r_{ik}) = \sum_{j \in \text{fluid}} W(r_{ij}) + \int_S d\mathbf{r} n_{\mathbf{r}} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (3.1)$$

donde

$$n_{\mathbf{r}} = \sum_{k \in \text{wall}} \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}) \quad (3.2)$$

es la distribución de las partículas de pared, y donde S es la región de la pared que se encuentra a una distancia de la partícula i menor que r_{cut} . Exigiremos que la distribución de partículas de pared $n_{\mathbf{r}}$ sea tal, que reproduzca exactamente la densidad corregida, es decir, $n_{\mathbf{r}} = \bar{d}_i$, por lo que

$$\bar{d}_i = \frac{d_i}{1 - \Delta(h_i)} \equiv \frac{1}{\bar{\mathcal{V}}_i} \quad (3.3)$$

donde d_i es la densidad sin corregir, h_i es la distancia de la partícula fluida a la pared, $\bar{\mathcal{V}}_i$ es el volumen corregido de la partícula i y

$$\Delta(h_i) = \int_S d\mathbf{r} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (3.4)$$

La gráfica de la función $\Delta(h)$ se muestra en la figura 3.3, y sus expresiones explícitas para los diferentes *kernels* se pueden consultar en el apéndice A. Nótese que la función $\Delta(h)$ depende de \mathbf{r}_i a través de $h_i = r_{wall} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{n}$, donde \mathbf{n} es el vector normal unitario de la pared hacia el fluido (ver figura 3.3). Lógicamente, aumentando la distancia h_i entre la pared y la partícula fluida i , la función $\Delta(h_i)$ disminuye hasta que, para $h_i \geq r_{cut}$, se anula y coinciden el valor de los volúmenes SDPD con y sin corrección.

Estudiaremos ahora cómo afecta la corrección del volumen a la dinámica de las partículas fluidas vecinas a una pared. De acuerdo con las ecuaciones (2.33) de la dinámica del modelo GENERIC de partículas fluidas, se puede comprobar que una redefinición del volumen de las partículas fluidas cambiará la dinámica reversible del sistema, que depende de éste. Por lo tanto, tenemos que recalcular la dinámica reversible del modelo.

Teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial \Delta(h_i)}{\partial \mathbf{r}_j} = -\delta_{ij} \psi(h_i) \mathbf{n} \quad (3.5)$$

donde

$$\psi(h) = -\frac{\partial \Delta(h)}{\partial h} \quad (3.6)$$

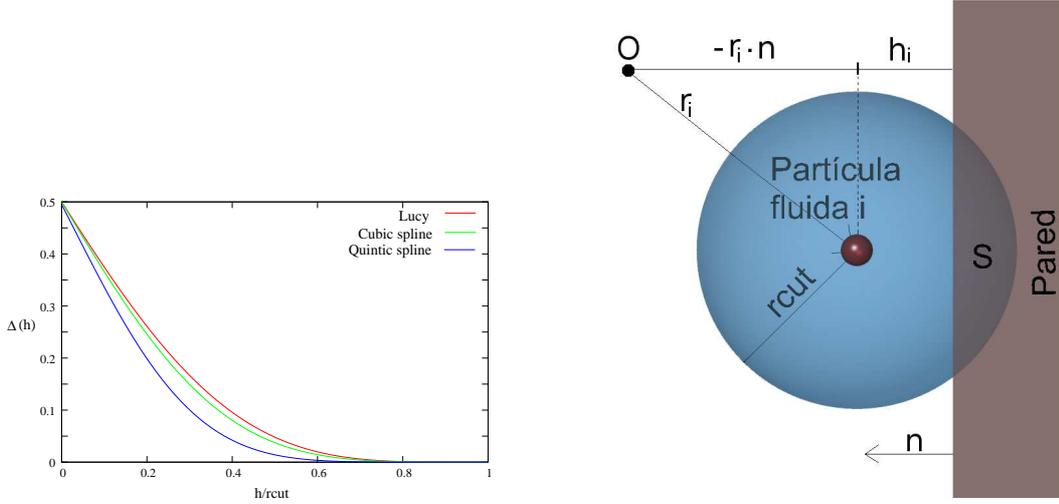


Figura 3.3: La primera figura es la gráfica la función $\Delta(h)$ para distintos kernels. En la segunda, en azul se ha dibujado la partícula fluida i , y en negro una pared en contacto con el fluido, así como las diferentes cantidades geométricas involucradas en el problema.

obtenemos

$$\dot{\mathbf{p}}_i|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} P_j \frac{\partial \bar{\mathbf{V}}_j}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j=1}^{N_F} \left[P_i \frac{\bar{\mathbf{V}}_i}{d_i} + P_j \frac{\bar{\mathbf{V}}_j}{d_j} \right] F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} + \frac{P_i}{d_i} \psi(h_i) \mathbf{n} \quad (3.7)$$

La función $\psi(h)$ está representada en la figura 3.4 y su expresión explícita para los distintos kernels se puede consultar en el apéndice A. El principal cambio que aparece en la ecuación (3.7) del movimiento reversible de las partículas fluidas, es que si se encuentran cerca de una pared aparece una fuerza sobre ellas, normal a la pared y hacia fuera de ésta que impide que las partículas la penetren. De acuerdo con la figura 3.4, debido a la presencia de la función $\psi(h)$ en este término, la fuerza de repulsión aumentará cuanto más cerca se encuentre la partícula fluida de la pared. También colabora a esta repulsión la densidad sin corregir d_i que aparece en dicha fuerza, pues para una partícula que se encuentre más cerca de la pared, d_i es menor, y por lo tanto, la repulsión es mayor.

Podemos escribir ψ de otra forma que nos será útil más adelante. Utilizando (3.4), tenemos que:

$$\frac{\partial \Delta(h_i)}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \int_S d\mathbf{r} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) = - \int_S d\mathbf{r} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (3.8)$$

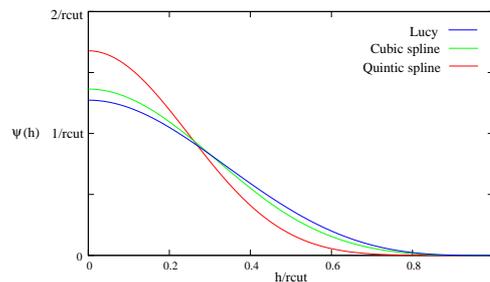


Figura 3.4: Función $\psi(h)$ para los distintos kernels

por lo que, de acuerdo con (3.5)

$$\psi(h) = \int_S d\mathbf{r} F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n} \quad (3.9)$$

Al igual que ocurría con la función $\Delta(h_i)$, si el argumento de la función $\psi(h_i)$ es igual o mayor que r_{cut} , esta función se anula. De esta forma, la dinámica reversible que obtuvimos cuando desarrollábamos el modelo SDPD de fluido newtoniano se recupera para las partículas fluidas que no se encuentren cerca de una pared.

3.1.2. Dinámica irreversible: fricción del fluido con la pared

Cuando una partícula fluida tiene cerca una pared, debería sentir una fuerza de fricción con ésta. Si mantenemos la suposición del apartado anterior, la fuerza de fricción que buscamos será la de la partícula fluida con las partículas ficticias del interior de la pared. Como ya vimos en el capítulo 2, los términos de fricción en la dinámica de una partícula fluida dependen de las velocidades relativas de ésta con sus vecinas. En la sección 3.1.1, aunque supusimos, para corregir la densidad de las partículas fluidas cercanas a una pared, que había una distribución continua de *partículas de pared*, no dijimos nada acerca de la velocidad que tenían éstas, puesto que esto no tenía ninguna relevancia en la dinámica reversible. Ahora podremos dar a estas partículas ficticias la velocidad que mejor se adapte a nuestros propósitos. En concreto, queremos que la velocidad del fluido que simulamos en la interfase con la pared tenga la misma velocidad que esta última.

Podríamos estar tentados de dar a estas partículas ficticias la misma velocidad que la de la pared, pero esto supondría una discontinuidad del gradiente de velocidades en la

interfase fluido-pared. Así pues, lo que haremos será, como fue propuesto en [84], hacer una extrapolación lineal del campo de velocidades del fluido en el interior de la pared, exigiendo que la velocidad en la interfase fluido-pared sea igual que la de la pared \mathbf{V}_{wall} (ver figura 3.5). Buscamos entonces, para cada partícula i vecina a la pared, un campo de velocidades en el interior de la pared que tenga la siguiente forma:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\Lambda} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.10)$$

donde $\boldsymbol{\alpha}$ y $\boldsymbol{\Lambda}$ son tensores que hay que determinar. Como condiciones para calcular estos tensores tenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{r}_i) &= \mathbf{v}_i \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}'_j) &= \mathbf{V}_{wall} \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde \mathbf{r}'_j (ver figura 3.5) es la posición del punto de intersección con la pared de la línea que une a la partícula fluida i con la partícula de pared j .

De la primera condición obtenemos

$$\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{v}_i \quad (3.12)$$

En cuanto a la segunda condición, debemos encontrar previamente una expresión para el vector \mathbf{r}'_j . Éste se puede escribir mediante una ecuación del siguiente tipo

$$\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_i + \beta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (3.13)$$

donde β puede ser determinada exigiendo que $-(\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n} = h_i$, obteniendo

$$\beta = -\frac{h_i}{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}} \quad (3.14)$$

por lo que

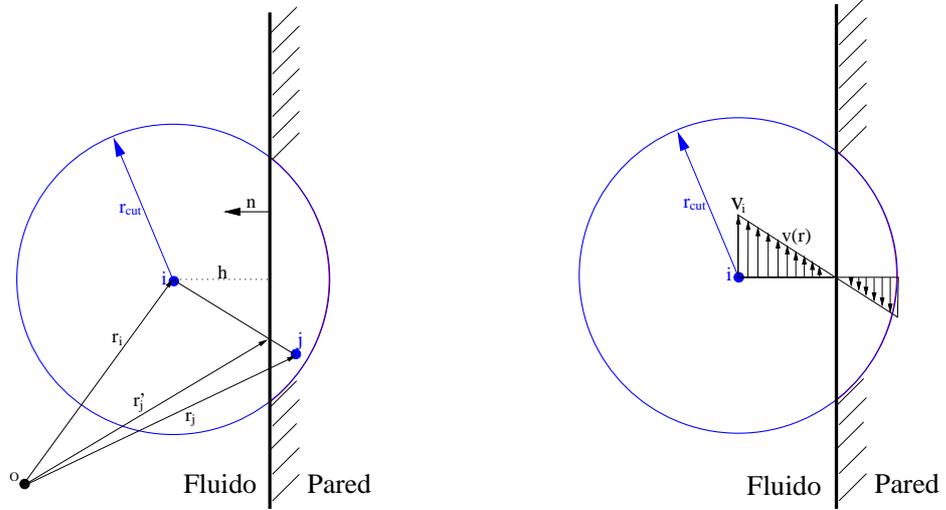


Figura 3.5: En azul está dibujada la partícula fluida i , y en negro la pared de la que es vecina. En la primera figura se muestran las cantidades involucradas en este problema. En la segunda se ha dibujado el campo de velocidades en la dirección perpendicular a la pared, para las partículas de pared en el caso de que ésta se encuentre en reposo.

$$\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_i - \frac{h_i}{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (3.15)$$

La segunda condición de (3.11) queda entonces

$$\mathbf{V}_{wall} = \mathbf{v}_i - \Lambda \cdot \frac{h_i}{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (3.16)$$

Si suponemos que el tensor Λ lo podemos escribir en la forma $\Lambda = \mathbf{a}\mathbf{n}$, entonces obtenemos que

$$\mathbf{a} = -\frac{(\mathbf{V}_{wall} - \mathbf{v}_i)}{h_i} \quad (3.17)$$

Ya podemos escribir la forma explícita del campo de velocidades para una partícula de pared j :

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_i - \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}}{h_i} (\mathbf{V}_{wall} - \mathbf{v}_i) \quad (3.18)$$

Nótese que $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{n} - h_i = h_j$ es la distancia de la *partícula de pared* j a la interfase entre el fluido y la pared, por lo que podemos escribir:

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_i + \frac{h_i + h_j}{h_i} (\mathbf{V}_{wall} - \mathbf{v}_i) \quad (3.19)$$

La interacción térmica de la pared con el fluido se puede modelar de la misma forma que la velocidad, es decir, las *partículas de pared* tienen una temperatura dada por un campo que es una extrapolación lineal del campo de temperaturas del fluido, de forma que la temperatura en la interfase entre la pared y el fluido sea exactamente la temperatura de la pared T_{wall} . Las partículas de pared tienen, entonces, un campo de temperaturas dado por la siguiente expresión

$$T_j = T_i + \frac{h_i + h_j}{h_i} (T_{wall} - T_i) \quad (3.20)$$

Veremos ahora cómo afecta el campo de velocidades de estas *partículas de pared* a la ecuación de movimiento de una partícula fluida i . La interacción mecánica de la pared con una partícula fluida cercana a ésta, se obtiene sustituyendo el campo de velocidades (3.18) de las *partículas de pared* en la ecuación (2.31), y suponiendo que dichas partículas forman un continuo, obteniéndose

$$\dot{\mathbf{p}}_i|_{wall} \approx -a\psi(h_i) \frac{(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall})}{\bar{d}_i h_i} - b\Psi(h_i) \cdot \frac{(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall})}{\bar{d}_i h_i} \quad (3.21)$$

$\psi(h_i)$ viene dada por (3.9) y el tensor Ψ por

$$\Psi(h_i) = \int_S d\mathbf{r} F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|) \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} \quad (3.22)$$

Este último se puede escribir como

$$\Psi(h) = \psi_1(h)\mathbf{1} + \psi_2(h)\mathbf{nn} \quad (3.23)$$

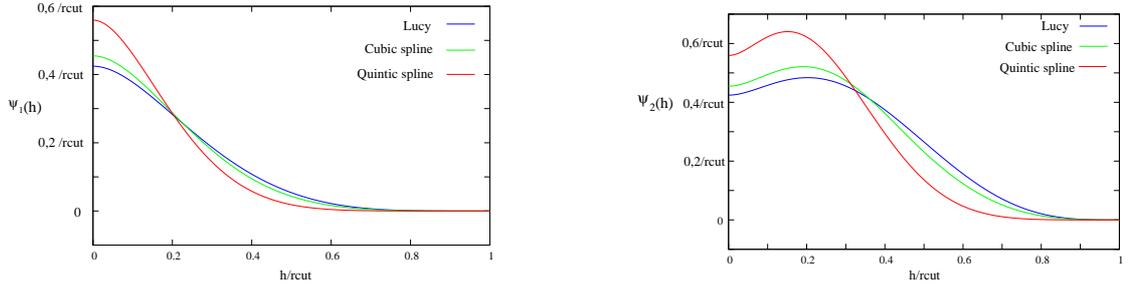


Figura 3.6: Gráficas de las funciones $\psi_1(h)$ y $\psi_2(h)$ para distintos kernels.

Sustituyendo en (3.21) obtenemos:

$$\dot{\mathbf{p}}_i|_{wall} = -\frac{1}{d_i}\hat{\psi}_3(h_i)(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall}) - \frac{1}{d_i}\hat{\psi}_2(h_i)\mathbf{nn} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall}) \quad (3.24)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_2(h) &= b \frac{\psi_2(h)}{h} \\ \hat{\psi}_3(h) &= \frac{a\psi(h) + b\psi_1(h)}{h} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Las funciones ψ_1 y ψ_2 están dibujadas en 3.6, y sus expresiones explícitas para diferentes *kernels* se pueden consultar en el apéndice A.

Por lo tanto, en la ecuación de movimiento de las partículas cercanas a una pared aparecen nuevos términos que se refieren a fuerzas que hacen que las partículas cercanas a la pared tiendan a llevar la misma velocidad que ésta. Se pueden interpretar estos términos como fuerzas de fricción con la pared. Dichas fuerzas serán más importantes, en virtud de la presencia de las funciones $\hat{\psi}_2$ y $\hat{\psi}_3$, cuanto más cerca se encuentre la partícula fluida de la pared, anulándose por completo para distancias a la pared mayores que r_{cut} y recuperando para dichas distancias, la dinámica irreversible del momento en el modelo SDPD de fluido newtoniano.

En cuanto al término que involucra la conducción térmica en la evolución de la entropía

$$-2\kappa \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} T_{ij} \quad (3.26)$$

tenemos que añadir la contribución debida a la pared. Sustituyendo en la anterior ecuación el campo de temperaturas (3.20) de las *partículas de pared*, y suponiendo que forman un continuo, se obtiene

$$T_i \dot{S}_i \Big|_{wall} = -2\kappa \frac{1}{d_i} \psi(h_i) \frac{T_i - T_{wall}}{h_i} \quad (3.27)$$

Aparece en la ecuación de evolución de la entropía de las partículas cercanas a una pared un nuevo término de conducción de temperatura de ésta a las partículas fluidas. Dicha conducción térmica, debido a la presencia de la función ψ en su expresión, es mayor cuanto más cerca se encuentran las partículas fluidas de la pared, anulándose por completo para distancias a la pared mayores que r_{cut} . De esta forma, recuperamos para dichas distancias la dinámica de la entropía del modelo SDPD de fluido newtoniano.

3.1.3. Simulaciones

Presentamos a continuación una serie de simulaciones que hemos hecho para comprobar que la forma de introducir las condiciones de contorno es razonable. Los problemas planteados en estas simulaciones son bien conocidos y tienen una solución analítica sencilla. En las dos primeras simulaciones, un flujo de Couette y otro de Poiseuille, comprobaremos que la fricción y la impenetrabilidad de las paredes está bien formulada. La última simulación, un problema de Fourier, nos permitirá comprobar que la conducción térmica de las paredes al fluido está correctamente modelada.

Flujo de Couette

Un fluido bidimensional se encuentra en reposo entre dos paredes planas y paralelas. En un momento dado, éstas empiezan súbitamente a moverse con una velocidad constante. En nuestro caso, la velocidad de las paredes sigue la dirección x , y las paredes están colocadas perpendicularmente al eje y , tal y como se muestra en la figura 3.7. Cuando el sistema llega a su estado estacionario, el flujo de velocidades tiene la siguiente forma:

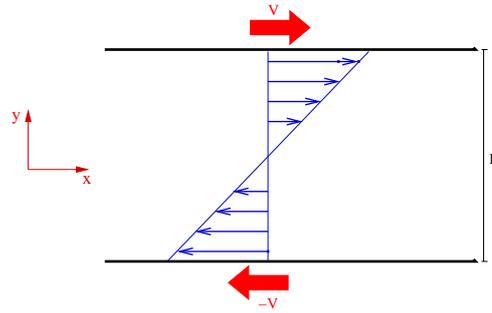


Figura 3.7: *Esquema del flujo de Couette: un fluido bidimensional se encuentra entre dos paredes paralelas que se mueven en sentidos contrarios. En la figura, también se ha dibujado la solución en el estado estacionario.*

$$\begin{aligned}v_x &= \frac{2V}{L}y \\v_y &= 0\end{aligned}\tag{3.28}$$

donde v_x y v_y representa las componentes en las direcciones x e y respectivamente del campo de velocidades del fluido; V es el módulo de la velocidad de las paredes, y L es la distancia entre éstas. Definimos el número de Reynolds del sistema como:

$$\text{Re} = \frac{VL\rho}{\eta}$$

donde ρ es la densidad másica del fluido, y η su viscosidad. El número de Mach viene dado por:

$$\text{Ma} = \frac{V}{c}$$

donde c es la velocidad del sonido en el medio. Utilizaremos condiciones de contorno periódicas en los límites de la caja de simulación en que no hay paredes.

En la figura 3.8 se muestran los resultados de una simulación con número de Reynolds $\text{Re} = 1$ y número de Mach $\text{Ma} = 0,1$, en la que se han utilizado 1600 partículas, cuando ésta alcanza el estado estacionario. En la gráfica representamos, tanto para la simulación,

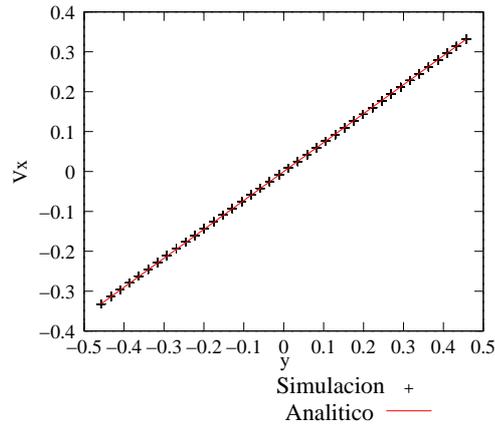


Figura 3.8: Gráfica en el estado estacionario de la simulación de un flujo de Couette para $Re = 1$ y $Ma = 0,1$.

como para los resultados analíticos, la velocidad en la dirección x de las partículas fluidas frente a la coordenada y de éstas. La coincidencia con el resultado analítico es muy buena.

Flujo de Poiseuille

Un fluido bidimensional se encuentra en reposo entre dos paredes planas y paralelas cuando, súbitamente, se le aplica una fuerza de volumen \mathbf{F} constante, tal y como se indica en la figura 3.9. En el estado estacionario, el campo de velocidades del fluido viene dado por:

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{f}{2\eta} \left[\frac{L^2}{4} - y^2 \right] \\ v_y &= 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

donde f es la fuerza aplicada por unidad de volumen. El número de Reynolds lo definimos como

$$Re = \frac{V_{max} L \rho}{\eta}$$

mientras que el número de Mach como:

$$Ma = \frac{V_{max}}{c}$$

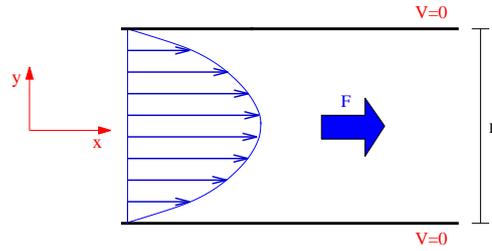


Figura 3.9: Esquema del flujo de Poiseuille: un fluido bidimensional se encuentra entre dos paredes planas y paralelas en reposo. Al fluido se le aplica una fuerza constante de volumen \mathbf{F} . También se ha dibujado la solución estacionaria del flujo de velocidades.

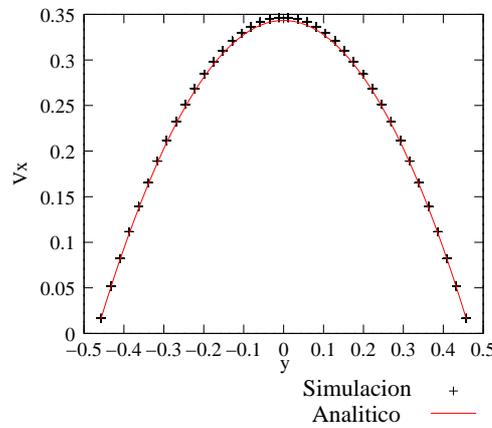


Figura 3.10: Gráfica en el estado estacionario de la simulación de un flujo de Poiseuille para $Re = 1$ y $Ma = 0,1$.

donde V_{max} es la velocidad máxima en el fluido, que se alcanza en el estado estacionario, es decir, en el centro del canal

$$V_{max} = \frac{fL^2}{8\eta} \quad (3.30)$$

Utilizaremos condiciones de contorno periódicas en los límites de la caja de simulación en los que no hay paredes.

En la figura 3.10 se muestran los resultados de una simulación en la que se han utilizado 1600 partículas, con un número de Reynolds $Re = 1$ y un número de $Ma = 0,1$. De nuevo, la gráfica representa las velocidades en la dirección x de las partículas fluidas, frente a su posición y . La diferencia entre la simulación y los resultados analíticos no supera el 1%.

Problema de Fourier

Una barra de longitud L se encuentra a una temperatura T_0 , y tiene un foco en cada extremo a temperaturas T_a y T_b respectivamente. La solución analítica de este problema es la siguiente:

$$T(x) = T_a + \frac{T_b - T_a}{L}x + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (3.31)$$

donde x es la coordenada a lo largo de la barra, $\alpha = \frac{\kappa}{C\rho}$, y donde:

$$a_n = \begin{cases} \frac{2}{n\pi} (2T_0 - T_a - T_b) & \text{para } n \text{ impar} \\ \frac{2}{n\pi} (T_b - T_a) & \text{para } n \text{ par} \end{cases} \quad (3.32)$$

La solución estacionaria es:

$$T(x) = T_a + \frac{T_b - T_a}{L}x \quad (3.33)$$

Esperamos que esta solución también sea válida para un fluido en reposo entre dos paredes a distintas temperaturas. Es de interés la definición del número de Prandtl:

$$\text{Pr} = \frac{C\eta}{\kappa}$$

donde κ y C son respectivamente la conductividad y la capacidad térmica del fluido. Al igual que en las anteriores simulaciones, utilizaremos condiciones de contorno periódicas en los límites de la caja de simulación en los que no hay paredes.

En la figura 3.11 se muestran los resultados de una simulación con 900 partículas en reposo. En nuestras unidades, la pared superior se encuentra a una temperatura de 1,05, y la inferior a una temperatura de 1. El fluido también se encuentra inicialmente a una temperatura de 1. En la primera gráfica se han representado las temperaturas de las

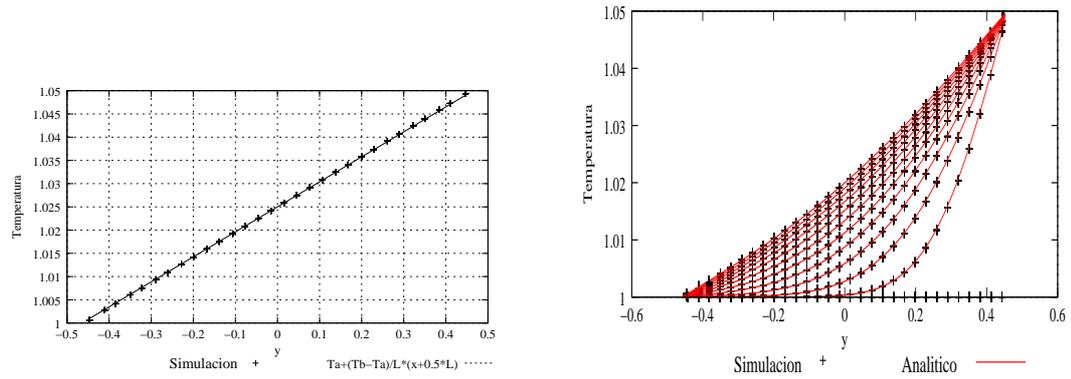


Figura 3.11: Figuras de las simulaciones del problema de Fourier: en la primera figura se puede ver que la solución estacionaria del problema analítico coincide con la de la simulación. En la segunda figura se representa la evolución temporal de las temperaturas en la simulación, y se comparan con los valores analíticos.

partículas fluidas en el estado estacionario, en función de su coordenada y . En la segunda gráfica se ha representado lo mismo, para distintos tiempos, antes de que el sistema alcance el estado estacionario. El paso de tiempo es de 0,0001, el número de Prandtl es $Pr = 7 \cdot 10^{-8}$ y la capacidad calorífica $C_v = 10000$. Se puede apreciar que los resultados de la simulación cuadran muy bien con los resultados analíticos.

3.2. Modelo GENERIC de suspensión coloidal

Desarrollaremos ahora un modelo GENERIC de suspensión coloidal. Describiremos el solvente mediante un conjunto N_F de partículas fluidas de masa m . Estas partículas están caracterizadas por su posición \mathbf{r}_i , su momento \mathbf{p}_i y su entropía s_i . Inmersas en este solvente de partículas fluidas hay N_C partículas coloidales de masa M , que serán modeladas como esferas duras, caracterizadas por su posición \mathbf{R}_i , su momento \mathbf{P}_i y su entropía S_i . Éstas serán las variables relevantes de nuestro sistema, de manera que el estado \mathbf{x} del sistema vendrá dado por:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{p}_i \\ s_i \\ \mathbf{R}_i \\ \mathbf{P}_i \\ S_i \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

donde las variables representadas mediante letras minúsculas se refieren a partículas fluidas, y las representadas mediante letras mayúsculas a partículas coloidales. La energía y la entropía del sistema vienen dadas por:

$$E(x) = \sum_{i=1}^{N_F} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + e(s_i, \bar{V}_i) \right] + \sum_{i=1}^{N_C} \left[\frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + e^C(S_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_C} \phi^{CC} (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$$

$$S(x) = \sum_{i=1}^{N_F} s_i + \sum_{i=1}^{N_C} S_i \quad (3.35)$$

es decir, la energía total del sistema viene dada por la suma de las energías cinéticas e internas de todas las partículas fluidas y coloidales más un término de interacción ϕ^{CC} entre partículas coloidales. La energía interna e_i de la partícula de solvente i depende de su entropía s_i y de su volumen \bar{V}_i , mientras que la energía interna e_i^C de la partícula coloidal i depende sólo de su entropía S_i pues el volumen de ésta es constante. Supondremos que el potencial de interacción ϕ^{CC} entre dos partículas coloidales depende de su distancia relativa. Por lo tanto, estas partículas sufrirán una fuerza \mathbf{F}^{CC} que también dependerá de su distancia relativa.

Para desarrollar el modelo GENERIC, necesitamos calcular las derivadas de la energía y de la entropía del sistema respecto de las variables relevantes. Las primeras vienen dadas por

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} &= -\sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \bar{V}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_j} &= \mathbf{v}_j \\ \frac{\partial E}{\partial s_j} &= T_j\end{aligned}\tag{3.36}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_j} &= -\sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \bar{V}_k}{\partial \mathbf{R}_j} - \sum_{k=1}^{N_C} \mathbf{F}^{CC}(R_{jk}) \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{P}_j} &= \mathbf{V}_j \\ \frac{\partial E}{\partial S_j} &= T_j^C\end{aligned}\tag{3.37}$$

donde T_j^C es la temperatura de la partícula coloidal j . Nótese que hemos supuesto una dependencia del volumen corregido de las partículas fluidas con la posición de las partículas coloidales. Esta dependencia proviene del hecho de considerar que el volumen corregido de una partícula fluida vecina de una coloidal depende, al igual que en el caso de las paredes, de su distancia a la superficie de la coloidal, que depende a su vez de la posición de esta última.

En cuanto a la presión y la temperatura de las partículas fluidas, las definiremos igual que en el modelo de fluido newtoniano, mediante las ecuaciones (2.5) y (2.4) respectivamente. La temperatura de la partícula coloidal la definiremos como

$$T_j^C = \frac{\partial e^C}{\partial S_j}\tag{3.38}$$

En cuanto a las derivadas de la entropía respecto de las variables relevantes son

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_j} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \mathbf{p}_j} &= 0\end{aligned}\tag{3.39}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial s_j} &= 1 \\ \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}_j} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}_j} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial S_j} &= 1\end{aligned}\tag{3.40}$$

3.2.1. Dinámica determinista

Dinámica reversible

La parte reversible de la dinámica viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte reversible de la ecuación (1.11), que explícitamente se escribe como

$$\left. \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i \\ \dot{s}_i \\ \dot{\mathbf{R}}_i \\ \dot{\mathbf{P}}_i \\ \dot{S}_i \end{pmatrix} \right|_{\text{rev}} = \sum_j \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{ij}^{rr} & \mathbf{L}_{ij}^{rp} & \mathbf{L}_{ij}^{rs} & \mathbf{L}_{ij}^{rR} & \mathbf{L}_{ij}^{rP} & \mathbf{L}_{ij}^{rS} \\ \mathbf{L}_{ij}^{pr} & \mathbf{L}_{ij}^{pp} & \mathbf{L}_{ij}^{ps} & \mathbf{L}_{ij}^{pR} & \mathbf{L}_{ij}^{pP} & \mathbf{L}_{ij}^{pS} \\ \mathbf{L}_{ij}^{sr} & \mathbf{L}_{ij}^{sp} & \mathbf{L}_{ij}^{ss} & \mathbf{L}_{ij}^{sR} & \mathbf{L}_{ij}^{sP} & \mathbf{L}_{ij}^{sS} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Rr} & \mathbf{L}_{ij}^{Rp} & \mathbf{L}_{ij}^{Rs} & \mathbf{L}_{ij}^{RR} & \mathbf{L}_{ij}^{RP} & \mathbf{L}_{ij}^{RS} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Pr} & \mathbf{L}_{ij}^{Pp} & \mathbf{L}_{ij}^{Ps} & \mathbf{L}_{ij}^{PR} & \mathbf{L}_{ij}^{PP} & \mathbf{L}_{ij}^{PS} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Sr} & \mathbf{L}_{ij}^{Sp} & \mathbf{L}_{ij}^{Ss} & \mathbf{L}_{ij}^{SR} & \mathbf{L}_{ij}^{SP} & \mathbf{L}_{ij}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} \\ \mathbf{v}_j \\ T_j \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_j} \\ \mathbf{V}_j \\ T_j^C \end{pmatrix}\tag{3.41}$$

Al igual que en el modelo de fluido simple, existen una serie de requisitos que nos ayudarán a encontrar la forma que tiene la matriz en bloques \mathbf{L} :

- Queremos que $\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i$ y $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$ se cumplan exactamente, lo que implica que:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{rr} = \mathbf{L}_{ij}^{rs} = \mathbf{L}_{ij}^{rR} = \mathbf{L}_{ij}^{rP} = \mathbf{L}_{ij}^{rS} = \mathbf{L}_{ij}^{Rr} = \mathbf{L}_{ij}^{Rp} = \mathbf{L}_{ij}^{Rs} = \mathbf{L}_{ij}^{RR} = \mathbf{L}_{ij}^{RS} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{L}_{ij}^{rp} = \mathbf{L}_{ij}^{Rp} &= \mathbf{1}\delta_{ij} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Como la matriz \mathbf{L} es antisimétrica, también se pueden determinar los siguientes bloques de la matriz:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{sr} = \mathbf{L}_{ij}^{Pr} = \mathbf{L}_{ij}^{Sr} = \mathbf{L}_{ij}^{pR} = \mathbf{L}_{ij}^{sR} = \mathbf{L}_{ij}^{SR} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{L}_{ij}^{pr} = \mathbf{L}_{ij}^{PR} &= -\mathbf{1}\delta_{ij} \end{aligned} \quad (3.43)$$

- Debe cumplirse la condición de degeneración (1.12), para asegurarnos de que se cumple la segunda ley de la termodinámica. Por simplicidad, y por analogía con el modelo GENERIC de fluido newtoniano, cumpliremos este requisito considerando que todos los bloques involucrados en dicha condición se anulan por separado, es decir:

$$\mathbf{L}_{ij}^{ps} = \mathbf{L}_{ij}^{pS} = \mathbf{L}_{ij}^{ss} = \mathbf{L}_{ij}^{sS} = \mathbf{L}_{ij}^{Ps} = \mathbf{L}_{ij}^{PS} = \mathbf{L}_{ij}^{Ss} = \mathbf{L}_{ij}^{SS} = \mathbf{0} \quad (3.44)$$

Como la matriz \mathbf{L} es antisimétrica, podemos determinar de forma automática el valor de los siguientes bloques de la matriz:

$$\mathbf{L}_{ij}^{sp} = \mathbf{L}_{ij}^{Sp} = \mathbf{L}_{ij}^{sP} = \mathbf{L}_{ij}^{SP} = \mathbf{0} \quad (3.45)$$

- No queremos que la parte reversible de la evolución del momento de las partículas fluidas o de las partículas coloidales dependa de las velocidades de ninguna otra partícula, ya sea coloidal o fluida. Esto implica que

$$\mathbf{L}_{ij}^{pp} = \mathbf{L}_{ij}^{pP} = \mathbf{L}_{ij}^{Pp} = \mathbf{L}_{ij}^{PP} = \mathbf{0} \quad (3.46)$$

Haciendo cumplir todas estas condiciones ya se puede escribir la forma explícita de la matriz \mathbf{L}

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

que nos permite obtener la dinámica reversible del sistema:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_k}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \dot{\mathbf{s}}_i|_{\text{rev}} &= 0 \\ \dot{\mathbf{R}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{V}_i \\ \dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{k=1}^{N_F} P_k \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_k}{\partial \mathbf{R}_i} + \sum_{k=1}^{N_C} \mathbf{F}^{CC}(R_{ik}) \\ \dot{\mathbf{S}}_i|_{\text{rev}} &= 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

En estas ecuaciones se aprecia que la evolución de la posición de las partículas, tanto fluidas como coloidales evoluciona de forma consistente con su velocidad. Al igual que en el caso del fluido newtoniano, la evolución reversible del momento de las partículas fluidas y coloidales depende de las diferencias de presiones. En el caso de las partículas coloidales aparece, además, un nuevo término de fuerzas entre partículas coloidales. En cuanto a la

entropía de las partículas fluidas y coloidales se mantiene constante en el tiempo, lo que, de acuerdo con la ecuación (3.35) asegura la reversibilidad de la dinámica descrita por las ecuaciones (3.48).

Dinámica irreversible

La dinámica irreversible del sistema viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte irreversible de la ecuación (1.11). Necesitamos por lo tanto determinar cómo es la matriz \mathbf{M} . Esto lo haremos utilizando el teorema de fluctuación-disipación (ecuación (1.17)), donde las fluctuaciones $d\tilde{\mathbf{x}}$ vienen dadas por:

$$d\tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} d\tilde{\mathbf{r}}_i \\ d\tilde{\mathbf{p}}_i \\ d\tilde{s}_i \\ d\tilde{\mathbf{R}}_i \\ d\tilde{\mathbf{P}}_i \\ d\tilde{\mathbf{S}}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d\tilde{\mathbf{R}}_{i\alpha} \\ d\tilde{\mathbf{P}}_{i\alpha} \\ d\tilde{\mathbf{S}}_{i\alpha} \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

donde, por simplicidad, hemos usado una notación más compacta, en la que los subíndices griegos valen $\alpha = F$ ó $\alpha = C$ dependiendo de si la variable que estamos tratando se refiere a una partícula fluida o a una coloidal. Postulamos que $d\tilde{\mathbf{R}}_{i\alpha} = \mathbf{0}$ pues no queremos procesos irreversibles asociados al cambio en la posición de las partículas. Sustituyendo (3.49) en (1.17) obtenemos

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2k_B dt} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{P}}_{j_\beta} & d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{S}}_{j_\beta} \\ \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{S}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{P}}_{j_\beta} & d\tilde{\mathbf{S}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{S}}_{j_\beta} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Es decir: (nótese que la matriz \mathbf{M} es simétrica)

$$\begin{aligned} M_{i_\alpha j_\beta}^{PP} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{P}}_{j_\beta} \\ M_{i_\alpha j_\beta}^{PS} = M_{j_\beta i_\alpha}^{SP} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{S}}_{j_\beta} \\ M_{ij}^{SS} &= \frac{1}{2k_B dt} d\tilde{\mathbf{S}}_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{S}}_{j_\beta} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Tenemos ahora que determinar qué forma tienen estos ruidos. Al igual que hacíamos para el fluido newtoniano, postularemos que estos términos de ruido, bien sean para una partícula fluida o una coloidal, se deben a interacciones a pares con otras partículas fluidas o coloidales:

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} &= \sum_{j_\beta} d\tilde{\mathbf{p}}_{i_\alpha j_\beta} \\ T_{i_\alpha} d\tilde{\mathbf{S}}_{i_\alpha} &= \sum_{j_\beta} d\tilde{\epsilon}_{i_\alpha j_\beta} + \sum_{j_\beta} d\tilde{q}_{i_\alpha j_\beta} \end{aligned} \quad (3.52)$$

El término $d\tilde{\mathbf{p}}_{i_\alpha j_\beta}$ representa un intercambio espontáneo de momento de la partícula j (de tipo β) a la partícula i (de tipo α) debido a una fluctuación térmica. Como el momento ha de conservarse, debe cumplirse: $d\tilde{\mathbf{p}}_{i_\alpha j_\beta} = -d\tilde{\mathbf{p}}_{j_\beta i_\alpha}$. Este cambio espontáneo de momento, cambia la energía de las partículas, y para que la del sistema se conserve es necesario añadir un término de ruido de calentamiento viscoso $d\tilde{\epsilon}_{i_\alpha j_\beta}$. Así mismo, $d\tilde{q}_{i_\alpha j_\beta}$ es la cantidad de energía traspasada de la partícula j (de tipo β) a la partícula i (de tipo α) debido a una fluctuación térmica. Dado el significado de esta cantidad, debe cumplirse que: $d\tilde{q}_{i_\alpha j_\beta} = -d\tilde{q}_{i_\alpha j_\beta}$. De forma similar a como hicimos en el modelo GENERIC de fluido newtoniano, postularemos los términos estocásticos $d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha}$ y $d\tilde{\mathbf{S}}_{i_\alpha}$ como

$$d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} = \sum_{j_\beta} \left(A_{i_\alpha j_\beta} d\bar{\mathbf{W}}_{i_\alpha j_\beta} + B_{i_\alpha j_\beta} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}] \right) \cdot \mathbf{e}_{i_\alpha j_\beta} \quad (3.53)$$

$$T_{i_\alpha} d\tilde{S}_{i_\alpha} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{j_\beta} \left(A_{i_\alpha j_\beta} d\bar{\mathbf{W}}_{i_\alpha j_\beta} + B_{i_\alpha j_\beta} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}] \right) : \mathbf{e}_{i_\alpha j_\beta} \mathbf{v}_{i_\alpha j_\beta}}_{\text{Término viscoso}} + \underbrace{\sum_{j_\beta} C_{i_\alpha j_\beta} dV_{i_\alpha j_\beta}}_{\text{Térm. conducción}} \quad (3.54)$$

donde $d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}$ es una matriz de incrementos de Wiener independientes, $dV_{i_\alpha j_\beta}$ es un incremento de Wiener y $d\bar{\mathbf{W}}_{i_\alpha j_\beta}$ es el siguiente tensor simétrico y sin traza

$$d\bar{\mathbf{W}}_{i_\alpha j_\beta} = \frac{1}{2} \left[d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta} + d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}^T \right] - \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}] \quad (3.55)$$

siendo D es el número de dimensiones del sistema, y dando el operador tr como resultado, la traza del tensor sobre el que se aplica.

Postulamos también las siguientes propiedades de simetría

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta} &= d\mathbf{W}_{j_\beta i_\alpha} \\ dV_{i_\alpha j_\beta} &= -dV_{j_\beta i_\alpha} \\ A_{i_\alpha j_\beta} &= A_{j_\beta i_\alpha} \\ B_{i_\alpha j_\beta} &= B_{j_\beta i_\alpha} \\ C_{i_\alpha j_\beta} &= C_{j_\beta i_\alpha} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Hay que tener en cuenta, que las amplitudes del ruido térmico $A_{i_\alpha j_\beta}$, $B_{i_\alpha j_\beta}$ y $C_{i_\alpha j_\beta}$ dependen, en general del estado \mathbf{x} en el que se encuentre el sistema (en nuestro caso de su posición y de su entropía).

Los procesos de Wiener de $d\mathbf{W}_{i_\alpha j_\beta}$ y de $dV_{i_\alpha j_\beta}$ satisfacen las reglas mnemotécnicas de Itô:

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{i_\alpha i'_\alpha}^{\mu\mu'} d\mathbf{W}_{j_\beta j'_\beta}^{\nu\nu'} &= \left[\delta_{i_\alpha j_\beta} \delta_{i'_\alpha j'_\beta} + \delta_{i_\alpha j'_\beta} \delta_{i'_\alpha j_\beta} \right] \delta^{\mu\nu} \delta^{\mu'\nu'} dt \\ dV_{i_\alpha i'_\alpha} dV_{j_\beta j'_\beta} &= \left[\delta_{i_\alpha j_\beta} \delta_{i'_\alpha j'_\beta} - \delta_{i_\alpha j'_\beta} \delta_{i'_\alpha j_\beta} \right] dt \\ dV_{i_\alpha i'_\alpha} d\mathbf{W}_{j_\beta j'_\beta}^{\mu\mu'} &= \mathbf{0}^{\mu\mu'} \end{aligned} \quad (3.57)$$

donde los superíndices se refieren a componentes tensoriales.

Utilizando las derivadas de la energía y como debe cumplirse la ecuación (1.21), obtenemos

$$\frac{\partial E}{\partial x_{j\beta}} \cdot d\tilde{\mathbf{x}}_{j\beta} = \sum_{j\beta} \left(\mathbf{V}_{j\beta} \cdot d\tilde{\mathbf{P}}_{j\beta} + T_{j\beta} d\tilde{S}_{j\beta} \right) = 0 \quad (3.58)$$

Por otro lado, como el momento lineal total \mathbf{P} es un invariante del sistema, entonces tiene que cumplirse la ecuación (1.22), por lo que

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{i\alpha}}{\partial x_{j\beta}} \cdot d\tilde{\mathbf{x}}_{j\beta} = \sum_{j\beta} d\tilde{\mathbf{P}}_{j\beta} = 0 \quad (3.59)$$

Se puede comprobar que tanto (3.58) como (3.59) se cumplen.

Con todas estas ecuaciones se pueden obtener los elementos de la matriz \mathbf{M} . El resultado es totalmente análogo al que obtuvimos para el modelo de fluido simple, ecuaciones (2.30), pero con los correspondientes subíndices que distinguen a los dos tipos de partículas. Habiendo ya calculado los elementos de \mathbf{M} , podemos escribir la parte irreversible de la dinámica

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}_{i\alpha} \Big|_{\text{irrev}} &= 0 \\ \dot{\mathbf{P}}_{i\alpha} \Big|_{\text{irrev}} &= - \sum_{j\beta} \left\{ a_{i\alpha j\beta} \mathbf{V}_{i\alpha j\beta} + \left[a_{i\alpha j\beta} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{i\alpha j\beta} \right] (\mathbf{e}_{i\alpha j\beta} \cdot \mathbf{V}_{i\alpha j\beta}) \mathbf{e}_{i\alpha j\beta} \right\} \\ T_{i\alpha} \dot{S}_{i\alpha} \Big|_{\text{irrev}} &= - \sum_{j\beta} c_{i\alpha j\beta} T_{i\alpha j\beta} + \frac{1}{2} \sum_{j\beta} \left\{ a_{i\alpha j\beta} \mathbf{V}_{i\alpha j\beta}^2 + \left[a_{i\alpha j\beta} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{i\alpha j\beta} \right] (\mathbf{V}_{i\alpha j\beta} \cdot \mathbf{e}_{i\alpha j\beta})^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.60)$$

donde

$$\begin{aligned} a_{i\alpha j\beta} &= \frac{A_{i\alpha j\beta}^2}{8k_B} \left(\frac{1}{T_{i\alpha}} + \frac{1}{T_{j\beta}} \right) \\ b_{i\alpha j\beta} &= \frac{B_{i\alpha j\beta}^2}{4Dk_B} \left(\frac{1}{T_{i\alpha}} + \frac{1}{T_{j\beta}} \right) \\ c_{i\alpha j\beta} &= \frac{C_{i\alpha j\beta}^2}{2k_B T_{i\alpha} T_{j\beta}} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Al igual que en el modelo GENERIC de fluido simple, la evolución irreversible del momento de las partículas, tanto fluidas como coloidales, viene dada por términos de fricción que involucran diferencias de velocidades. En la evolución irreversible de la entropía aparecen términos viscosos, relacionados con la disipación de calor causada por rozamiento, y un término de conducción térmica que hace que tiendan a igualarse las temperaturas entre partículas.

3.2.2. Dinámica no determinista

Para introducir las fluctuaciones térmicas en la dinámica del sistema, de acuerdo con el formalismo GENERIC, tenemos que utilizar la ecuación (1.16), que en el caso del modelo de suspensión coloidal, nos lleva a las siguientes ecuaciones de la dinámica

$$\begin{aligned}
d\mathbf{R}_{i_\alpha} &= \mathbf{V}_{i_\alpha} dt \\
d\mathbf{P}_{i_\alpha} &= \left[\sum_{j_\beta} \mathbf{F}_{i_\alpha j_\beta} - \sum_{j_\beta} \left\{ a_{i_\alpha j_\beta} \mathbf{V}_{i_\alpha j_\beta} + \left[a_{i_\alpha j_\beta} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{i_\alpha j_\beta} \right] (\mathbf{e}_{i_\alpha j_\beta} \cdot \mathbf{V}_{i_\alpha j_\beta}) \mathbf{e}_{i_\alpha j_\beta} \right\} + \right. \\
&\quad \left. + k_B \left(\frac{\partial M_{i_\alpha j_\beta}^{pp}}{\partial \mathbf{P}_{j_\beta}} + \frac{\partial M_{i_\alpha j_\beta}^{sp}}{\partial S_{j_\beta}} \right) \right] dt + d\tilde{\mathbf{P}}_{i_\alpha} \\
T_{i_\alpha} dS_{i_\alpha} &= \left[- \sum_{j_\beta} c_{i_\alpha j_\beta} T_{i_\alpha j_\beta} + \frac{1}{2} \sum_{j_\beta} \left\{ a_{i_\alpha j_\beta} \mathbf{V}_{i_\alpha j_\beta}^2 + \left[a_{i_\alpha j_\beta} \left(1 - \frac{2}{D} \right) + b_{i_\alpha j_\beta} \right] (\mathbf{V}_{i_\alpha j_\beta} \cdot \mathbf{e}_{i_\alpha j_\beta})^2 \right\} + \right. \\
&\quad \left. + k_B \left(\frac{\partial M_{i_\alpha j_\beta}^{ps}}{\partial \mathbf{P}_{j_\beta}} + \frac{\partial M_{i_\alpha j_\beta}^{ss}}{\partial S_{j_\beta}} \right) \right] dt + T_{i_\alpha} d\tilde{S}_{i_\alpha}
\end{aligned} \tag{3.62}$$

donde $\mathbf{F}_{i_\alpha j_\beta}$ representa la fuerza reversible de la partícula j_β sobre la partícula i_α . Al igual que ocurría con el modelo de fluido simple, como vamos a utilizar el método de Wilkie para resolver numéricamente las ecuaciones del modelo, no será necesario calcular los términos que acompañan a la constante de Boltzmann k_B . Ahora, la ecuación a resolver es la siguiente:

$$d\mathbf{x}_{i_\alpha} = \left[\mathbf{L}_{i_\alpha j_\beta} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_{j_\beta}} + \mathbf{M}_{i_\alpha j_\beta} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}_{j_\beta}} + \frac{d\tilde{\mathbf{x}}_{i_\alpha} \partial_{j_\beta} d\tilde{\mathbf{x}}_{j_\beta}}{2dt} \right] dt + d\tilde{\mathbf{x}}_{i_\alpha} \tag{3.63}$$

Por lo que no es necesario calcular ∇M , sino los siguientes términos:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{R}}_{i\alpha} \frac{\partial d\tilde{x}_{j\beta}}{\partial x_{j\beta}} &= 0 \\
\frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{P}}_{i\alpha} \frac{\partial d\tilde{x}_{j\beta}}{\partial x_{j\beta}} &= \frac{1}{2dt} d\tilde{\mathbf{P}}_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left[-\frac{1}{C_{j\beta}} d\tilde{S}_{j\beta} + \frac{1}{T_{j\beta}} \left(-\frac{1}{2} \sum_{k\gamma} \left(\frac{\partial A_{j\beta k\gamma}}{\partial s_{j\beta}} d\bar{\mathbf{W}}_{j\beta k\gamma} + \frac{\partial B_{j\beta k\gamma}}{\partial s_{j\beta}} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{j\beta k\gamma}] \right) : \mathbf{e}_{j\beta k\gamma} \mathbf{V}_{j\beta k\gamma} \right) \right] \\
\frac{1}{2dt} d\tilde{S}_{i\alpha} \frac{\partial d\tilde{x}_{j\beta}}{\partial x_{j\beta}} &= \frac{1}{2dt} d\tilde{S}_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left[-\frac{1}{C_{j\beta}} d\tilde{S}_{j\beta} + \frac{1}{T_{j\beta}} \left(-\frac{1}{2} \sum_{k\gamma} \left(\frac{\partial A_{j\beta k\gamma}}{\partial s_{j\beta}} d\bar{\mathbf{W}}_{j\beta k\gamma} + \frac{\partial B_{j\beta k\gamma}}{\partial s_{j\beta}} \frac{1}{D} \text{tr} [d\mathbf{W}_{j\beta k\gamma}] \right) : \mathbf{e}_{j\beta k\gamma} \mathbf{V}_{j\beta k\gamma} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{k\gamma} \frac{\partial C_{j\beta k\gamma}}{\partial s_{j\beta}} dV_{j\beta k\gamma} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.64}$$

donde $d\tilde{\mathbf{P}}_{i\alpha}$ y $d\tilde{S}_{i\alpha}$ vienen dados por (3.53) y (3.54) respectivamente y donde

$$\frac{\partial T_{j\beta}}{\partial S_{j\beta}} \equiv \frac{T_{j\beta}}{C_{j\beta}} \tag{3.65}$$

siendo $C_{j\beta}$ la capacidad calorífica a volumen constante de la partícula j .

3.3. Modelo SDPD de suspensión coloidal

Al igual que ocurría con el modelo GENERIC de fluido newtoniano, faltan por determinar algunas cantidades en el modelo GENERIC de suspensión coloidal, tales como el volumen de las partículas fluidas y las amplitudes de los ruidos térmicos. Sustituyendo el volumen de una partícula fluida, definido mediante la ecuación (3.3) en el modelo GENERIC de partícula fluidas, se obtienen las ecuaciones de evolución de un modelo de suspensión coloidal; tras comparar estas ecuaciones con las del modelo GENERIC de suspensión coloidal, obtendremos expresiones para introducir las amplitudes de las fluctuaciones térmicas de forma consistente, obteniendo finalmente el modelo SDPD de suspensión coloidal.

3.3.1. Condiciones de contorno

El volumen de las partículas fluidas que representan al solvente lo definiremos mediante un *kernel*, ecuación (2.47), al igual que en el modelo SDPD de fluido newtoniano. No

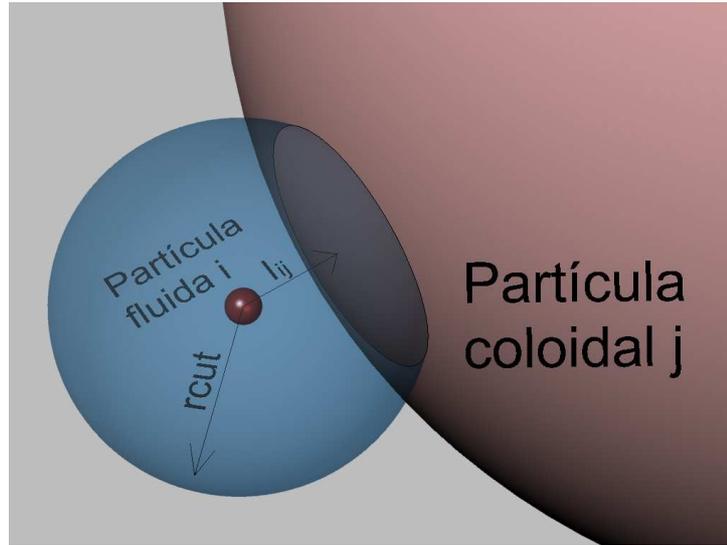


Figura 3.12: Cuando una partícula fluida i se encuentra a una distancia l_{ij} menor o igual que r_{cut} de la superficie de la partícula coloidal j , entonces se sobrestima su volumen debido a que no hay partículas fluidas en la región S perteneciente a la parte del interior de la partícula coloidal.

obstante, de la misma forma que en la sección 3.1, el volumen de una partícula fluida era sobrestimado cuando ésta se encontraba cerca de una pared, si la partícula fluida i se encuentra cerca de una o más partículas coloidales, su volumen tampoco se calculará correctamente. (ver figura 3.12). Procederemos, entonces, como hacíamos en el caso del modelo de fluido con paredes, es decir, definiendo la densidad corregida de la partícula de solvente i como:

$$\bar{d}_i = \sum_{j \in \text{fluid}} W(r_{ij}) + \int_S n_r d\mathbf{r} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (3.66)$$

siendo S la región de intersección de la zona de influencia de la partícula fluida i con todas las partículas coloidales. El campo de densidad n_r , al igual que en el caso de las paredes, lo elegimos de forma que reproduzca exactamente la densidad corregida de la partícula i . Es decir: $n_r = \bar{d}_i$, por lo que:

$$\bar{d}_i = \sum_{j \in \text{fluid}} W(r_{ij}) + \bar{d}_i \int_S d\mathbf{r} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \quad (3.67)$$

La integral que aparece en la última ecuación vendrá dada ahora por:

$$\int_S d\mathbf{r} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) = \sum_{j=1}^{N_C} \Delta(l_{ij}) \quad (3.68)$$

donde la función Δ que usaremos será la misma que utilizábamos para el modelo de fluido con paredes (ecuación (3.4)), y donde $l_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j| - R_C$ es la distancia de la partícula fluida i a la superficie de la partícula coloidal j . El error que se produce al considerar que las partículas coloidales son como paredes planas es pequeño si consideramos que las partículas fluidas son mucho más pequeñas que las coloidales ($r_{cut} \ll R_C$), y será despreciable para resoluciones altas. Obtenemos entonces:

$$\bar{d}_i = \frac{d_i}{1 - \sum_{j=1}^{N_C} \Delta(l_{ij})} = \frac{1}{\bar{V}_i} \quad (3.69)$$

3.3.2. Dinámica determinista

Dinámica reversible

El cálculo de las derivadas del volumen corregido respecto de las posiciones de las partículas fluidas y coloidales nos lleva a las siguientes expresiones

$$\frac{\partial \bar{V}_k}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{d_k \bar{d}_k} \left(\delta_{ik} \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{r}_{kj} F(r_{kj}) + \mathbf{r}_{ik} F(r_{ik}) \right) + \frac{\delta_{ik}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_C} \psi(l_{ij}) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial \bar{V}_k}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{1}{d_k} \psi(l_{ki}) \frac{(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i)}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|} \quad (3.71)$$

que sustituyéndolas en la ecuación (3.48) de la dinámica reversible del modelo GENERIC de suspensión coloidal nos permite obtener las ecuaciones de movimiento reversibles del modelo SDPD de suspensión coloidal:

$$\dot{\mathbf{p}}_i \Big|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{FC} \quad (3.72)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_i \Big|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{CF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{CC} \quad (3.73)$$

donde:

$$\mathbf{F}_{ij}^{FF} = \left[\frac{P_i}{d_i \bar{d}_i} + \frac{P_j}{d_j \bar{d}_j} \right] \mathbf{r}_{ij} F(r_{ij}) \quad (3.74)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{FC} = \frac{P_i}{d_i} \psi(l_{ij}) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.75)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{CF} = -\mathbf{F}_{ji}^{FC} \quad (3.76)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{CC} = F^{CC}(R_{ij}) \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}} \quad (3.77)$$

El primer superíndice de estas fuerzas de interacción se refiere al tipo de partícula sobre la que se realiza la fuerza, F si es fluida ó C si es coloidal, mientras que el segundo indica el tipo de partícula que la causa. Por lo tanto, la evolución reversible del movimiento de una partícula, sea fluida o coloidal, viene determinada por dos fuerzas de interacción, una con las partículas fluidas y otra con las partículas coloidales. La interacción entre las partículas fluidas viene dada por una expresión similar, solo que teniendo en cuenta la corrección de la densidad, a la que aparecía en el modelo SDPD de modelo newtoniano. En cuanto a la interacción reversible entre una partícula coloidal y otra fluida, es distinta de cero sólo si la fluida en cuestión se encuentra a una distancia menor que r_{cut} de la superficie de la coloidal. En ese caso, la fuerza es repulsiva y normal a la superficie del coloide, y aumentará cuanto más cerca se encuentre la partícula fluida de dicha superficie.

Dinámica irreversible

Supondremos que la fuerza de fricción entre las partículas fluidas es la misma que en el modelo SDPD de fluido newtoniano, pero sustituyendo las densidades d_i por las densidades corregidas \bar{d}_i . Así pues, la fuerza no conservativa entre éstas viene dada por

$$\mathcal{F}_{ij}^{FF} = -a \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} \mathbf{v}_{ij} - b \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \quad (3.78)$$

Lo mismo haremos con la interacción térmica ente partículas fluidas:

$$\mathcal{Q}_{ij}^{FF} = -2\kappa \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} T_{ij} \quad (3.79)$$

En cuanto a la fuerza que las partículas coloidales ejercen sobre las partículas de solvente, supondremos que es la misma que la que ejercería una pared plana a la misma distancia de las partículas fluidas, por lo que viene dada por (3.24):

$$\mathcal{F}_{ij}^{FC} = -\frac{1}{\bar{d}_i} \hat{\psi}_3(l_{ij}) (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_j) - \frac{1}{\bar{d}_i} \hat{\psi}_2(l_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_j) \quad (3.80)$$

Como debe cumplirse la tercera ley de Newton, entonces la fuerza que la partícula fluida j ejerce sobre la partícula coloidal i es:

$$\mathcal{F}_{ij}^{CF} = -\mathcal{F}_{ji}^{FC} \quad (3.81)$$

Para la interacción térmica de las partículas coloidales sobre las fluidas hacemos de nuevo la suposición de que las primeras son para las segundas como paredes planas. Entonces, de (3.27), obtenemos:

$$\mathcal{Q}_{ij}^{FC} = -2\kappa \frac{1}{\bar{d}_i} \psi(l_{ij}) \frac{T_i - T_j^C}{l_{ij}} \quad (3.82)$$

Como la energía total tiene que conservarse, entonces:

$$\mathcal{Q}_{ij}^{CF} = -\mathcal{Q}_{ji}^{FC} \quad (3.83)$$

Ahora ya podemos escribir la parte determinista del modelo:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{V}_i \\
\dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{CC} + \sum_{j=1}^{N_F} (\mathbf{F}_{ij}^{CF} + \mathcal{F}_{ij}^{CF}) \\
T_i^C \dot{S}_i &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{F}_{ij}^{CF} \cdot (\mathbf{V}_i - \mathbf{v}_j) + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{Q}_{ij}^{CF} \\
\dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{v}_i \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \sum_{j=1}^{N_C} (\mathbf{F}_{ij}^{FC} + \mathcal{F}_{ij}^{FC}) + \sum_{j=1}^{N_F} (\mathbf{F}_{ij}^{FF} + \mathcal{F}_{ij}^{FF}) \\
T_i \dot{s}_i &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{F}_{ij}^{FC} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_j) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{F}_{ij}^{FF} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) + \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{Q}_{ij}^{FC} + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{Q}_{ij}^{FF}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

Las fuerzas \mathbf{F} son reversibles y las fuerzas \mathcal{F} son irreversibles. En la ecuación del momento, estas últimas son términos de fricción que hacen que tiendan a igualarse las velocidades de las partículas. La energía perdida en este proceso tiene que transformarse en energía interna. De esto se ocuparán los términos de la ecuación de la entropía que contienen fuerzas \mathcal{F} : éstos son los términos de calentamiento viscoso. Por último, los términos que contienen \mathcal{Q} son intercambios de calor irreversibles que hacen que las temperaturas de las partículas fluidas tiendan a ser iguales, es decir, son términos de conducción térmica.

3.3.3. Dinámica no determinista

Para introducir las fluctuaciones térmicas, compararemos (3.84) con (3.62), para obtener expresiones de las amplitudes del ruido que respeten el teorema de fluctuación-disipación. Vemos que ambos sistemas de ecuaciones son iguales si

$$\begin{aligned}
a_{ij}^{FF} &= a \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} & a_{ij}^{FC} &= \frac{1}{\bar{d}_i} \hat{\psi}_3(l_{ij}) \\
a_{ij}^{CF} &= \frac{1}{\bar{d}_j} \hat{\psi}_3(l_{ij}) & a_{ij}^{CC} &= 0 \\
b_{ij}^{FF} &= \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} \left[b - a \left(1 - \frac{2}{D} \right) \right] & b_{ij}^{FC} &= \frac{1}{\bar{d}_i} \left[\hat{\psi}_2(l_{ij}) - \hat{\psi}_3(l_{ij}) \left(1 - \frac{2}{D} \right) \right] \\
b_{ij}^{CF} &= \frac{1}{\bar{d}_j} \left[\hat{\psi}_2(l_{ij}) - \hat{\psi}_3(l_{ij}) \left(1 - \frac{2}{D} \right) \right] & b_{ij}^{CC} &= 0 \\
c_{ij}^{FF} &= 2\kappa \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} & c_{ij}^{FC} &= 2\kappa \frac{1}{\bar{d}_i} \frac{\psi(l_{ij})}{l_{ij}} \\
c_{ij}^{CF} &= 2\kappa \frac{1}{\bar{d}_j} \frac{\psi(l_{ij})}{l_{ij}} & c_{ij}^{CC} &= 0
\end{aligned} \tag{3.85}$$

Despejando de (3.61) podemos encontrar las amplitudes de los ruidos (3.53) y (3.54):

$$\begin{aligned}
A_{ij}^{FF} &= \sqrt{8k_B a \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} \frac{T_i T_j}{T_i + T_j}} \\
A_{ij}^{FC} &= \sqrt{8k_B \frac{\hat{\psi}_3(l_{ij})}{\bar{d}_i} \frac{T_i T_j^C}{T_i + T_j^C}} = A_{ji}^{CF} \\
A_{ij}^{CC} &= 0 \\
B_{ij}^{FF} &= \sqrt{4Dk_B \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} \left(b - a \left(1 - \frac{2}{D} \right) \right) \frac{T_i T_j}{T_i + T_j}} \\
B_{ij}^{FC} &= \sqrt{4Dk_B \frac{1}{\bar{d}_i} \frac{T_i T_j^C}{T_i + T_j^C} \left(\hat{\psi}_2(l_{ij}) - \hat{\psi}_3(l_{ij}) \left(1 - \frac{2}{D} \right) \right)} = B_{ji}^{CF} \\
B_{ij}^{CC} &= 0 \\
C_{ij}^{FF} &= \sqrt{4\kappa k_B \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} T_i T_j} \\
C_{ij}^{FC} &= \sqrt{4\kappa k_B \frac{1}{\bar{d}_i} \frac{\psi(l_{ij})}{l_{ij}} T_i T_j^C} = C_{ji}^{CF} \\
C_{ij}^{CC} &= 0
\end{aligned} \tag{3.86}$$

Sustituyendo estas amplitudes en (3.62), se obtiene la dinámica del modelo de suspensión coloidal cuando hay ruido.

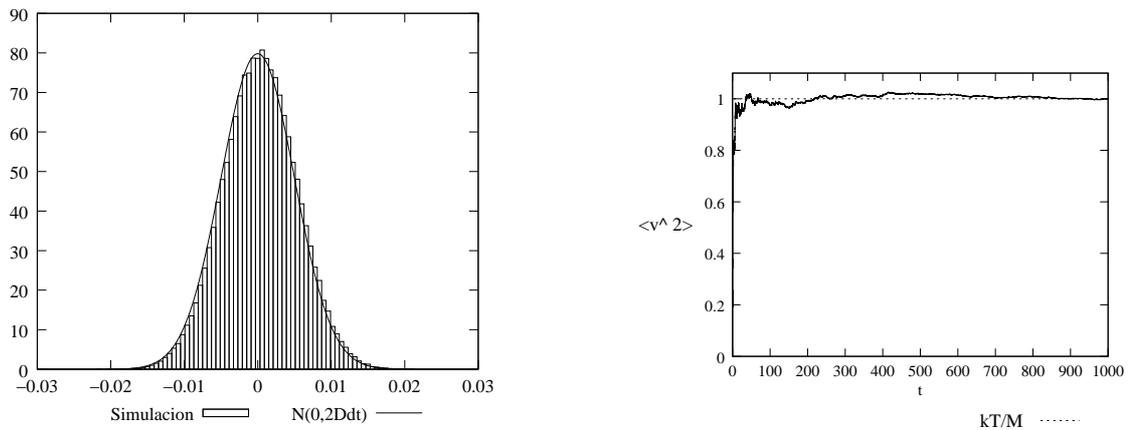


Figura 3.13: En la primera figura se muestra la distribución de los desplazamientos de la partícula browniana. En la segunda, su velocidad cuadrática media en función del tiempo. En esta última figura se puede apreciar que los valores obtenidos con la simulación tienden al valor que esperábamos para la velocidad cuadrática media. Al final de la simulación, la diferencia entre la estadística y el valor teórico es menor que un 2%.

3.3.4. Escalado consistente de las fluctuaciones térmicas.

En las ecuaciones (3.86) se puede apreciar que las amplitudes de las fluctuaciones de las partículas fluidas dependen de la resolución de la simulación, debido a la presencia de la densidad d_i en sus expresiones, de manera que cuanto mayor sea la resolución, las partículas serán *más pequeñas*¹ y se verán más afectadas por las fluctuaciones térmicas. No debería ocurrir lo mismo con las partículas coloidales, pues sus fluctuaciones son una propiedad física del sistema, y no un parámetro computacional. Para comprobar que, efectivamente, las fluctuaciones de las partículas coloidales no dependen de la resolución del sistema, simularemos una partícula browniana, es decir, una partícula coloidal inmersa en un fluido y sometida a fluctuaciones térmicas. En un sistema real, ésta se vería golpeada por las moléculas del fluido, generándose el esperado movimiento browniano de la partícula coloidal. En la simulación, el coloide es golpeado por las partículas fluidas con las que representamos al fluido. La velocidad cuadrática media de ésta debería obedecer a la

¹Por *más pequeñas* nos referimos a que su volumen sea más pequeño, o dicho de otra forma, que representen a porciones más pequeñas de fluido.

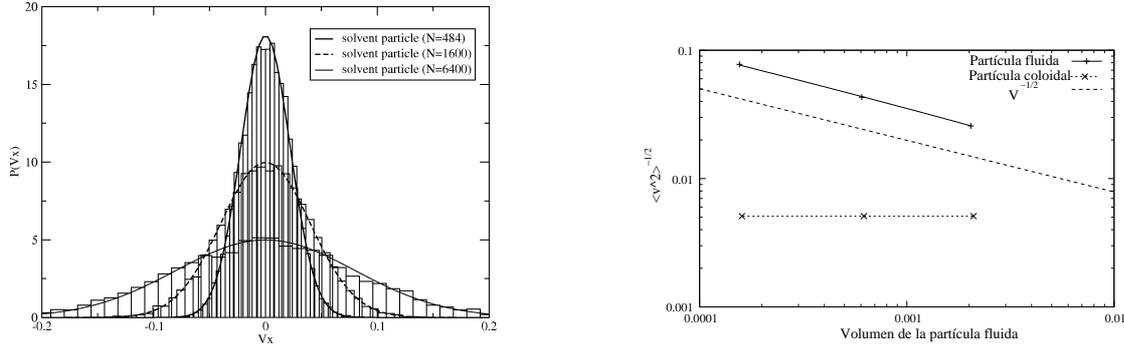


Figura 3.14: En la primera figura se muestra la distribución de las velocidades de una partícula fluida para simulaciones con distintas resoluciones. En la segunda figura se comparan las velocidades cuadráticas medias de dicha partícula fluida con la de la partícula coloidal de la simulación.

siguiente expresión

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{M}$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura del fluido y M la masa de la partícula browniana. Otra cantidad que es fácil de estudiar en el movimiento browniano de una partícula coloidal es la distribución de los desplazamientos en una dirección, que viene dada por

$$N(0, 2D\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta x)^2}{4D\Delta t} \right\}$$

siendo $D = \frac{\Delta t}{2} \frac{k_B T}{M}$ el coeficiente de difusión.

En la figura 3.13 se muestran los resultados de una simulación en la que se analizan estas dos cantidades para la partícula coloidal. Se puede apreciar que los resultados se ajustan muy bien a los valores teóricos.

Supongamos que aumentáramos ahora la resolución de la simulación, lo que equivaldría a aumentar el número de partículas fluidas. Con este cambio, cada partícula fluida tiene un volumen menor. Dado que las amplitudes del ruido de éstas tienen una dependencia $\sim \mathcal{V}^{\frac{1}{2}}$, sus fluctuaciones térmicas serán mayores, y su velocidad cuadrática media también

será mayor. No obstante, las fluctuaciones de la partícula coloidal deberían tener la misma amplitud y, por lo tanto, su velocidad cuadrática media, que sí que es una propiedad física del sistema, no debería cambiar aunque aumentáramos la resolución. En la figura 3.14 se muestra, en la primera gráfica, la distribución de velocidades (normalizada) de una partícula fluida en simulaciones con distintas resoluciones. La segunda figura corresponde a las mismas simulaciones, y en ella se muestran las velocidades cuadráticas medias de la partícula coloidal y de una partícula fluida. Se puede observar en esta figura la dependencia de la velocidad cuadrática media de la partícula fluida con su volumen, así como el hecho de que la velocidad cuadrática media de la partícula coloidal no depende de la resolución que utilicemos en la simulación.

Capítulo 4

Modelo SDPD de fluido viscoelástico

Como mencionamos en la introducción, un fluido viscoelástico tiene propiedades tanto viscosas como elásticas. El comportamiento viscoso ya lo hemos descrito en los modelos anteriores. Añadiremos ahora el comportamiento elástico del fluido. En concreto, consideraremos el modelado de una solución polimérica.

Al igual que en el capítulo 2, modelaremos el fluido mediante partículas. La naturaleza elástica del medio se tendrá en cuenta dotando a cada partícula fluida de una nueva variable denominada tensor de conformación. Además, supondremos que las partículas fluidas albergan multitud de moléculas poliméricas que, en último término, serán las responsables del comportamiento macroscópico elástico del sistema. Modelaremos cada polímero como un sistema más simple formado por un muelle lineal que une a dos pequeñas partículas, tal y como se muestra en la figura 4.1. La descripción de la dinámica de estas partículas unidas por muelles nos permitirá encontrar expresiones de la evolución temporal del tensor de conformación de cada partícula fluida. Utilizando GENERIC obtendremos finalmente un modelo de fluido viscoelástico termodinámicamente consistente, que puede entenderse como una discretización del modelo de Oldroyd-B [6]. Este modelo ha sido publicado en [90].

En este capítulo se muestra la potencia de la estructura GENERIC para formular modelos de fluidos complejos. La extensión a otros modelos de fluido polimérico, diferentes del modelo de Oldroyd-B, requiere sólo pequeños cambios en las ecuaciones que presentamos. Por ejemplo, para modelar un fluido viscoelástico de tipo FENE-P [6] (*finitely extensible*

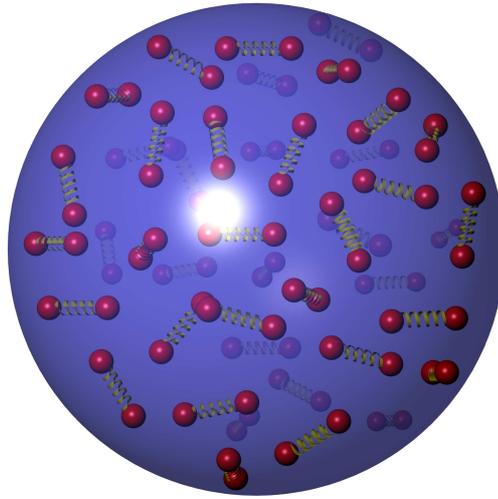


Figura 4.1: Esquema de una partícula fluida en el modelo SDPD de fluido viscoelástico. Cada partícula fluida contiene gran cantidad de dumbbells que representan a las moléculas poliméricas que generan el comportamiento elástico del fluido.

nonlinear elastic Peterlin) a partir de nuestro modelo, basta con hacer un cambio en la definición de la entropía del sistema.

Finalmente, comprobaremos mediante simulaciones la validez del modelo. En concreto, simularemos la generación de un flujo de Kolmogorov analizando la evolución temporal del sistema, así como su estado de equilibrio y compararemos con las soluciones analíticas de dicho problema. También haremos un estudio de cómo afectan las fluctuaciones térmicas al tensor de conformación de las partículas fluidas en un estado de equilibrio y compararemos los resultados con las soluciones teóricas.

4.1. Introducción al modelo

Modelaremos la suspensión polimérica mediante un conjunto de N_F partículas fluidas con posiciones \mathbf{r}_i y velocidades \mathbf{v}_i . Consideraremos que son pequeños subsistemas termodinámicos que se mueven con el flujo. Cada subsistema termodinámico se compone de las moléculas del solvente más las del polímero. Éstas últimas, en un sentido *coarse-graining*, se representan mediante dos partículas microscópicas, denominadas monómeros,

unidas por muelles lineales. A partir de ahora y mientras no haya posibilidad de confusión, a cada uno de estos sistemas microscópicos lo denominaremos indistintamente *polímero*, pues es el objeto representado, o *dumbbell*, que es el objeto que representa al polímero. En nuestro modelo de partícula fluida, supondremos que cada partícula i tiene N^s moléculas de solvente y N^d *dumbbells* (ver figura 4.1). Posee, además, una energía interna e_i , que representa la energía cinética de los monómeros y de las moléculas del solvente, más la energía potencial de las interacciones entre todos ellos. Caracterizaremos el estado de elongación de los *dumbbells* en la partícula fluida mediante un tensor de conformación adimensional definido como

$$\mathbf{c}_i = \frac{1}{N^d q_0^2} \sum_{\alpha}^{N^d} \mathbf{q}_{\alpha} \mathbf{q}_{\alpha} \quad (4.1)$$

donde el índice α recorre todos los *dumbbells* que están en el interior de la partícula i . El tensor se ha normalizado con q_0 , que es la longitud promedio del equilibrio de un *dumbbell*, de forma que en el equilibrio el valor del tensor de conformación valga $\mathbf{c} = \mathbf{1}$. Nótese que este tensor es simétrico y definido positivo.

Para poder formular la dinámica del tensor de conformación tenemos que recurrir a un nivel de descripción más detallado en el que resolvamos la dinámica de las moléculas poliméricas. Las posiciones y velocidades de cada monómero del *dumbbell* α las denotaremos por \mathbf{r}_{α}^1 , \mathbf{v}_{α}^1 y \mathbf{r}_{α}^2 , \mathbf{v}_{α}^2 ; su evolución temporal viene dada por las ecuaciones de Langevin

$$\begin{aligned} d\mathbf{r}_{\alpha}^1 &= \mathbf{v}_{\alpha}^1 dt \\ m d\mathbf{v}_{\alpha}^1 &= -\gamma (\mathbf{v}_{\alpha}^1 - \mathbf{V}(\mathbf{r}_{\alpha}^1)) dt + \mathbf{F}(\mathbf{r}_{\alpha}^1 - \mathbf{r}_{\alpha}^2) dt + d\tilde{\mathbf{F}}_{\alpha}^1 \\ d\mathbf{r}_{\alpha}^2 &= \mathbf{v}_{\alpha}^2 dt \\ m d\mathbf{v}_{\alpha}^2 &= -\gamma (\mathbf{v}_{\alpha}^2 - \mathbf{V}(\mathbf{r}_{\alpha}^2)) dt + \mathbf{F}(\mathbf{r}_{\alpha}^2 - \mathbf{r}_{\alpha}^1) dt + d\tilde{\mathbf{F}}_{\alpha}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

donde m es la masa de cada monómero. Sobre cada uno de ellos actúa una fuerza de fricción con el solvente, dada por el coeficiente $\gamma = 6\pi\eta a$, siendo a el radio del monómero y η la viscosidad del fluido, que es proporcional a la velocidad relativa del monómero

con el fluido. La fuerza \mathbf{F} es debida a la interacción elástica entre los dos extremos del *dumbbell*, y es función de la posición relativa de los monómeros. Por último, las fuerzas $d\tilde{\mathbf{F}}_\alpha^1$ y $d\tilde{\mathbf{F}}_\alpha^2$ son las fuerzas estocásticas que generan el movimiento browniano de los monómeros. Dado el tamaño submicroscópico de los polímeros, podemos considerar el límite sobreamortiguado y despreciar los términos de inercia, haciendo $m = 0$

$$\begin{aligned} d\mathbf{r}_\alpha^1 &= \mathbf{V}(\mathbf{r}_\alpha^1)dt + \frac{1}{\gamma}\mathbf{F}(\mathbf{r}_\alpha^1 - \mathbf{r}_\alpha^2)dt + \frac{1}{\gamma}d\tilde{\mathbf{F}}_\alpha^1 \\ d\mathbf{r}_\alpha^2 &= \mathbf{V}(\mathbf{r}_\alpha^2)dt + \frac{1}{\gamma}\mathbf{F}(\mathbf{r}_\alpha^2 - \mathbf{r}_\alpha^1)dt + \frac{1}{\gamma}d\tilde{\mathbf{F}}_\alpha^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Como la distribución de los desplazamientos de una partícula browniana viene dada por $d\mathbf{W}\sqrt{2D_0dt}$, siendo $D_0 = \frac{k_B T}{\gamma}$ el coeficiente de difusión, podemos identificar la fuerza estocástica como

$$d\tilde{\mathbf{F}} = d\mathbf{W}\sqrt{\frac{2k_B T \gamma}{dt}} \quad (4.4)$$

donde $d\mathbf{W}$ es un vector de incrementos de Wiener independientes.

Supongamos ahora que en el interior de una partícula fluida se puede aproximar el campo de velocidades mediante un desarrollo en serie en torno a la posición de ésta: $\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_i + \boldsymbol{\kappa}_i \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, donde $\boldsymbol{\kappa}_i^{\mu\nu} = (\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu)_i$ es el gradiente de velocidad traspuesto asociado a la partícula i . Cambiando las coordenadas que hemos utilizado hasta ahora por la del centro de masas del polímero $\mathbf{R}_\alpha = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_\alpha^1 + \mathbf{r}_\alpha^2)$, y por la que representa la separación entre los monómeros $\mathbf{q}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha^1 - \mathbf{r}_\alpha^2$, se obtiene

$$\begin{aligned} d\mathbf{R}_\alpha &= \frac{1}{2}[\mathbf{V}(\mathbf{r}_\alpha^1) + \mathbf{V}(\mathbf{r}_\alpha^2)]dt + d\tilde{\mathbf{R}}_\alpha \\ d\mathbf{q}_\alpha &= \boldsymbol{\kappa}_i \cdot \mathbf{q}_\alpha dt + \frac{2}{\gamma}\mathbf{F}(\mathbf{q}_\alpha)dt + d\tilde{\mathbf{q}}_\alpha \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{R}}_a &= \sqrt{2D_0dt} \frac{[d\mathbf{W}_a^1 + d\mathbf{W}_a^2]}{2} \\ d\tilde{\mathbf{q}}_a &= \sqrt{2D_0dt} (d\mathbf{W}_a^1 - d\mathbf{W}_a^2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Las varianzas de estos términos estocásticos vienen dadas por

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{q}}_a d\tilde{\mathbf{q}}_b &= \delta_{ab} 4D_0 \mathbf{1} dt \\ d\tilde{\mathbf{R}}_a d\tilde{\mathbf{R}}_b &= \delta_{ab} D_0 \mathbf{1} dt \\ d\tilde{\mathbf{q}}_a d\tilde{\mathbf{R}}_b &= 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

De acuerdo con el cálculo de Itô, haremos ahora un desarrollo hasta segundo orden del tensor de conformación

$$d\mathbf{c} = \frac{1}{N^d q_0^2} \sum_a^{N^d} (\mathbf{q}_a d\mathbf{q}_a + d\mathbf{q}_a \mathbf{q}_a + d\mathbf{q}_a d\mathbf{q}_a) \quad (4.8)$$

donde, por dar claridad a la exposición, hemos suprimido los subíndices correspondientes a la partícula fluida. Utilizando (4.5) podemos escribir

$$d\mathbf{c} = \underbrace{(\mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\kappa}^T + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{c})}_{\text{Parte reversible}} dt + \underbrace{\frac{1}{N^d q_0^2} \sum_a^{N^d} \left(\frac{2}{\gamma} (\mathbf{q}_a \mathbf{F}(\mathbf{q}_a) + \mathbf{F}(\mathbf{q}_a) \mathbf{q}_a) + 4D_0 \mathbf{1} \right)}_{\text{Parte irreversible}} dt + \underbrace{d\tilde{\mathbf{c}}}_{\text{ruido}} \quad (4.9)$$

donde

$$d\tilde{\mathbf{c}} = \frac{1}{N^d q_0^2} \sum_a^{N^d} (\mathbf{q}_a d\tilde{\mathbf{q}}_a + d\tilde{\mathbf{q}}_a \mathbf{q}_a) \quad (4.10)$$

La dinámica del tensor conformación, dada por (4.9), tiene tres partes. La primera parte involucra al gradiente de velocidad y describe cómo el tensor de conformación es transportado de manera puramente reversible, mediante la advección de los polímeros, es decir, mediante el transporte de sus diferentes partes en la dirección del flujo. El siguiente término, en el que aparece el coeficiente de fricción γ , es un término irreversible. El último término es la parte no determinista de la evolución del tensor de conformación. Nótese que el término irreversible en el que aparece γ no está escrito en función de \mathbf{c} , por lo

que (4.9) no es, en general, una ecuación diferencial estocástica *cerrada* para el tensor de conformación. Pero en el caso particular en el que la fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ entre los monómeros de un *dumbbell* sea una fuerza lineal

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}) = -H\mathbf{q} \quad (4.11)$$

donde H es la constante del muelle, entonces se obtiene la siguiente ecuación de evolución para el tensor de conformación

$$d\mathbf{c} = (\mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\kappa}^T + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{c}) dt + \frac{1}{\tau} (\mathbf{1} - \mathbf{c}) dt + d\tilde{\mathbf{c}} \quad (4.12)$$

que sí que es una ecuación *cerrada* para \mathbf{c} . En esta última ecuación hemos definido $\tau = \frac{\gamma}{4H}$ y hemos tenido en cuenta que la longitud de equilibrio de un muelle es:

$$q_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{H}} \quad (4.13)$$

4.2. Dinámica determinista

Utilizaremos como variables relevantes del sistema la posición, momento, energía interna y tensor de conformación de cada partícula fluida, por lo que el estado del sistema queda caracterizado por

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{v}_i \\ e_i \\ \mathbf{c}_i \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

La energía interna e_i debe entenderse como la energía interna total de las partículas, incluyendo las contribuciones elásticas de los polímeros que en ella se encuentran suspendidos. La energía total del sistema viene dada por la suma de las energía cinéticas y de las energías internas de todas las partículas fluidas:

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} \left(\frac{m}{2} \mathbf{v}_i^2 + e_i \right) \quad (4.15)$$

La entropía total del sistema viene dada por la suma de las entropías individuales de cada partícula fluida:

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} s(e_i, \mathbf{c}_i, \mathcal{V}_i) \quad (4.16)$$

Notemos que la entropía $S(\mathbf{x})$ depende de las posiciones de las partículas fluidas a través del volumen \mathcal{V}_i de éstas. Existe además, una dependencia de la entropía con el tensor de conformación \mathbf{c}_i que tiene en cuenta las posibles reestructuraciones internas de las partículas fluidas a causa de cambios en los polímeros que contienen.

Las derivadas de la energía respecto de las variables relevantes del sistema vienen dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} &= \mathbf{0} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{v}_j} &= m \mathbf{v}_j \\ \frac{\partial E}{\partial e_j} &= 1 \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{c}_j} &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (4.17)$$

mientras que las derivadas de la entropía son

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_j} &= \sum_{k=1}^{N_F} \frac{P_k}{T_k} \frac{\partial \mathcal{V}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{v}_j} &= \mathbf{0} \\
\frac{\partial S}{\partial e_j} &= \frac{1}{T_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}_j} &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_j}{T_j}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

donde

$$\begin{aligned}
\frac{P_i}{T_i} &= \frac{\partial s_i}{\partial \mathcal{V}_i} \\
\frac{1}{T_i} &= \frac{\partial s_i}{\partial e_i} \\
\frac{\boldsymbol{\sigma}_i}{T_i} &= \frac{\partial s_i}{\partial \mathbf{c}_i}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

siendo T_i la temperatura de la partícula fluida i , P_i su presión, s_i su entropía y $\boldsymbol{\sigma}_i$ la variable tensorial conjugada termodinámicamente de \mathbf{c}_i . Nótese que dada la dependencia de la entropía con el tensor de conformación \mathbf{c} , la temperatura y la presión también dependerán de éste.

Dinámica reversible

La dinámica reversible del sistema viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte reversible de la ecuación (1.11), que aplicada a nuestras variables relevantes, se escribe explícitamente como:

$$\left. \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_i^\mu \\ \dot{\mathbf{v}}_i^\mu \\ \dot{e}_i \\ \dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \end{pmatrix} \right|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{ij}^{rr} & \mathbf{L}_{ij}^{rv} & \mathbf{L}_{ij}^{re} & \mathbf{L}_{ij}^{rc} \\ \mathbf{L}_{ij}^{vr} & \mathbf{L}_{ij}^{vv} & \mathbf{L}_{ij}^{ve} & \mathbf{L}_{ij}^{vc} \\ \mathbf{L}_{ij}^{er} & \mathbf{L}_{ij}^{ev} & \mathbf{L}_{ij}^{ee} & \mathbf{L}_{ij}^{ec} \\ \mathbf{L}_{ij}^{cr} & \mathbf{L}_{ij}^{cv} & \mathbf{L}_{ij}^{ce} & \mathbf{L}_{ij}^{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0}^\nu \\ m\mathbf{v}_j^\nu \\ 1 \\ \mathbf{0}^{\nu\nu'} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Existen una serie de requisitos que nos ayudarán a encontrar la forma que tiene la matriz en bloques \mathbf{L} :

- Queremos, al igual que en los anteriores modelos, que $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$ se cumpla exactamente, es decir, que la velocidad de la partícula i sea consistente con la evolución temporal de su posición. Esto se consigue haciendo

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{rr} &= \mathbf{L}_{ij}^{re} = \mathbf{L}_{ij}^{rc} = 0 \\ \mathbf{L}_{ij}^{rv} &= \frac{1}{m}\delta_{ij} \end{aligned} \quad (4.21)$$

y como la matriz \mathbf{L} es antisimétrica, también tenemos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{er} &= \mathbf{L}_{ij}^{cr} = 0 \\ \mathbf{L}_{ij}^{vr} &= -\frac{1}{m}\delta_{ij} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Con este requisito hemos determinado los bloques de la primera fila y de la primera columna.

- Queremos que la parte reversible de la evolución del tensor de conformación sea la misma que encontramos en la ecuación (4.9), es decir:

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{\text{rev}} = \mathbf{c}_i^{\mu\nu} \left(\nabla^\nu \mathbf{v}^{\mu'} \right)_i + \left(\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu \right)_i \mathbf{c}_i^{\mu'\nu} \quad (4.23)$$

Se puede comprobar que la ecuación (2.60), que nos da el gradiente de la velocidad de la partícula i , se puede escribir como

$$\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{r}_j^\nu} \mathbf{v}_j^\mu \quad (4.24)$$

Sustituyendo (4.24) en (4.23), obtenemos

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} \mathbf{v}_j^\nu \quad (4.25)$$

donde el tensor de tercer orden Λ_{ij} viene dado por

$$\Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} = \frac{1}{\mathcal{V}_i} \left[\mathbf{c}_i^{\mu\nu'} \delta^{\nu\mu'} + \delta^{\mu\nu} \mathbf{c}_i^{\mu'\nu'} \right] \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{r}_j^{\nu'}} \quad (4.26)$$

por lo que

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{cv} &= \frac{1}{m} \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} \\ \mathbf{L}_{ij}^{ce} &= \mathbf{L}_{ij}^{cc} = 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

y como \mathbf{L} es antisimétrica:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{vc} &= -\frac{1}{m} \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \\ \mathbf{L}_{ij}^{ec} &= 0 \end{aligned} \quad (4.28)$$

- Debe cumplirse la condición de degeneración (1.12). Con los elementos de la matriz \mathbf{L} que ya hemos calculado, esta condición implica que:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{ee} &= 0 \\ \mathbf{L}_{ij}^{ve} &= \frac{P_j}{m} \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{r}_i^\mu} + \frac{1}{m} \Lambda_{ij}^{\nu\nu'\mu} \boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'} \equiv \frac{1}{m} \Delta_{ij}^\mu \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde el vector Δ_{ij} viene dado por

$$\Delta_{ij}^{\mu} = \Pi_j^{\mu\mu'} \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{r}_i^{\mu'}} \quad (4.30)$$

siendo Π_j la parte reversible del tensor de tensiones de la partícula j , dada por:

$$\Pi_j \equiv P_j \mathbf{1} + 2d_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \mathbf{c}_j \quad (4.31)$$

Como \mathbf{L} es antisimétrica, entonces:

$$\mathbf{L}_{ij}^{ev} = -\frac{1}{m} \Delta_{ji}^{\nu} \quad (4.32)$$

- No queremos que la evolución reversible de la velocidad de una partícula dependa de las velocidades de las demás o de la suya misma, por lo que el término que queda por determinar tiene que ser nulo.

La matriz \mathbf{L} queda:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{m} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1}\delta_{ij} & 0 & 0 \\ -\mathbf{1}\delta_{ij} & 0 & \Delta_{ij}^{\mu} & -\Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \\ 0 & -\Delta_{ji}^{\nu} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Con este resultado obtenemos la dinámica reversible del modelo SDPD de fluido viscoelástico:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i \\
m\dot{\mathbf{v}}_i^\nu|_{\text{rev}} &= \sum_{j=1}^{N_F} \left[\frac{\boldsymbol{\Pi}_i^{\mu\nu}}{d_i^2} + \frac{\boldsymbol{\Pi}_j^{\mu\nu}}{d_j^2} \right] \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \\
\dot{\mathbf{e}}_i|_{\text{rev}} &= -\frac{\boldsymbol{\Pi}_i^{\mu\nu}}{d_i^2} \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \mathbf{v}_{ij}^\mu \\
\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'}|_{\text{rev}} &= \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \mathbf{v}_{ij}^{\mu'} + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \mathbf{v}_{ij}^\mu
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Las tres primeras ecuaciones de este sistema son muy parecidas a las que obtuvimos para el fluido newtoniano, sólo que con un tensor de tensiones reversible $\boldsymbol{\Pi}_i$ más complejo, que ahora depende del tensor de conformación, pues tiene en cuenta la presión debida a la distribución no isotrópica de las elongaciones de las moléculas de polímero.

Respecto a la ecuación de evolución del tensor de conformación, teniendo en cuenta la expresión discreta del gradiente de velocidades de una partícula fluida, ecuación (2.60), es completamente análoga a la parte reversible de la ecuación (4.9). Estos términos representan el hecho de que los polímeros se ensanchen o se compriman debido al flujo del solvente: las diferentes partes del polímero se pueden mover a distintas velocidades, con la consiguiente deformación.

Dinámica irreversible

Tenemos ahora que calcular la matriz disipativa \mathbf{M} que aparece en el formalismo GENERIC, dada por la ecuación (1.17). Como no queremos procesos irreversibles asociados al cambio en la posición de las partículas, postulamos que el ruido térmico tiene la siguiente forma

$$d\tilde{\mathbf{x}}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ d\tilde{\mathbf{v}}_i \\ d\tilde{e}_i \\ d\tilde{\mathbf{c}}_i \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

La exigencia del cumplimiento de las condiciones de GENERIC (1.21) y (1.22) de conservación de la energía y del momento lineal del sistema, implica que los términos de ruido que postulemos tendrán que cumplir las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_F} (m\mathbf{v}_i \cdot d\tilde{\mathbf{v}}_i + d\tilde{e}_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^{N_F} md\tilde{\mathbf{v}}_i &= 0 \end{aligned} \quad (4.36)$$

Eligiendo los siguientes términos de ruido

$$\begin{aligned} md\tilde{\mathbf{v}}_i &= d\tilde{\mathbf{p}}_i \\ d\tilde{e}_i &= T_i d\tilde{s}_i \end{aligned} \quad (4.37)$$

donde $d\tilde{\mathbf{p}}_i$ y $d\tilde{s}_i$ son los mismos ruidos térmicos que definimos en el modelo de fluido newtoniano, dados por las ecuaciones (2.23) y (2.24), entonces se cumplen las ecuaciones (4.36).

En cuanto al término de ruido $d\tilde{\mathbf{c}}_i$, supondremos que los cambios disipativos en el tensor de conformación están desacoplados de los cambios disipativos de \mathbf{v}_i y e_i . Esto se traduce en que el ruido $d\tilde{\mathbf{c}}_i$ es estadísticamente independiente de $d\tilde{\mathbf{v}}_i$ y de $d\tilde{e}_i$, por lo que la matriz \mathbf{M} adquiere la siguiente forma

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2k_B dt} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{v}}_i d\tilde{\mathbf{v}}_j & d\tilde{\mathbf{v}}_i d\tilde{\mathbf{e}}_j & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{e}}_i d\tilde{\mathbf{v}}_j & d\tilde{\mathbf{e}}_i d\tilde{\mathbf{e}}_j & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & d\tilde{\mathbf{c}}_i d\tilde{\mathbf{c}}_j \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

No es difícil comprobar que esta ecuación cumple la condición (1.13) requerida por GENERIC para que la entropía aumente con el tiempo. Los cuatro términos no nulos de la matriz \mathbf{M} que no involucran al tensor de conformación, son similares a los que ya calculamos en el caso del modelo de fluido newtoniano dados por las ecuaciones (2.30). El término que falta lo podemos calcular utilizando (4.10):

$$d\tilde{\mathbf{c}}_i^{\mu\nu} d\tilde{\mathbf{c}}_j^{\mu'\nu'} = \delta_{ij} \frac{1}{Nd\tau} dt \left(\mathbf{c}_i^{\mu\mu'} \delta^{\nu\nu'} + \mathbf{c}_i^{\mu\nu'} \delta^{\nu\mu'} + \mathbf{c}_i^{\nu\mu'} \delta^{\mu\nu'} + \mathbf{c}_i^{\nu\nu'} \delta^{\mu\mu'} \right) \quad (4.39)$$

donde hemos utilizado la ecuación (4.7), y donde hemos hecho la siguiente definición: $\tau \equiv \frac{q_0^2}{4D_0}$.

Sustituyendo la matriz \mathbf{M} que hemos obtenido en la parte irreversible de la dinámica GENERIC, dada por la ecuación (1.11), se obtiene finalmente la dinámica irreversible del modelo:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{irrev.}} &= \mathbf{0} \\ m\dot{\mathbf{v}}_i|_{\text{irrev.}} &= - \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} [a\mathbf{v}_{ij} + b\mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})] \\ \dot{\mathbf{e}}_i|_{\text{irrev.}} &= \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} \left(\frac{a}{2} \mathbf{v}_{ij}^2 + \frac{b}{2} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 \right) - 2\kappa \sum_{j=1}^{N_F} \frac{F(r_{ij})}{d_i d_j} T_{ij} \\ \dot{\mathbf{c}}_i|_{\text{irrev.}} &= \frac{2}{k_B N^d T_i \tau} \mathbf{c}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \end{aligned} \quad (4.40)$$

Las tres primeras ecuaciones son idénticas a las obtenidas en el modelo SDPD de fluido newtoniano. Esto se debe a que al considerar que las fluctuaciones $d\tilde{\mathbf{c}}_i$ del tensor de

conformación son estadísticamente independientes de las fluctuaciones $d\tilde{v}_i$ y $d\tilde{e}_i$, de la velocidad y de la energía, hemos desacoplado la dinámica irreversible de estas dos últimas variables de la dinámica irreversible de la primera. Por lo tanto, la evolución irreversible del tensor de conformación de una partícula dada depende sólo del propio tensor de conformación y, en concreto, se debe a la relajación de éste hacia su estado de equilibrio, o lo que es lo mismo, a la tendencia de los polímeros a volver a su longitud de equilibrio.

4.3. Dinámica no determinista

Abordaremos ahora cómo se calcula la evolución del tensor de conformación cuando hay ruido térmico en el sistema. El mayor problema que tenemos es que la definición del término estocástico del tensor de conformación, ecuación (4.10), depende de las variables \mathbf{q}_α , que son más finas que las que utilizamos para describir el sistema. Nosotros queremos una definición de $d\tilde{\mathbf{c}}$ que dependa de las variables relevantes del sistema, y que sea tal que se cumpla la ecuación (4.39). Lo que haremos, será expresar el tensor de conformación en términos de sus autovalores λ_α y de sus autovectores normalizados \mathbf{u}_α . Teniendo en cuenta que el tensor de conformación es simétrico, podemos escribir

$$\mathbf{c}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} \quad (4.41)$$

Los subíndices de la partícula no los hemos escrito para dar más claridad a la ecuación. Los términos estocásticos se pueden añadir entonces, bien en los autovectores, bien en los autovalores. Consideremos los dos casos.

Término estocástico en los autovectores

Si diferenciamos (4.41) suponiendo que los autovalores permanecen constantes, se obtiene:

$$d\mathbf{c}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} (d\mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} + \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} d\mathbf{u}_{\alpha}^{\nu}) \quad (4.42)$$

Proponemos entonces que el término de ruido del tensor de conformación venga dado por:

$$d\tilde{\mathbf{c}}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} C_{\alpha} (d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} + \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}^{\nu}) \quad (4.43)$$

donde $d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}$ es un conjunto de incrementos independientes de procesos de Wiener con las siguientes varianzas:

$$d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}^{\mu} d\tilde{\mathbf{u}}_{\beta}^{\nu} = \delta_{\alpha\beta} \delta^{\mu\nu} dt \quad (4.44)$$

y donde C_{α} es una constante tal que se cumpla la ecuación (4.39). Puede demostrarse que dicha constante vale

$$C_{\alpha} = \sqrt{\frac{\lambda_{\alpha}}{N^{d_{\tau}}}} \quad (4.45)$$

por lo que:

$$d\tilde{\mathbf{c}}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\lambda_{\alpha}}{N^{d_{\tau}}}} (d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} + \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} d\tilde{\mathbf{u}}_{\alpha}^{\nu}) \quad (4.46)$$

Esta formulación del ruido del tensor de conformación requiere el uso de D^D procesos de Wiener para cada partícula, donde D se refiere al número de dimensiones del sistema, pues hay D autovectores con D componentes cada uno.

Término estocástico en los autovalores

Si diferenciamos (4.41) suponiendo que son los autovectores los que permanecen constantes, se obtiene:

$$d\tilde{\mathbf{c}}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} d\lambda_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} \quad (4.47)$$

por lo que postulamos el siguiente término de ruido del tensor de conformación:

$$d\tilde{\mathbf{c}}^{\mu\nu} = \sum_{\alpha} C_{\alpha} dW_{\lambda_{\alpha}} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu} \quad (4.48)$$

donde $dW_{\lambda_{\alpha}}$ es un incremento independiente del proceso de Wiener, con la siguiente varianza:

$$dW_{\lambda_{\alpha}} dW_{\lambda_{\beta}} = \delta_{\alpha\beta} dt \quad (4.49)$$

Con esta definición de $d\tilde{\mathbf{c}}$, se puede comprobar que se cumple (4.39). Frente a los D^D procesos de Wiener que hacía falta calcular en el caso en el que se incluían los términos de ruido en los autovectores, ahora, con esta segunda opción, sólo se necesitan calcular D procesos de Wiener. Por lo tanto, será esta última posibilidad la que utilizaremos de aquí en adelante.

Hasta ahora, hemos visto, que para añadir ruido térmico al tensor de conformación, es necesario conocer cuáles son los autovalores y los autovectores de éste. Este hecho sugiere que quizás sería más útil desarrollar directamente la dinámica de los autovalores y autovectores del tensor de conformación, y calcular posteriormente dicho tensor, ahorrándonos la diagonalización de éste. Así es como procederemos en los siguientes dos apartados.

Dinámica determinista de los autovalores y los autovectores del tensor de conformación

Tomando la derivada temporal de (4.41) y multiplicando dicha ecuación a la derecha y a la izquierda por los autovectores, obtenemos:

$$\mathbf{u}_{\alpha} \cdot \dot{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{u}_{\beta} = \delta_{\alpha\beta} \dot{\lambda}_{\alpha} + (\lambda_{\alpha} - \lambda_{\beta}) \dot{\mathbf{u}}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\beta} \quad (4.50)$$

Multiplicaremos ahora la ecuación de evolución del tensor de conformación que obtuvimos al desarrollar la parte determinista del modelo SDPD

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\kappa}^T + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{c} + \frac{2}{\tau N^d k_B T} \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.51)$$

a la derecha y a la izquierda por sus autovectores, obteniendo

$$\mathbf{u}_\alpha \cdot \dot{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{u}_\beta = \lambda_\alpha \kappa_{\beta\alpha} + \lambda_\beta \kappa_{\alpha\beta} + \frac{2}{\tau N^d k_B T} \lambda_\alpha \sigma_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (4.52)$$

donde hemos introducido los elementos de matriz del tensor de gradiente de velocidades en la autobase del tensor de conformación:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \mathbf{u}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_\beta \quad (4.53)$$

También hemos introducido los autovalores de $\boldsymbol{\sigma}$

$$\sigma_\alpha = \mathbf{u}_\alpha \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}_\alpha \quad (4.54)$$

En la última ecuación se ha tenido en cuenta que $\boldsymbol{\sigma}$ y \mathbf{c} diagonalizan en la misma base, tal y como se demuestra en el apéndice C. Igualando (4.50) y (4.52), se obtiene

$$\begin{aligned} \dot{\lambda}_\alpha &= 2\lambda_\alpha \kappa_{\alpha\alpha} + \frac{2}{\tau N^d k_B T} \lambda_\alpha \sigma_\alpha \\ \dot{\mathbf{u}}_\alpha &= \sum_{\beta \neq \alpha} H_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\beta \end{aligned} \quad (4.55)$$

donde

$$H_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{\lambda_\alpha \kappa_{\beta\alpha} + \lambda_\beta \kappa_{\alpha\beta}}{(\lambda_\alpha - \lambda_\beta)} & \text{Si } \lambda_\alpha \neq \lambda_\beta \\ 0 & \text{Si } \lambda_\alpha = \lambda_\beta \end{cases}$$

Las ecuaciones (4.55) y (4.51) son matemáticamente equivalentes. La evolución de los autovectores es totalmente reversible, como consecuencia del hecho de considerar que no sufren fluctuaciones térmicas. Nótese que cuando hay dos o más autovalores iguales su subespacio asociado está degenerado y cualquier base ortonormal de éste será un conjunto de autovectores válidos; en este caso no es necesario que éstos últimos evolucionen en el

tiempo, lo que lleva al valor de $H_{\alpha\beta} = 0$ en el caso $\lambda_\alpha = \lambda_\beta$. Respecto a la evolución de los autovalores del tensor de conformación, hay dos términos: el primero es reversible y da cuenta de los procesos de advección de los polímeros, mientras que el segundo es irreversible y se refiere a la tendencia de los autovalores del tensor de conformación a evolucionar hacia sus valores de equilibrio.

Dinámica no determinista de los autovalores y los autovectores del tensor de conformación

Dado que

$$\frac{\partial s}{\partial \lambda_\alpha} = \frac{\sigma_\alpha}{T} \quad (4.56)$$

la evolución temporal irreversible de los autovalores del tensor de conformación, dada por la primera ecuación de (4.55), podemos escribirla como:

$$\dot{\lambda}_\alpha \Big|_{\text{irrev}} = \frac{2}{\tau N^d k_B} \lambda_\alpha \frac{\partial s}{\partial \lambda_\alpha} \quad (4.57)$$

De acuerdo con el formalismo GENERIC, la parte irreversible de la dinámica de los autovalores del tensor de conformación viene dada por $\dot{\lambda}_\alpha \Big|_{\text{irrev}} = \mathbf{M}^{\lambda\lambda} \cdot \frac{\partial s}{\partial \lambda_\alpha}$, por lo que podemos suponer que $\mathbf{M}^{\lambda\lambda} = \frac{2}{\tau N^d k_B} \lambda_\alpha$, donde hemos considerado que las fluctuaciones térmicas de los autovalores del tensor de conformación son estadísticamente independientes de las fluctuaciones térmicas del resto de variables relevantes. La dinámica no determinista de los autovalores viene entonces dada, de acuerdo con GENERIC, por la ecuación (1.16):

$$d\lambda_\alpha \Big|_{\text{irrev}} = \mathbf{M}^{\lambda\lambda} \frac{\partial s}{\partial \lambda_\alpha} dt + \frac{2}{\tau N^d} dt + d\tilde{\lambda}_\alpha \quad (4.58)$$

cumpliéndose el teorema de fluctuación-disipación: $d\tilde{\lambda}_\alpha d\tilde{\lambda}_\alpha^T = 2k_B \mathbf{M}^{\lambda\lambda} dt$. Un término de ruido que cumple esta ecuación es

$$d\tilde{\lambda}_\alpha = \left(\frac{4\lambda_\alpha}{\tau N^d} \right)^{\frac{1}{2}} dW_{\lambda_\alpha} \quad (4.59)$$

donde dW_{λ_α} es un proceso de Wiener independiente que cumple la ecuación (4.49). La ecuación completa de la dinámica para los autovalores del tensor de conformación, queda

$$d\lambda_\alpha = 2\lambda_\alpha\kappa_{\alpha\alpha}dt + \frac{2}{\tau N^d k_B T} \lambda_\alpha \sigma_\alpha dt + \frac{2}{\tau N^d} dt + d\tilde{\lambda}_\alpha \quad (4.60)$$

4.4. Ecuación de estado

Todavía quedan por determinar algunas cantidades en el modelo. Para una solución diluida de muelles de Hooke, la entropía viene dada por (ver [67]):

$$S(E, \mathbf{c}, \mathcal{V}) = S_s(E, \mathcal{V}) + k_B \frac{N^d}{2} (\text{tr} [\mathbf{1} - \mathbf{c}] + \ln \det \mathbf{c}) \quad (4.61)$$

donde $S_s(E, \mathcal{V})$ es la entropía del solvente. Con esta ecuación ya podemos calcular los parámetros intensivos de la ecuación (4.19), que toman los siguientes valores

$$\begin{aligned} T &= T_s \\ \boldsymbol{\sigma} &= \frac{N^d}{2} k_B T [\mathbf{c}^{-1} - \mathbf{1}] \\ P &= P_s \end{aligned} \quad (4.62)$$

siendo T_s y P_s la temperatura y presión del solvente respectivamente. Utilizando la expresión de $\boldsymbol{\sigma}$ podemos obtener una expresión explícita del tensor de tensiones:

$$\boldsymbol{\Pi}_j = \mathbf{1}P_j^s - k_B T_j \frac{N^d}{\mathcal{V}_j} \mathbf{c}_j \quad (4.63)$$

También podemos escribir ahora la parte determinista irreversible de la ecuación de evolución del tensor de conformación como:

$$\dot{\mathbf{c}}_i|_{\text{irrev}} = \frac{1}{\tau} [\mathbf{1} - \mathbf{c}_i] \quad (4.64)$$

por lo que el tiempo de relajación del tensor de conformación es precisamente τ . Así mismo, la evolución determinista irreversible de los autovalores del tensor de conformación viene dada por

$$\dot{\lambda}_\alpha \Big|_{\text{irrev}} = \frac{1}{\tau} [1 - \lambda_\alpha] \quad (4.65)$$

por lo que tiene el mismo tiempo de relajación que el tensor de conformación, algo lógico, porque tal como hemos concebido el modelo, toda la dinámica irreversible del tensor de conformación la llevan sus autovalores. Nótese que se pueden desarrollar modelos SDPD de fluido viscoelástico más complejos, modificando tan sólo la expresión (4.61) de la entropía del sistema. Este sería el caso, por ejemplo, del modelo FENE-P [6] (*finitely extensible nonlinear elastic Peterlin*), en el que sólo habría que cambiar el término $\text{tr}[\mathbf{1} - \mathbf{c}]$ en la ecuación (4.61) por

$$\phi(\text{tr}[\mathbf{c}]) = b \ln \left(\frac{b+3}{3} - \frac{1}{b} \text{tr}[\mathbf{c}] \right) \quad (4.66)$$

para obtener el correspondiente modelo SDPD.

4.5. Simulaciones

El modelo que hemos propuesto ha sido deducido con la ayuda de la estructura GENERIC a partir de unas cuantas hipótesis físicas: el fluido se modela con partículas fluidas que albergan multitud de polímeros que son representados como *dumbbells*, cuyo estado puede ser descrito mediante un tensor de conformación. Es interesante observar que este modelo también se puede entender como una discretización de las ecuaciones hidrodinámicas para un fluido de Oldroyd-B:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho &= -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \\ \partial_t (\rho \mathbf{v}) &= -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{\Pi} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\eta}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{g} \\ \partial_t \epsilon &= -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \epsilon) + \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} + 2\eta \overline{\nabla \mathbf{v}} : \overline{\nabla \mathbf{v}} + \kappa \nabla^2 T \\ \partial_t \mathbf{c} &= -\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{c} + \mathbf{c} \cdot \nabla \mathbf{v} + (\mathbf{c} \cdot \nabla \mathbf{v})^T + \frac{2}{\tau n k_B T} \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (4.67)$$

donde ρ es el campo de densidad másica, \mathbf{v} es el campo de velocidades, ϵ es el campo de densidad de energía interna, y donde las variables conjugadas se definen como:

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{\partial s(\epsilon, \mathbf{c})}{\partial \epsilon} \\ \frac{\boldsymbol{\sigma}}{T} &= \frac{\partial s(\epsilon, \mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}}\end{aligned}\quad (4.68)$$

donde $s(\epsilon, \mathbf{c})$ es la densidad de entropía. El tensor $\mathbf{\Pi}$ viene dado por

$$\mathbf{\Pi} = P^s \mathbf{1} - nk_B T \mathbf{c} \quad (4.69)$$

donde P^s es el campo de presiones del solvente. El término $\overline{\nabla \mathbf{v}}$ viene dado por

$$\overline{\nabla \mathbf{v}} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \frac{1}{D} \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (4.70)$$

siendo D el número de dimensiones del sistema. Efectivamente es posible comprobar, mediante pasos similares a los utilizados en el capítulo 2, que las ecuaciones (4.34) y (4.40) de evolución del modelo SDPD de fluido viscoelástico que hemos obtenido son una discretización de las ecuaciones continuas (4.67) del modelo de Oldroyd-B. Los pasos a seguir en el caso de las tres primeras ecuaciones de (4.67) son prácticamente idénticos a los que dimos en el capítulo 2 para discretizar las ecuaciones de Navier-Stokes. En el caso de la última ecuación, que se puede expresar en descripción lagrangiana como

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{c} \cdot \nabla \mathbf{v} + (\mathbf{c} \cdot \nabla \mathbf{v})^T + \frac{2}{\tau nk_B T} \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.71)$$

podemos escribirla, añadiendo un subíndice de partícula fluida i a los términos que en ella aparecen, como

$$\dot{\mathbf{c}}_i = \mathbf{c}_i \cdot (\nabla \mathbf{v})_i + (\mathbf{c}_i \cdot (\nabla \mathbf{v})_i)^T + \frac{2}{\tau nk_B T} \mathbf{c}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \quad (4.72)$$

y sustituir en ella la expresión (2.60) del gradiente discreto de la velocidad de la partícula i , obteniendo directamente la evolución del tensor de conformación del modelo SDPD de fluido viscoelástico.

En el caso de que modelemos los polímeros como *dumbbells* lineales, tendremos

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= \frac{nk_B T}{2} [\mathbf{c}^{-1} - \mathbf{1}] \\ \boldsymbol{\Pi} &= P^s \mathbf{1} - nk_B T \mathbf{c} \\ \frac{2}{\tau nk_B T} \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} &= \frac{1}{\tau} [\mathbf{1} - \mathbf{c}]\end{aligned}\tag{4.73}$$

En esta sección comprobaremos que las ecuaciones discretas de la dinámica determinista del modelo SDPD de fluido viscoelástico cumple con las predicciones dadas por el modelo continuo, es decir, por las ecuaciones (4.67) y (4.73). Compararemos los resultados de las simulaciones con las expresiones analíticas de un flujo de Kolmogorov. También comprobaremos que las fluctuaciones térmicas están formuladas correctamente en el modelo. Para ello comprobaremos que los resultados de las simulaciones coinciden con los resultados teóricos cuando analizamos la distribución de autovalores del tensor de conformación en el equilibrio.

4.5.1. Flujo de Kolmogorov

Consideremos un fluido bidimensional en reposo sobre el que súbitamente se aplica una aceleración externa de la forma $\mathbf{g} = g_0 (\sin ky, 0)$. Supondremos que el estado de equilibrio depende sólo de la coordenada y :

$$\begin{aligned}\rho &= \rho(y) \\ P &= P(y) \\ \mathbf{c} &= \mathbf{c}(y)\end{aligned}\tag{4.74}$$

También vamos a suponer que el campo de velocidad está modulado de la misma forma que la fuerza que actúa sobre el fluido:

$$\mathbf{v} = v_0 (\sin ky, 0) \quad (4.75)$$

En el estado estacionario se obtiene que:

$$\begin{aligned} c_{yy} &= 1 \\ c_{xy} &= \tau v_0 k \cos ky \\ c_{xx} &= 1 + 2 (\tau v_0 k)^2 \cos^2 ky \end{aligned} \quad (4.76)$$

donde

$$v_0 = \frac{\rho g_0}{k^2 (nk_B T \tau + \eta)} \quad (4.77)$$

Podemos definir un conjunto de números adimensionales que determinen la física del problema. En nuestro caso definiremos los números de Reynolds, Mach y Weissenberg como

$$\begin{aligned} \text{Re} &= \frac{L v_0}{\nu} \\ \text{Ma} &= \frac{v_0}{c} \\ \text{We} &= \frac{\tau v_0}{L} \end{aligned} \quad (4.78)$$

donde $\nu = \eta/\rho$ es la viscosidad cinemática, L es la longitud de onda $2\pi/k$ de la fuerza externa sinusoidal y c es la velocidad del sonido en el medio. El número de Weissenberg determina la importancia relativa de los efectos elásticos sobre los inerciales. En la figura 4.2 se muestran los resultados de una simulación con $\text{Re} = 1,3$, $\text{Ma} = 0,1$ y $\text{We} = 0,28$ en la que se han utilizado 900 partículas fluidas que, como se ve, ajustan muy bien con los resultados analíticos.

También se puede obtener la solución analítica dependiente del tiempo de este mismo problema. Se puede encontrar una solución de la forma $\mathbf{v} = \tilde{v}(t)(\sin(ky), 0)$, $\mathbf{c} = \tilde{\mathbf{c}}(t)\mathbf{c}(y)$. El resultado para el término $\tilde{v}(t)$ es el siguiente:

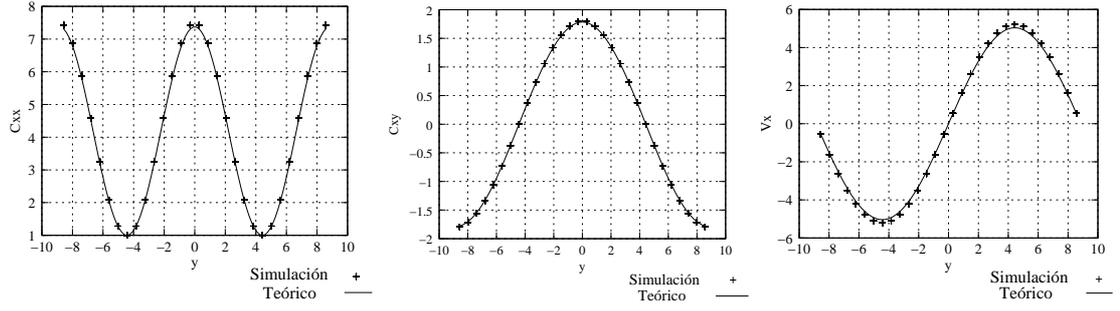


Figura 4.2: Gráficas de las que se compara el estado estacionario de la simulación de un flujo de Kolmogorov de un fluido viscoelástico con los resultados analíticos.

$$\tilde{v}(t) = C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t} + v_0 \quad (4.79)$$

donde

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{[2\tau\rho g_0 - v_0 (\gamma + \sqrt{\Delta})]}{2\sqrt{\Delta}} \\ C_2 &= -C_1 - v_0 \\ \alpha_1 &= \frac{1}{2\tau\rho} [\gamma + \sqrt{\Delta}] \\ \alpha_2 &= \frac{1}{2\tau\rho} [\gamma - \sqrt{\Delta}] \end{aligned} \quad (4.80)$$

donde $\gamma = \tau n k^2 + \rho$, $\Delta = \gamma^2 - 4\rho\tau k^2 (\eta + n k_B T \tau)$ y donde v_0 es el valor de la velocidad máxima del flujo en equilibrio, dada por la ecuación (4.77).

Nótese que dependiendo del valor de Δ , las cantidades $\alpha_{1,2}$ pueden ser reales o complejas, lo que lleva a soluciones sobreamortiguadas y subamortiguadas respectivamente. No obstante, debido a la forma que tienen C_1 y C_2 , $\tilde{v}(t)$ es siempre real.

La solución de las componentes no diagonales \tilde{c}_{xy} del tensor de conformación es de la forma $c_{xy}(t) = \tilde{c}_{xy}(t) \cos(ky)$, donde

$$\tilde{c}_{xy}(t) = \frac{1}{n k_B T k} [-C_1 (\alpha_1 \rho + \eta k^2) e^{\alpha_1 t} - C_2 (\alpha_2 \rho + \eta k^2) e^{\alpha_2 t} + \rho g_0 - \eta k^2 v_0] \quad (4.81)$$

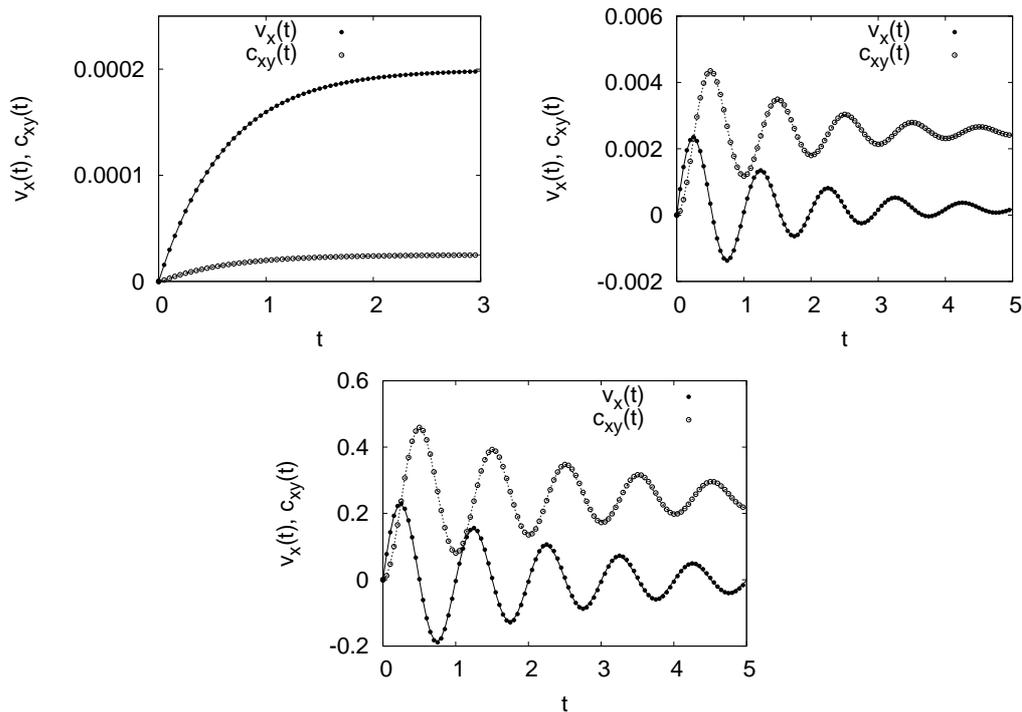


Figura 4.3: Comparación de las simulaciones de un flujo de Kolmogorov dependiente del tiempo para un fluido viscoelástico con las soluciones analíticas.

En cuanto a la componente $c_{yy}(y, t)$, ésta es siempre igual a 1, si inicialmente $c_{yy}(y, 0) = 1$. De forma similar, podemos encontrar una expresión para la componente $c_{xx}(y, t)$ del tensor de conformación.

En las figuras (4.3) se muestra la evolución de v_x y c_{xy} con el tiempo para tres simulaciones con $Re = 0.01$, $Ma = 0.0002$ y $We = 4 \times 10^{-6}$, 0.0004 y 0.04 respectivamente, en las que se han utilizado 3600 partículas. En la primera simulación, el valor de la cantidad $\alpha_{1,2}$ que aparece en los exponentes de la ecuación (4.79) es real, por lo que se obtiene una relajación sobreamortiguada sin oscilaciones. En las otras dos, este exponente es complejo, por lo que se obtiene una solución subamortiguada con un carácter oscilatorio. En estas figuras también se aprecia que los resultados de las simulaciones coinciden muy bien con los resultados analíticos.

4.5.2. Fluctuaciones térmicas en el equilibrio

Comprobaremos ahora que el comportamiento de las fluctuaciones térmicas del tensor de conformación en las simulaciones coincide con lo predicho por los resultados teóricos. Asociada a la ecuación diferencial estocástica (4.60) existe una ecuación de Fokker-Planck equivalente que, en general, tiene la estructura mostrada por la ecuación (1.23). La solución en el equilibrio de esta ecuación de Fokker-Planck es la distribución de probabilidad de Einstein dada por (1.24). Si integramos sobre todos los grados de libertad excepto el de los autovalores del tensor de conformación de una partícula fluida, obtenemos la siguiente función de distribución de equilibrio:

$$P(\lambda) = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp \left\{ \frac{S_p(\lambda)}{k_B} \right\} \quad (4.82)$$

donde \mathcal{N} es una constante de normalización y S_p es la entropía del sistema debida a la presencia de los polímeros, que viene dada, de acuerdo con (4.61) por

$$S_p(\mathbf{c}) = k_B \frac{N^d}{2} (\text{tr} [\mathbf{1} - \mathbf{c}] + \ln \det \mathbf{c}) \quad (4.83)$$

Esta entropía depende del tensor de conformación sólo a través de sus autovalores, y se puede escribir como

$$S_p(\mathbf{c}) = k_B \frac{N^d}{2} \left(D - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} + \sum_{\alpha} \ln \lambda_{\alpha} \right) \quad (4.84)$$

obteniendo para la ecuación (4.82) la siguiente expresión

$$P(\lambda_{\alpha}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \lambda_{\alpha}^{N^d/2} \exp \left\{ -\frac{N^d}{2} \lambda_{\alpha} \right\} \quad (4.85)$$

Se puede apreciar que la anchura de esta distribución se estrecha cuando crece el número de *dumbbells* N^d en las partículas fluidas. En general, para una concentración fija de polímeros, el número N^d se incrementará con el tamaño de las partículas fluidas. Como

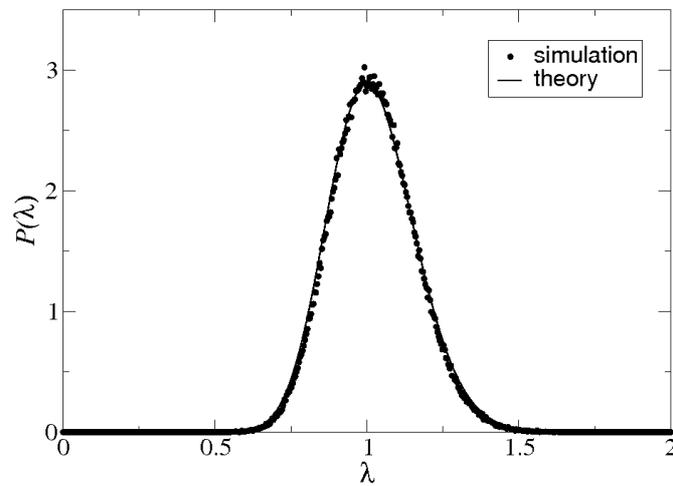


Figura 4.4: *Histograma de los autovalores del tensor de conformación en el equilibrio comparado con el resultado teórico, dado por la ecuación (4.85).*

consecuencia, las fluctuaciones térmicas en el tensor de conformación se verán reducidas cuando las partículas fluidas sean mayores. Así pues, aparece de nuevo un efecto de escalado consistente de las fluctuaciones térmicas, similar al que estudiábamos en el apartado 3.3.4 para una partícula coloidal inmersa en un fluido.

Para comprobar la validez de la ecuación (4.60), hemos hecho una simulación de un fluido viscoelástico en un estado de equilibrio, y hemos combinado los autovalores obtenidos durante la simulación para construir el histograma de la figura 4.4. La comparación del histograma obtenido con los resultados teóricos es muy buena.

Capítulo 5

Modelo SDPD de suspensión coloidal en un medio viscoelástico

En este capítulo utilizaremos procedimientos similares a los utilizados para desarrollar los modelos de suspensión coloidal y de fluido viscoelástico en los capítulos 3 y 4 respectivamente, para obtener un modelo SDPD de suspensión coloidal en medio viscoelástico.

Al igual que en el capítulo 3, nuestro sistema consistirá en un solvente, modelado mediante partículas fluidas, en el que se encuentran inmersas un conjunto de partículas coloidales, representadas como esferas duras. La diferencia con el capítulo 3, es que ahora añadiremos a cada partícula fluida, al igual que en el capítulo 4, un tensor de conformación que tenga en cuenta la naturaleza elástica de éstas. Podemos ver un esquema del modelo que vamos a desarrollar en la figura 5.1.

El problema de las condiciones de contorno del solvente con las partículas coloidales, lo abordaremos de la misma forma que en el capítulo 3: primero analizaremos cómo modelar las condiciones de contorno de un fluido viscoelástico en contacto con paredes planas. Después, durante el desarrollo del modelo mediante GENERIC, introduciremos de forma consistente dichas condiciones de contorno. De nuevo, para las partículas fluidas, las coloidales serán como paredes planas, lo que no es un problema si las partículas fluidas son mucho más pequeñas que las partículas coloidales, como ocurre cuando la resolución de la simulación es lo suficientemente alta.

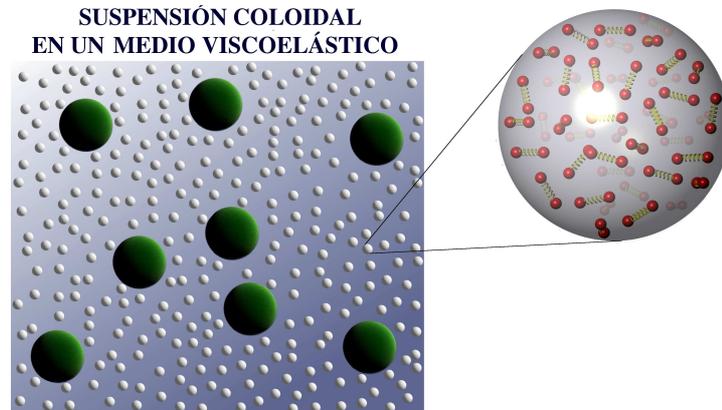


Figura 5.1: *Esquema del modelo de suspensión coloidal en un medio viscoelástico: el solvente se representa mediante partículas fluidas que albergan multitud de dumbbells. Las partículas coloidales se modelan como esferas duras.*

5.1. Introducción de las condiciones de contorno

De manera similar a como hicimos en el capítulo 3, introduciremos las condiciones de contorno necesarias para modelar una pared plana, para luego utilizarlas en el modelo coloidal. Dado que la ecuación de evolución del tensor de conformación es una ecuación diferencial hiperbólica [16], no será necesario especificar condiciones de contorno para ella. De nuevo, las dos únicas exigencias son la impenetrabilidad de las paredes y la igualdad de las velocidades del flujo y de la pared en la interfase fluido-pared (condición de *no slip*). La primera condición se consigue, al igual que en el capítulo 3, redefiniendo el volumen de las partículas fluidas mediante la suposición de que existe en el interior de la pared una distribución continua de *partículas*; dotando a éstas de un campo de velocidades adecuado se obtiene la segunda condición. Al hacer que se cumplan estos dos requisitos, aparece en la dinámica un nuevo término: una fuerza normal de la pared sobre el fluido y hacia éste que impide que las partículas fluidas penetren en la región donde se encuentra dicha pared. También, al sustituir la expresión del gradiente de velocidades discreto (2.60) por una expresión más adecuada para el caso de partículas fluidas cercanas a una pared, se ve afectada la dinámica reversible del tensor de conformación. Por último, aparecen nuevos términos de fricción y de conducción térmica de la pared con el fluido. Para comprobar

que la modelización de las condiciones de contorno es correcta, haremos simulaciones de problemas con solución conocida.

5.1.1. Impenetrabilidad de la pared

De la misma forma que en la sección 3.1, no podemos calcular el volumen mediante la ecuación (2.47), pues éste resultaría ser mayor de lo que debe, a causa de que no hay partículas fluidas en el interior de la pared. Por esta razón, al igual que hacíamos en el caso del fluido newtoniano, corregiremos el volumen mediante la ecuación (3.3). La introducción de esta corrección en la parte reversible del modelo SDPD de fluido viscoelástico afecta a dos de los requisitos que nos permitían determinar la forma de la matriz \mathbf{L} :

- En el modelo SDPD de fluido viscoelástico exigíamos que la parte reversible de la evolución del tensor de conformación viniera dada por la parte reversible de la ecuación (4.9), donde el gradiente de la velocidad de las partículas fluidas venía dado por (2.60). En el caso de que haya paredes cerca de una partícula fluida, debemos utilizar la siguiente expresión

$$\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\bar{d}_i} \sum_j F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^\nu \mathbf{v}_{ij}^\mu \quad (5.1)$$

Nótese que aunque en esta expresión hemos utilizado la nueva definición de densidad, no hemos tenido en cuenta la velocidad de la pared, que ha de afectar al gradiente de velocidades de las partículas fluidas que se encuentren cerca de ellas. Esto se tendrá en cuenta más adelante, cuando añadamos un campo de velocidades a la distribución continua de *partículas* que se encuentran en el interior de la pared. Para determinar la dinámica reversible del sistema, es útil escribir la ecuación (5.1) como:

$$\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu(\mathbf{r}_i) = \frac{d_i^2}{\bar{d}_i} \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial r_j^\nu} v_j^\mu \quad (5.2)$$

- La entropía del sistema ya no viene dada por la ecuación (4.16), sino por la siguiente fórmula

$$S = \sum_i s(e_i, \mathbf{c}_i, \bar{V}_i) \quad (5.3)$$

Nótese que sigue teniendo una dependencia con las posiciones de las partículas fluidas a través del volumen corregido de éstas; pero la expresión de la derivada de la entropía respecto de la posición \mathbf{r}_i es, en general, diferente a la obtenida sin paredes. Ahora viene dada por

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_{k=1}^N \frac{P_k}{T_k} \frac{\partial \bar{V}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (5.4)$$

lo que afecta a la condición (1.12) de degeneración de GENERIC que, a su vez, cambia la dinámica reversible del sistema.

Estos dos requisitos aplicados al formalismo GENERIC, hacen que obtengamos la siguiente dinámica reversible:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j \left[\frac{\Pi_i}{d_i d_i} + \frac{\Pi_j}{d_j d_j} \right] \cdot \mathbf{r}_{ij} F(r_{ij}) + P_i \mathcal{V}_i \psi(h_i) \mathbf{n} \\ \dot{e}_i|_{\text{rev}} &= -\frac{\Pi_i^{\nu\nu'}}{d_i \bar{d}_i} \sum_j \mathbf{v}_{ij}^\nu \mathbf{r}_{ij}^{\nu'} F(r_{ij}) - P_i \mathcal{V}_i \psi(h_i) \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'}|_{\text{rev}} &= \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{\bar{d}_i} \sum_j \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \mathbf{v}_{ij}^{\mu'} + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{\bar{d}_i} \sum_j \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \mathbf{v}_{ij}^\mu \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde \mathbf{n} es un vector unitario, normal a la pared y hacia el fluido y donde la función $\psi(h)$ viene dada por la ecuación (3.9). Nótese que, al igual que en la sección 3.1 con el modelo SDPD de fluido newtoniano con paredes, aparece una fuerza sobre las partículas fluidas que es normal a la pared, y que las expulsa de ésta. Aparece también un término

de energía asociado a la interacción con la pared. Nótese, sin embargo, que al igual que ocurría con la definición de gradiente (5.1), no hemos tenido en cuenta el efecto que puede tener la velocidad de la pared en estas ecuaciones. Dicho efecto lo añadiremos en el siguiente apartado, en el que daremos un campo de velocidades a la distribución continua de *partículas de pared* que, aparte de asegurar condiciones de contorno de *no slip* a través de la dinámica irreversible del sistema, afectará también a la reversible.

5.1.2. Interacción del solvente con la pared

Supondremos ahora, que la distribución continua de *partículas de pared* que hemos añadido para corregir el volumen, tiene un campo de velocidades que es una extrapolación lineal de las velocidades del fluido en el interior de la pared, de forma que la velocidad en la interfase fluido-pared sea exactamente igual a la velocidad de la pared. Procediendo igual que en el caso del fluido newtoniano, añadiremos los términos de la dinámica correspondientes a la interacción con las *partículas de pared* y sustituiremos las velocidades \mathbf{v}_j que aparezcan por el campo de velocidades dado por la ecuación (3.18).

En la ecuación de evolución del momento, el campo de velocidades de las *partículas de pared* afecta a la parte irreversible de la ecuación, obteniéndose

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \overbrace{\sum_j \left[\frac{\mathbf{\Pi}_i}{d_i \bar{d}_i} + \frac{\mathbf{\Pi}_j}{d_j \bar{d}_j} \right] \cdot \mathbf{r}_{ij} F(r_{ij}) + P_i \mathcal{V}_i \psi(h_i) \cdot \mathbf{n}}^{\text{Parte reversible}} - \underbrace{\sum_j \frac{F(r_{ij})}{\bar{d}_i \bar{d}_j} [a \mathbf{v}_{ij} + b \mathbf{e}_{ij} (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})] - \frac{1}{\bar{d}_i} \hat{\psi}_3(h_i) (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall}) - \frac{1}{\bar{d}_i} \hat{\psi}_2(h_i) \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{wall})}_{\text{Parte irreversible}} \quad (5.6)$$

donde $\hat{\psi}_3(h)$ y $\hat{\psi}_2(h)$ vienen dadas por (3.25). De nuevo, aparecen fuerzas de fricción causadas por la diferencia de velocidades entre la partícula fluida y la pared, que hacen que la primera tienda a llevar la velocidad de la segunda.

En cuanto a la ecuación de evolución del tensor de conformación aparecen términos con velocidades en la parte reversible, por lo que sí que hay cambios en su dinámica a causa de la velocidad que tengan las paredes. Tenemos que añadir en la ecuación (5.5), los términos

correspondientes a las *partículas de pared*, y dar a estas últimas un campo de velocidades dado por (3.18). Procediendo de esta forma, se obtiene la siguiente ecuación

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{rev}^{wall} = \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{\bar{d}_i} \sum_{j \in \text{wall}} \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}}{h_i} (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_{wall}^{\mu'}) + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{\bar{d}_i} \sum_{j \in \text{wall}} \mathbf{r}_{ij}^\nu F(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}}{h_i} (\mathbf{v}_i^\mu - \mathbf{V}_{wall}^\mu) \quad (5.7)$$

que representa el efecto causado por la pared sobre la dinámica reversible del tensor de conformación. Nótese que el hecho de que al añadir un campo de velocidades a las *partículas de pared*, cambie la dinámica reversible del tensor de conformación, que debería venir dada por la parte reversible de la ecuación (4.9), sugiere que la forma en que calculamos el gradiente de velocidades, mediante la ecuación (5.1), es incompleta, pues no tiene en cuenta la velocidad de la pared. Cuando tratemos el modelo de suspensión coloidal en un medio viscoelástico, será necesario tener en cuenta el efecto de la velocidad de las partículas coloidales en el cálculo del gradiente de velocidades, para ser consistente con el formalismo GENERIC.

Suponiendo ahora que el volumen de la partícula fluida i es igual al de las *partículas de pared*, $\bar{\mathcal{V}}_i \approx \bar{\mathcal{V}}_j$, y que éstas forman un continuo, obtenemos

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{rev}^{wall} = \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{h_i} \boldsymbol{\xi}^\nu(h_i) (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_{wall}^{\mu'}) + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{h_i} \boldsymbol{\xi}^\nu(h_i) (\mathbf{v}_i^\mu - \mathbf{V}_{wall}^\mu) \quad (5.8)$$

donde

$$\boldsymbol{\xi}^\nu(h_i) = \int_S d\mathcal{V} (\mathbf{r}_i^\nu - \mathbf{r}^\nu) F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} \quad (5.9)$$

Dada la simetría radial del kernel, el vector $\boldsymbol{\xi}(h_i)$ tiene la misma dirección y sentido que el vector normal a la pared:

$$\boldsymbol{\xi} = \xi \mathbf{n} \quad (5.10)$$

La ecuación (5.8) queda entonces

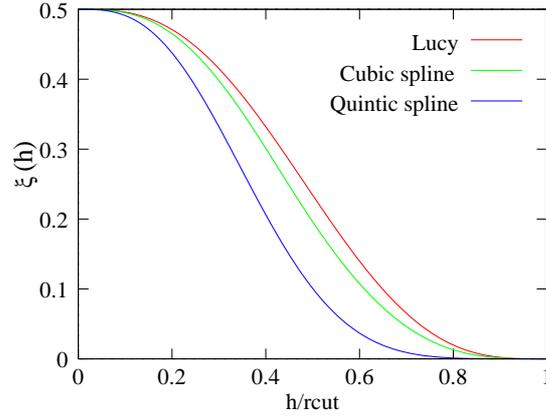


Figura 5.2: Gráfica de la función $\xi(h)$ para diferentes kernels.

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{rev}^{wall} = \frac{\xi(h_i)}{h_i} \mathbf{c}_i^{\mu\nu} \mathbf{n}^\nu (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_{wall}^{\mu'}) + \frac{\xi(h_i)}{h_i} \mathbf{c}_i^{\mu'\nu} \mathbf{n}^\nu (\mathbf{v}_i^\mu - \mathbf{V}_{wall}^\mu) \quad (5.11)$$

La gráfica de la función $\xi(h)$ se muestra en la figura 5.2, y sus expresiones explícitas para los diferentes *kernels* se pueden consultar en el apéndice A.

También aparecen términos con velocidades relativas tanto en la parte reversible como en la irreversible de la ecuación de evolución de la energía interna de las partículas fluidas. El término reversible de la ecuación de la energía queda, debido a la presencia de la pared

$$-\frac{\Pi_i^{\nu\nu'}}{d_i d_i} \sum_{j \in wall} \mathbf{v}_{ij}^\nu \mathbf{r}_{ij}^{\nu'} F(r_{ij}) = -\frac{\Pi_i^{\nu\nu'}}{h_i d_i} \xi(h_i) (\mathbf{v}_i^\nu - \mathbf{V}_{wall}^\nu) \mathbf{n}^{\nu'}(h_i) \quad (5.12)$$

El término de conducción térmica, en el que aparecen diferencias de temperatura lo trataremos exactamente igual que hacíamos en el caso del fluido newtoniano.

5.1.3. Simulaciones

Flujo de Couette

Supongamos que hay un fluido viscoelástico bidimensional confinado entre dos paredes planas y paralelas en reposo. Súbitamente, éstas empiezan a moverse con una velocidad V en sentidos opuestos, tal y como se muestra en la figura 5.3. Cuando el sistema alcanza el estado estacionario, la velocidad y el tensor de conformación vienen dados por

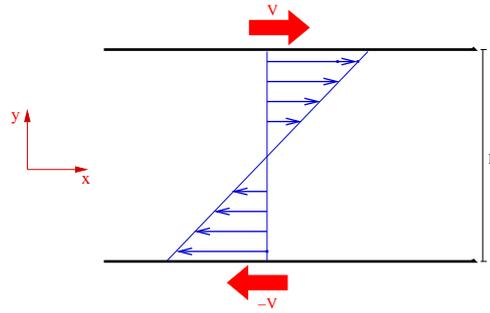


Figura 5.3: Esquema del flujo de Couette.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v} &= \mathbf{v}(y) = \dot{\gamma}y \\
 \mathbf{c}_{xx} &= 1 + 2(\tau\dot{\gamma})^2 \\
 \mathbf{c}_{xy} &= \tau\dot{\gamma} \\
 \mathbf{c}_{yy} &= 1
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

donde $\dot{\gamma} = \frac{2V}{L}$. En la figura 5.4 se muestra el estado estacionario de las componentes del tensor de conformación y de la velocidad en una simulación con 22500 partículas y los siguientes números adimensionales

$$\begin{aligned}
 Re &= 1,2 \\
 Ma &= 0,025 \\
 We &= 0,29
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Nótese que aunque todas las componentes del tensor de conformación deberían ser constantes a lo largo del fluido, esto no es exactamente así, pues se pueden observar desviaciones respecto de los valores teóricos de las componentes c_{xx} y c_{yy} cerca de las paredes. Estas desviaciones se deben a la aproximación integral que hemos hecho de las condiciones de contorno. Aumentando la resolución los errores se hacen menores, tal y como se muestra en la figura 5.5, en la que se ha dibujado el escalado de los errores máximos de dichas componentes del tensor de conformación con la resolución. Extrapolando estas gráficas

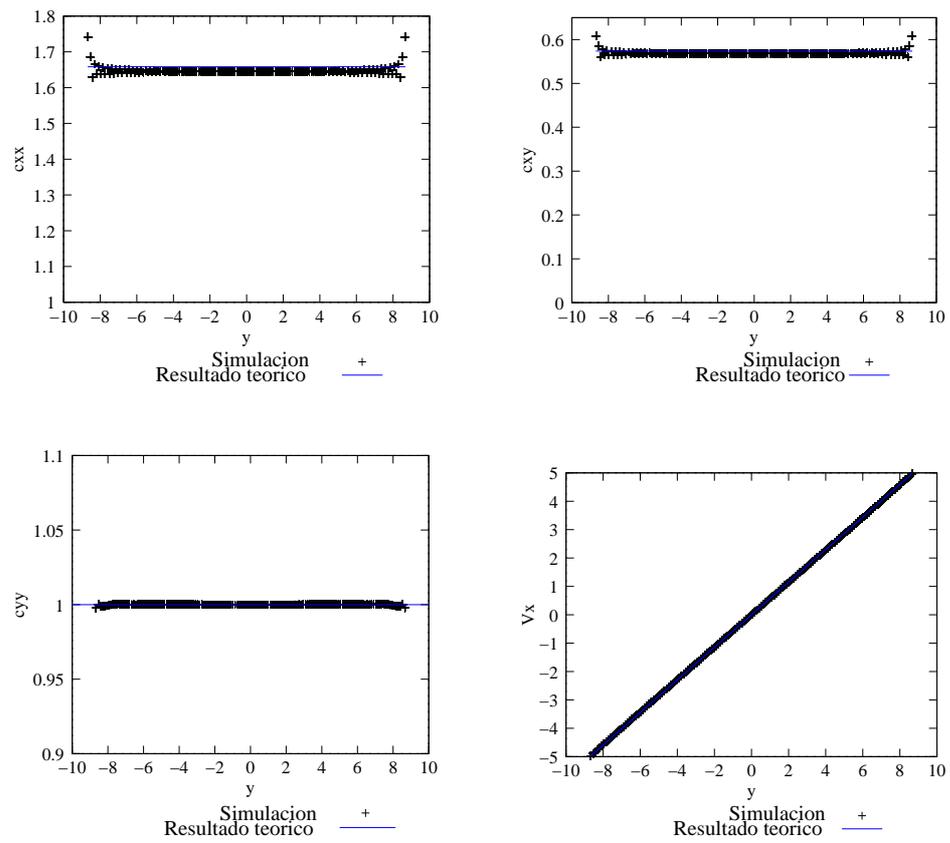


Figura 5.4: Resultados de una simulación del flujo de Couette de un fluido viscoelástico para $Re = 1,2$, $Ma = 0,025$ y $We = 0,29$, en una simulación con 22500 partículas, comparados con su solución analítica.

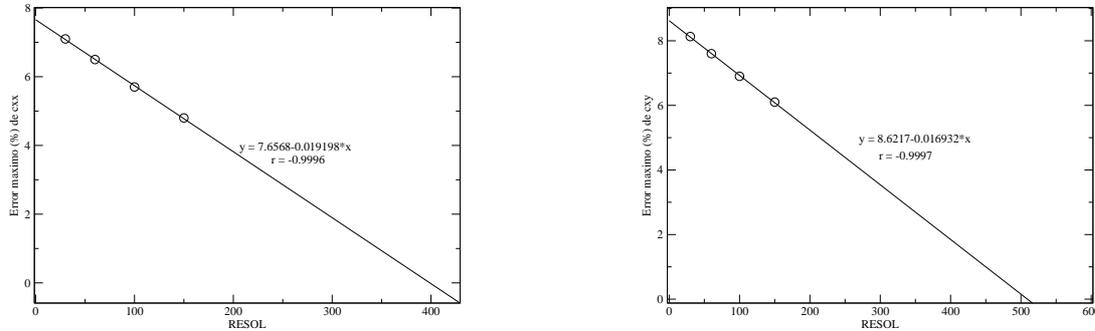


Figura 5.5: *Diferencias máximas en el perfil de las componentes c_{xx} y c_{xy} respecto del resultado teórico del estado estacionario de un flujo de Couette. Vemos que dichas diferencias se hacen menores conforme aumenta la resolución. En el rango de resoluciones en el que hemos trabajado esta relación es lineal, aunque es de esperar que para resoluciones mayores la curva tienda a cero. En cualquier caso, parece que los errores serán pequeños para simulaciones con muchas partículas (a partir de 200000 partículas).*

podemos decir que los errores serán pequeños cuando usemos unas 200000 partículas, cantidad perfectamente asequible a los medios computacionales de que se dispone hoy en día. Además, es precisamente a altas resoluciones en donde nuestro método para implementar las condiciones de contorno adquiere ventaja sobre otros métodos que se basan en simular las partículas que representan a las paredes, con el consiguiente esfuerzo computacional.

5.2. Modelo SDPD de suspensión coloidal en un medio viscoelástico

Supongamos ahora que queremos simular una suspensión coloidal en un medio viscoelástico. Al igual que en el capítulo 4, el solvente lo modelaremos mediante N_F partículas fluidas, cuyo estado elástico viene dado por un tensor de conformación. Al igual que en el capítulo 3, supondremos que las N_C partículas coloidales son como paredes planas para las partículas fluidas. El error derivado de considerar que una superficie curva es plana es pequeño cuando la longitud característica de una partícula fluida es mucho menor que la

de una partícula coloidal, es decir, cuando la resolución de la simulación es alta.

Siguiendo los mismos razonamientos que cuando había paredes, cuando hay partículas coloidales, podemos corregir el volumen de las partículas fluidas cercanas mediante la ecuación (3.69).

Elegiremos como variables relevantes del sistema el tensor de conformación de las partículas fluidas y las posiciones, velocidades y energías internas de todas las partículas, tanto fluidas como coloidales. Por lo tanto, el estado \mathbf{x} del sistema queda determinado por

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{v}_i \\ e_i \\ \mathbf{c}_i \\ \mathbf{R}_i \\ \mathbf{V}_i \\ E_i \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

donde las variables minúsculas se refieren a partículas fluidas, y las mayúsculas a coloidales. Supondremos que todas las partículas fluidas y coloidales tienen respectivamente masas m y M . La energía total del sistema viene dada por la suma de las energías cinéticas e internas tanto de las partículas fluidas como de las coloidales, más la energía potencial de interacción entre partículas coloidales Φ^{CC} :

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + e_i \right) + \sum_{i=1}^{N_C} \left(\frac{1}{2} m V_i^2 + E_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \phi^{CC} (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \quad (5.16)$$

mientras que la entropía del sistema se obtiene sumando las entropías individuales de todas las partículas fluidas y coloidales

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_F} s(e_i, \mathbf{c}_i, \bar{V}_i) + \sum_{i=1}^{N_C} S(E_i) \quad (5.17)$$

De acuerdo con GENERIC, necesitamos calcular las derivadas de la energía y de la entropía del sistema respecto de las variables relevantes. Las primeras vienen dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} &= \mathbf{0} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{v}_j} &= m\mathbf{v}_j \\ \frac{\partial E}{\partial e_j} &= 1 \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{c}_j} &= \mathbf{0} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_j} &= -\sum_{k=1}^{N_C} \mathbf{F}^{CC}(R_{jk}) \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{V}_j} &= M\mathbf{V}_j \\ \frac{\partial E}{\partial E_j} &= 1 \end{aligned} \quad (5.18)$$

mientras que las segundas por

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}_j} &= \sum_{k=1}^{N_F} \frac{P_k}{T_k} \frac{\partial \bar{\mathbf{V}}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{v}_j} &= \mathbf{0} \\
\frac{\partial S}{\partial e_j} &= \frac{1}{T_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}_j} &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_j}{T_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}_j} &= \sum_{k=1}^{N_F} \frac{P_k}{T_k} \frac{\partial \bar{\mathbf{V}}_k}{\partial \mathbf{R}_j} \\
\frac{\partial S}{\partial \mathbf{V}_j} &= \mathbf{0} \\
\frac{\partial S}{\partial E_j} &= \frac{1}{T_j^C}
\end{aligned} \tag{5.19}$$

siendo T_j la temperatura de la partícula fluida j , P_j su presión, y $\boldsymbol{\sigma}_j$ su variable tensorial conjugada termodinámicamente del tensor de conformación. La definición de estos parámetros intensivos viene dada por las ecuaciones (4.19). La variable T_j^C representa la temperatura de la partícula coloidal j , que se define como

$$\frac{1}{T_j^C} = \frac{\partial S_j}{\partial E_j} \tag{5.20}$$

5.2.1. Dinámica reversible

La parte reversible de la dinámica viene dada, según el formalismo GENERIC, por la parte reversible de la ecuación (1.11), que en nuestro caso se puede escribir de forma explícita como

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{r}}_i^\mu \\ \dot{\mathbf{v}}_i^\mu \\ \dot{e}_i \\ \dot{c}_i^{\mu\mu'} \\ \dot{\mathbf{R}}_i^\mu \\ \dot{\mathbf{V}}_i^\mu \\ \dot{E}_i \end{pmatrix} \Big|_{\text{rev}} = \sum_j \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{ij}^{rr} & \mathbf{L}_{ij}^{rv} & \mathbf{L}_{ij}^{re} & \mathbf{L}_{ij}^{rc} & \mathbf{L}_{ij}^{rR} & \mathbf{L}_{ij}^{rV} & \mathbf{L}_{ij}^{rE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{vr} & \mathbf{L}_{ij}^{vv} & \mathbf{L}_{ij}^{ve} & \mathbf{L}_{ij}^{vc} & \mathbf{L}_{ij}^{vR} & \mathbf{L}_{ij}^{vV} & \mathbf{L}_{ij}^{vE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{er} & \mathbf{L}_{ij}^{ev} & \mathbf{L}_{ij}^{ee} & \mathbf{L}_{ij}^{ec} & \mathbf{L}_{ij}^{eR} & \mathbf{L}_{ij}^{eV} & \mathbf{L}_{ij}^{eE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{cr} & \mathbf{L}_{ij}^{cv} & \mathbf{L}_{ij}^{ce} & \mathbf{L}_{ij}^{cc} & \mathbf{L}_{ij}^{cR} & \mathbf{L}_{ij}^{cV} & \mathbf{L}_{ij}^{cE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Rr} & \mathbf{L}_{ij}^{Rv} & \mathbf{L}_{ij}^{Re} & \mathbf{L}_{ij}^{Rc} & \mathbf{L}_{ij}^{RR} & \mathbf{L}_{ij}^{RV} & \mathbf{L}_{ij}^{RE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Vr} & \mathbf{L}_{ij}^{Vv} & \mathbf{L}_{ij}^{Ve} & \mathbf{L}_{ij}^{Vc} & \mathbf{L}_{ij}^{VR} & \mathbf{L}_{ij}^{VV} & \mathbf{L}_{ij}^{VE} \\ \mathbf{L}_{ij}^{Er} & \mathbf{L}_{ij}^{Ev} & \mathbf{L}_{ij}^{Ee} & \mathbf{L}_{ij}^{Ec} & \mathbf{L}_{ij}^{ER} & \mathbf{L}_{ij}^{EV} & \mathbf{L}_{ij}^{EE} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0}^\nu \\ m\mathbf{v}_j^\nu \\ 1 \\ \mathbf{0}^{\nu\nu'} \\ -\sum_{k=1}^{N_C} \mathbf{F}_{CC}^\nu(R_{jk}) \\ M\mathbf{V}_j^\nu \\ 1 \end{pmatrix}$$

Al igual que hemos hecho en capítulos anteriores, utilizaremos una serie de requisitos que nos ayudarán a encontrar la forma que tiene la matriz en bloques \mathbf{L} :

- Queremos que la evolución de la posición de las partículas fluida y coloidales sea consistente con la velocidad que éstas tengan, es decir, queremos que las relaciones $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$ y $\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{V}_i$ se cumplan exactamente. Esto se consigue haciendo

$$\mathbf{L}_{ij}^{rr} = \mathbf{L}_{ij}^{re} = \mathbf{L}_{ij}^{rc} = \mathbf{L}_{ij}^{rR} = \mathbf{L}_{ij}^{rV} = \mathbf{L}_{ij}^{rE} = \mathbf{L}_{ij}^{Rr} = \mathbf{L}_{ij}^{Re} = \mathbf{L}_{ij}^{Rc} = \mathbf{L}_{ij}^{RR} = \mathbf{L}_{ij}^{RV} = \mathbf{L}_{ij}^{RE} = 0$$

$$\mathbf{L}_{ij}^{rv} = \frac{1}{m} \delta_{ij} \mathbf{1}$$

$$\mathbf{L}_{ij}^{RV} = \frac{1}{M} \delta_{ij} \mathbf{1} \quad (5.21)$$

donde $\mathbf{1}$ es el tensor identidad. Como la matriz \mathbf{L} es antisimétrica, también tenemos que

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{ij}^{er} &= \mathbf{L}_{ij}^{cr} = \mathbf{L}_{ij}^{Vr} = \mathbf{L}_{ij}^{Er} = \mathbf{L}_{ij}^{eR} = \mathbf{L}_{ij}^{vR} = \mathbf{L}_{ij}^{cR} = \mathbf{L}_{ij}^{ER} = 0 \\
\mathbf{L}_{ij}^{rv} &= -\frac{1}{m}\delta_{ij}\mathbf{1} \\
\mathbf{L}_{ij}^{RV} &= -\frac{1}{M}\delta_{ij}\mathbf{1}
\end{aligned} \tag{5.22}$$

- Queremos que la dinámica reversible del tensor de conformación sea igual a la parte reversible de la fórmula (4.12) que obtuvimos resolviendo las ecuaciones de Langevin. La diferencia con el capítulo 4 estriba en que, la manera en que calculábamos el gradiente de la velocidad de una partícula fluida, mediante la ecuación (2.60) es válida sólo si la partícula fluida se encuentra lejos de las partículas coloidales. En caso contrario, hay que hacer dos correcciones: la primera que tenga en cuenta el defecto de partículas fluidas vecinas debido a la presencia de las partículas coloidales, y la segunda que incluya las velocidades de las partículas coloidales en el cálculo del gradiente de velocidades. Para cumplir con estas condiciones procederemos de la misma forma que en el caso en el que incluíamos paredes en el modelo, es decir, suponiendo que existe en el interior de las partículas coloidales una distribución continua de *partículas* con un campo de velocidades que sea una extrapolación lineal del campo de velocidades del fluido en el interior de la partícula coloidal, de forma que la velocidad en la interfase fluido-coloides sea exactamente igual a la velocidad de este último; es decir, el campo de velocidades de una *partícula* j que forma parte de la distribución continua de partículas del interior de la partícula coloidal k viene dado por

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_i - \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}}{l_{ij}} (\mathbf{V}_k - \mathbf{v}_i) \tag{5.23}$$

De esta forma, el gradiente de la velocidad de la partícula fluida i lo calcularemos como

$$\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^\nu \mathbf{v}_{ij}^\mu + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^\nu (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_j^{\mu'}) \tag{5.24}$$

El primer sumando es la aportación de las partículas fluidas al gradiente de velocidades de la partícula i , mientras que el segundo término es la aportación de las partículas coloidales. Nótese que si la partícula i no se encuentra cerca de ninguna partícula coloidal, esta ecuación coincidirá con el cálculo del gradiente de velocidades (2.60) que hacíamos cuando no había coloides. La ecuación (5.24) se puede escribir también como:

$$\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu(\mathbf{r}_i) = \frac{d_i^2}{\bar{d}_i} \sum_{j=1}^{N_F} \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{r}_j^\nu} \mathbf{v}_j^\mu + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^\nu (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_j^{\mu'}) \quad (5.25)$$

Sustituyendo esta última ecuación en (4.12), se obtiene

$$\dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'} \Big|_{\text{rev}} = \sum_{j=1}^{N_F} \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} \mathbf{v}_j^\nu + \sum_{j=1}^{N_C} \bar{\Lambda}_{ij}^{\mu\mu'\nu} \mathbf{V}_j^\nu \quad (5.26)$$

donde

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} &= \left(\mathbf{c}_i^{\mu\nu'} \delta^{\mu'\nu} + \mathbf{c}_i^{\mu'\nu'} \delta^{\mu\nu} \right) \left[\frac{d_i^2}{\bar{d}_i} \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{r}_j^{\nu'}} + \delta_{ij} \sum_{k=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ik})}{l_{ik}} \mathbf{e}_{ik}^{\nu'} \right] \\ \bar{\Lambda}_{ij}^{\mu\mu'\nu} &= - \left(\mathbf{c}_i^{\mu\nu'} \delta^{\mu'\nu} + \mathbf{c}_i^{\mu'\nu'} \delta^{\mu\nu} \right) \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^{\nu'} \end{aligned} \quad (5.27)$$

por lo que podemos determinar los siguientes bloques de la matriz \mathbf{L}

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{ij}^{cv} &= \frac{1}{m} \Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} \\ \mathbf{L}_{ij}^{cV} &= \frac{1}{M} \bar{\Lambda}_{ij}^{\mu\mu'\nu} \\ \mathbf{L}_{ij}^{ce} &= \mathbf{L}_{ij}^{cc} = \mathbf{L}_{ij}^{cV} = \mathbf{L}_{ij}^{cE} = 0 \end{aligned} \quad (5.28)$$

y debido a su antisimetría

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{ij}^{vc} &= -\frac{1}{m} \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \\
\mathbf{L}_{ij}^{Vc} &= -\frac{1}{M} \bar{\Lambda}_{ji}^{\nu\nu'\mu} \\
\mathbf{L}_{ij}^{ec} &= \mathbf{L}_{ij}^{Vc} = \mathbf{L}_{ij}^{Ec} = 0
\end{aligned} \tag{5.29}$$

- No queremos que la parte reversible de la evolución de la velocidad de una partícula, sea coloidal o fluida, dependa de las velocidades de las demás partículas, sean fluidas o coloidales, por lo que $\mathbf{L}_{ij}^{vv} = \mathbf{L}_{ij}^{vV} = \mathbf{L}_{ij}^{Vv} = \mathbf{L}_{ij}^{VV} = 0$.
- Debe cumplirse la condición de degeneración (1.12). De la tercera y séptima filas de la matriz \mathbf{L} obtenemos:

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{N_F} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{ee}}{T_j} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{eE}}{T_j^C} &= 0 \\
\sum_{j=1}^{N_F} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{Ee}}{T_j} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{EE}}{T_j^C} &= 0
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Por simplicidad y por analogía con el caso de SDPD de fluido viscoelástico, haremos que todos estos sumatorios se anulen por separado, obteniendo

$$\mathbf{L}_{ij}^{ee} = \mathbf{L}_{ij}^{eE} = \mathbf{L}_{ij}^{Ee} = \mathbf{L}_{ij}^{EE} = 0 \tag{5.31}$$

Al exigir la condición de degeneración (1.12) para la segunda y la sexta filas de la matriz \mathbf{L} , se obtiene

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{N_F} \left[-\frac{1}{m} \frac{P_j}{T_j} \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{L}_{ij}^{ve}}{T_j} - \frac{1}{m} \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \frac{\boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'}}{T_j} \right] + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{vE}}{T_j^C} &= 0 \quad , \text{ Si } i \in \text{ part. fluidas} \\
\sum_{j=1}^{N_F} \left[-\frac{1}{M} \frac{P_j}{T_j} \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{\mathbf{L}_{ij}^{Ve}}{T_j} - \frac{1}{m} \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \frac{\boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'}}{T_j} \right] + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\mathbf{L}_{ij}^{VE}}{T_j^C} &= 0 \quad , \text{ Si } i \in \text{ part. coloidales}
\end{aligned}$$

De nuevo, por simplicidad, anularemos los cuatro sumatorios de la última ecuación por separado, obteniendo

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{ij}^{ve} &= \frac{1}{m} P_j \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{m} \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'} \\
\mathbf{L}_{ij}^{Ve} &= \frac{1}{M} P_j \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{1}{M} \bar{\Lambda}_{ji}^{\nu\nu'\mu} \boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'} \\
\mathbf{L}_{ij}^{vE} &= \mathbf{L}_{ij}^{VE} = 0
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Podemos escribir las dos primeras igualdades de la anterior ecuación de forma más compacta:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{ij}^{ve} &= \frac{1}{m} \Delta_{ij}^{\mu} \\
\mathbf{L}_{ij}^{Ve} &= \frac{1}{M} \bar{\Delta}_{ij}^{\mu}
\end{aligned} \tag{5.33}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Delta_{ij}^{\mu} &= P_j \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{r}_i^{\mu}} + \Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} \boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'} \\
\bar{\Delta}_{ij}^{\mu} &= P_j \frac{\partial \bar{\mathcal{V}}_j}{\partial \mathbf{R}_i^{\mu}} + \bar{\Lambda}_{ji}^{\nu\nu'\mu} \boldsymbol{\sigma}_j^{\nu\nu'}
\end{aligned} \tag{5.34}$$

Como \mathbf{L} es antisimétrica, entonces:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{ij}^{ev} &= -\frac{1}{m} \Delta_{ji}^{\nu} \\
\mathbf{L}_{ij}^{eV} &= -\frac{1}{M} \bar{\Delta}_{ji}^{\nu} \\
\mathbf{L}_{ij}^{Ev} &= \mathbf{L}_{ij}^{EV} = 0
\end{aligned} \tag{5.35}$$

Con estos términos hemos determinado ya todos los bloques de la matriz \mathbf{L} , cuya forma es la siguiente

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{m}\delta_{ij}\mathbf{1}^{\mu\nu} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{m}\delta_{ij}\mathbf{1}^{\mu\nu} & 0 & \frac{1}{m}\Delta_{ij}^{\mu} & -\frac{1}{m}\Lambda_{ji}^{\nu\nu'\mu} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{m}\Delta_{ji}^{\nu} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{M}\overline{\Delta}_{ji}^{\nu} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m}\Lambda_{ij}^{\mu\mu'\nu} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{M}\overline{\Lambda}_{ij}^{\mu\mu'\nu} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{M}\delta_{ij}\mathbf{1}^{\mu\nu} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{M}\overline{\Delta}_{ij}^{\mu} & -\frac{1}{M}\overline{\Lambda}_{ji}^{\nu\nu'\mu} & -\frac{1}{M}\delta_{ij}\mathbf{1}^{\mu\nu} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Sustituyendo la matriz \mathbf{L} en la parte reversible de la ecuación (1.11) del formalismo GENERIC, obtenemos la dinámica reversible del sistema:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i \\ m\dot{\mathbf{v}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{FC} \\ \dot{\mathbf{e}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{j=1}^{N_F} E_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} E_{ij}^{FC} \\ \dot{\mathbf{c}}_i^{\mu\mu'}|_{\text{rev}} &= \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^{\nu} \mathbf{v}_{ij}^{\mu'} + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^{\nu} \mathbf{v}_{ij}^{\mu} \\ &\quad + \mathbf{c}_i^{\mu\nu} \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^{\nu} (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{v}_j^{\mu'}) + \mathbf{c}_i^{\mu'\nu} \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^{\nu} (\mathbf{v}_i^{\mu} - \mathbf{v}_j^{\mu'}) \\ \dot{\mathbf{R}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{V}_i \\ M\dot{\mathbf{V}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{CF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{CC} \\ \dot{E}_i|_{\text{rev}} &= 0 \end{aligned} \tag{5.36}$$

donde

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{ij}^{FF} &= \left[\frac{\mathbf{\Pi}_i}{\bar{d}_i d_i} + \frac{\mathbf{\Pi}_j}{\bar{d}_j d_j} \right] \cdot \mathbf{r}_{ij} F(r_{ij}) \\
\mathbf{F}_{ij}^{FC} &= \frac{P_i}{d_i} \psi(l_{ij}) \mathbf{e}_{ij} + 2 \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{e}_{ij} \\
\mathbf{F}_{ij}^{CF} &= -\mathbf{F}_{ji}^{FC} \\
\mathbf{F}_{ij}^{CC} &= F^{CC}(R_{ij}) \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}} \\
E_{ij}^{FF} &= -\frac{\mathbf{\Pi}_i^{\nu\nu'}}{\bar{d}_i d_i} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^{\nu'} \cdot \mathbf{v}_{ij}^{\nu'} \\
E_{ij}^{FC} &= -\mathbf{F}_{ij}^{FC} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_j)
\end{aligned} \tag{5.37}$$

En las ecuaciones (5.36), podemos apreciar que las partículas, ya sean fluidas o coloidales, sufren fuerzas reversibles de dos naturalezas: las fuerzas que son ejercidas por partículas fluidas, y las que lo son por partículas coloidales. Las fuerzas reversibles de partículas fluidas sobre partículas fluidas son similares a las que se obtenían en el modelo SDPD de fluido newtoniano, pero con un tensor de tensiones un poco más complejo, que tiene en cuenta las tensiones elásticas causadas por los polímeros que hay inmersos en cada partícula fluida. En cuanto a las fuerzas reversibles de las partículas coloidales sobre las partículas fluidas, son también similares a las obtenidas cuando desarrollábamos el modelo SDPD de suspensión coloidal, sólo que ahora aparece otro término que tiene en cuenta también las tensiones elásticas causadas por los polímeros inmersos en el solvente.

En cuanto al tensor de conformación, su evolución reversible es similar a la que obtuvimos para el modelo SDPD de fluido viscoelástico, sólo que aparecen nuevos términos asociados a la presencia de las partículas coloidales y a su velocidad.

5.2.2. Dinámica irreversible

Para calcular la dinámica irreversible del sistema, necesitamos conocer la matriz \mathbf{M} , que está determinada por el teorema de fluctuación-disipación, ecuación (1.17). Postularemos que los ruidos térmicos $d\tilde{\mathbf{r}}_i$, $d\tilde{\mathbf{v}}_i$, $d\tilde{\mathbf{e}}_i$, $d\tilde{\mathbf{R}}_i$, $d\tilde{\mathbf{V}}_i$, $d\tilde{\mathbf{E}}_i$, tienen la misma expresión que en el capítulo 3 cuando considerábamos el modelo SDPD de suspensión coloidal. En cuanto al

ruido $d\tilde{c}_i$ consideraremos, que es estadísticamente independiente del resto de los ruidos e igual al que postulamos en el modelo SDPD de fluido viscoelástico, en el capítulo 4. La matriz \mathbf{M} tiene entonces la siguiente forma:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2k_B dt} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d\tilde{v}_i d\tilde{v}_j & d\tilde{v}_i d\tilde{e}_j & 0 & 0 & d\tilde{v}_i d\tilde{V}_j & d\tilde{v}_i d\tilde{E}_j \\ 0 & d\tilde{e}_i d\tilde{v}_j & d\tilde{e}_i d\tilde{e}_j & 0 & 0 & d\tilde{e}_i d\tilde{V}_j & d\tilde{e}_i d\tilde{E}_j \\ 0 & 0 & 0 & d\tilde{c}_i d\tilde{c}_j & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d\tilde{V}_i d\tilde{v}_j & d\tilde{V}_i d\tilde{e}_j & 0 & 0 & d\tilde{V}_i d\tilde{V}_j & d\tilde{V}_i d\tilde{E}_j \\ 0 & d\tilde{E}_i d\tilde{v}_j & d\tilde{E}_i d\tilde{e}_j & 0 & 0 & d\tilde{E}_i d\tilde{V}_j & d\tilde{E}_i d\tilde{E}_j \end{pmatrix}$$

Debido a que las fluctuaciones del tensor de conformación son estadísticamente independientes de las fluctuaciones de las demás variables relevantes, la dinámica irreversible del tensor de conformación está desacoplada de la dinámica irreversible del resto de variables relevantes. De esta forma, cuando desarrollemos la dinámica irreversible con la matriz \mathbf{M} , obtendremos para la evolución de las variables de posición velocidad y energía de las partículas (tanto las fluidas como las coloidales), las mismas expresiones que obtuvimos en el modelo SDPD de suspensión coloidal, mientras que en el caso del tensor de conformación de las partículas fluidas, obtendremos la misma expresión que en el caso del modelo SDPD de fluido viscoelástico.

La dinámica determinista del sistema, viene entonces dada por:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{v}_i \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{CF} + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{F}_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{F}_{ij}^{FC} \\
\dot{e}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} E_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} E_{ij}^{FC} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{F}_{ij}^{FF} \cdot \mathbf{v}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{F}_{ij}^{FC} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_j) + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{Q}_{ij}^{FF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathcal{Q}_{ij}^{FC} \\
\dot{c}_i^{\mu\mu'} &= \frac{\mathbf{c}_i^{\mu\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^\nu \mathbf{v}_{ij}^{\mu'} + \frac{\mathbf{c}_i^{\mu'\nu}}{d_i} \sum_{j=1}^{N_F} F(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}^\nu \mathbf{v}_{ij}^\mu + \\
&\quad \mathbf{c}_i^{\mu\nu} \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^\nu (\mathbf{v}_i^{\mu'} - \mathbf{V}_j^{\mu'}) + \mathbf{c}_i^{\mu'\nu} \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\xi(l_{ij})}{l_{ij}} \mathbf{e}_{ij}^\nu (\mathbf{v}_i^\mu - \mathbf{V}_j^\mu) + \frac{\mathbf{1} - \mathbf{c}}{\tau} \\
\dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{V}_i \\
\dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_{j=1}^{N_F} \mathbf{F}_{ij}^{CF} + \sum_{j=1}^{N_C} \mathbf{F}_{ij}^{CC} + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{F}_{ij}^{CF} \\
\dot{E}_i &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{F}_{ij}^{CF} \cdot (\mathbf{V}_i - \mathbf{v}_j) + \sum_{j=1}^{N_F} \mathcal{Q}_{ij}^{CF}
\end{aligned} \tag{5.38}$$

Las fuerzas \mathbf{F} son fuerzas reversibles, mientras que las \mathcal{F} son irreversibles. Los términos \mathcal{Q} son intercambios de calor. Las cantidades irreversibles \mathcal{F}_{ij}^{FF} , \mathcal{F}_{ij}^{FC} , \mathcal{F}_{ij}^{CF} , \mathcal{Q}_{ij}^{FF} , \mathcal{Q}_{ij}^{FC} , \mathcal{Q}_{ij}^{CF} ya fueron definidas mediante las ecuaciones (3.78), (3.80), (3.81), (3.79), (3.82) y (3.83).

5.2.3. Dinámica no determinista

Las ecuaciones (5.38) son ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la dinámica determinista del sistema. Cabe esperar que a medida que las partículas fluidas sean más pequeñas (para altas resoluciones) cobren cada vez más importancia las fluctuaciones térmicas. En ese caso, los términos de ruido en las variables de posición, momento y energía de las partículas coloidales y fluidas, vienen dados por las mismas expresiones que obtuvimos en el capítulo 3 para el modelo SDPD de suspensión coloidal, es decir, por las ecuaciones (3.53), (3.54) y (3.86).

En cuanto a la dinámica no determinista del tensor de conformación, se puede obtener, al igual que en el capítulo 4, desarrollando ecuaciones para la evolución temporal de sus autovalores y autovectores. El resultado final es el siguiente:

$$\begin{aligned}
d\lambda_\alpha &= 2\lambda_\alpha\kappa_{\alpha\alpha}dt + \frac{2}{\tau N^d k_B T} \lambda_\alpha \sigma_\alpha dt + \frac{2}{\tau N^d} dt + d\tilde{\lambda}_\alpha \\
\dot{\mathbf{u}}_\alpha &= \sum_{\beta \neq \alpha} H_{\alpha\beta} \mathbf{u}_\beta
\end{aligned} \tag{5.39}$$

donde

$$d\tilde{\lambda}_\alpha = \left(\frac{4\lambda_\alpha}{\tau N^d} \right)^{\frac{1}{2}} dW_{\lambda_\alpha}$$

y

$$H_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{\lambda_\alpha \kappa_{\beta\alpha} + \lambda_\beta \kappa_{\alpha\beta}}{(\lambda_\alpha - \lambda_\beta)} & \text{Si } \lambda_\alpha \neq \lambda_\beta \\ 0 & \text{Si } \lambda_\alpha = \lambda_\beta \end{cases}$$

es decir, es idéntico al obtenido en el modelo SDPD de fluido viscoelástico, con la diferencia de que ahora hay que tener en cuenta la presencia de las partículas coloidales en el cálculo del gradiente de velocidades, lo que cambia la expresión utilizada para calcular $\kappa_{\alpha\beta}$, que viene dada por

$$\kappa_{\alpha\beta} = \mathbf{u}_\alpha^\mu (\nabla^\nu \mathbf{v}^\mu) \mathbf{u}_\beta^\nu \tag{5.40}$$

donde el gradiente de velocidades se calcula como indica la ecuación (5.24).

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Como ya indicábamos en la introducción, la micro-reología es una técnica experimental importante en la determinación de las propiedades de los fluidos complejos. No tenemos más que observar el movimiento de partículas coloidales en el fluido viscoelástico que nos interesa estudiar, para inferir, de su movimiento browniano, las propiedades viscoelásticas de éste. Por supuesto, estas partículas sufren interacciones hidrodinámicas debidas tanto a las paredes confinantes, como al resto de las partículas coloidales que se encuentran en el fluido. Surge entonces la pregunta de cómo son de importantes estas interacciones sobre las partículas observadas, y de qué forma afectan a las medidas que se hacen usando la micro-reología. Es aquí donde la simulación por ordenador adquiere un papel relevante: si conseguimos simular de forma fiable las condiciones que se dan en la técnica experimental de la micro-reología, podremos determinar la importancia de las interacciones hidrodinámicas en las medidas. No obstante, para hacer este tipo de simulaciones, hay que ser capaz de modelar condiciones de contorno móviles, fluidos viscoelásticos y fluctuaciones térmicas. Al mismo tiempo, hay que aspirar a que el modelo desarrollado cumpla una serie de requisitos mínimos que se dan en la realidad física de los sistemas que pretendemos simular: que se conserven la energía y el momento, que la entropía aumente con el tiempo y que se cumpla el teorema de fluctuación-disipación. La técnica de simulación que nos ha parecido más adecuada para realizar este tipo de simulaciones y que nos ha servido como base de esta tesis es la SDPD.

En el camino hacia nuestro objetivo final, hemos desarrollado varios modelos de partícula

fluida que detallamos a continuación

- **El modelo SDPD de fluido newtoniano en presencia de paredes.**

Las paredes confinantes, que actúan como condición de contorno, las hemos introducido en el modelo añadiendo fuerzas de interacción fluido-pared, que causan dos efectos:

1. Evitan que las partículas fluidas atraviesen a la pared.
2. Aseguran que las partículas fluidas no se deslizarán por la superficie de la pared, es decir, se han impuesto condiciones de *no slip*.

- **El modelo SDPD de suspensión coloidal.**

Hemos desarrollado un modelo de esferas duras, las partículas coloidales, inmersas en un conjunto de partículas fluidas que representan al solvente. La manera de modelar la interacción partícula coloidal-fluido es la misma que la utilizada para un fluido newtoniano en presencia de paredes. De nuevo, esto asegura la impenetrabilidad y el *no slip* en la superficie de las partículas coloidales. También hemos añadido fluctuaciones térmicas al modelo, y nos hemos asegurado, guiados por el formalismo GENERIC, de que las ecuaciones dinámicas obtenidas sean termodinámicamente consistentes. Además, hemos comprobado que las fluctuaciones térmicas escalan correctamente con la resolución de la simulación.

- **El modelo SDPD de fluido viscoelástico.**

En este modelo, el fluido está representado por partículas fluidas que en su interior albergan polímeros, representados por pequeños resortes. Cada resorte está formado por dos partículas unidas por un muelle lineal. Tomando variables todavía más gruesas, hemos representado el estado elástico de cada partícula fluida mediante un tensor denominado tensor de conformación. Al utilizar GENERIC se obtiene finalmente un modelo de fluido viscoelástico que es una discretización del modelo de Oldroyd-B. La generalización a modelos de fluido viscoelástico más complejos requiere tan sólo redefinir la entropía del sistema. Por último, hemos sido capaces

de añadir las fluctuaciones térmicas en el sistema de forma consistente, desarrollando la dinámica de los autovalores y autovectores del tensor de conformación.

- **El modelo SDPD de fluido viscoelástico en presencia de paredes.**

La naturaleza elástica del fluido la hemos añadido en el modelo de la misma forma que en el modelo SDPD de fluido viscoelástico. En cuanto a la interacción con la pared, la hemos modelado igual que cuando el fluido era newtoniano, exigiendo que éste no pueda penetrar en la pared, y que la velocidad en la interfase fluido-pared sea igual que la de la pared.

- **El modelo SDPD de partículas coloidales inmersas en un medio viscoelástico.**

Hemos introducido en el modelo SDPD de fluido viscoelástico un conjunto de esferas duras que representan a las partículas coloidales. De esta forma, el solvente viscoelástico está representado por un conjunto de partículas fluidas, a las que se les ha añadido una nueva variable, el tensor de conformación, que denota su estado elástico. La interacción partícula coloidal-fluido es la misma que la utilizada para un fluido viscoelástico en presencia de paredes, lo que asegura la impenetrabilidad y el *no slip* en la superficie de las partículas coloidales. También hemos añadido fluctuaciones térmicas en el modelo, asegurándonos, guiados por el formalismo GENERIC, de que las ecuaciones dinámicas obtenidas sean termodinámicamente consistentes.

Existen también una serie de problemas abiertos motivados por el trabajo realizado en esta tesis. Por ejemplo, en todos estos modelos se ha representado cada partícula coloidal mediante una esfera dura, cuyo estado viene dado por su posición, su velocidad y su energía. Una reducción tan drástica de variables tiene la ventaja de que cuando se hagan simulaciones con altas resoluciones el ahorro computacional es considerable. No obstante, tenemos que restringirnos a problemas en los que los procesos internos asociados a las variables eliminadas no sean relevantes. En concreto, parece interesante introducir una variable de giro a las partículas coloidales, que nos indique cuál es su estado de rotación. En cuanto al modelo de fluido viscoelástico, podríamos indagar sobre qué modelo viscoelástico es el mejor para nuestros propósitos. Nosotros hemos utilizado el modelo de

Oldroyd-B, en el que el fluido alberga multitud de pequeños resortes de Hooke, es decir, muelles que ejercen una fuerza lineal entre sus monómeros. Hemos desarrollado el modelo para este tipo de muelles, porque existen soluciones analíticas con las que comparar los resultados de las simulaciones. No obstante la interacción entre monómeros podría ser más compleja que una simple relación lineal, como ocurre con el modelo FENE (Finitely Extensible Nonlinear Elastic). No sería muy complicado desarrollar modelos SDPD de polímeros con este tipo de interacciones a partir del que ya hemos descrito. De esta forma, podríamos construir modelos SDPD de fluidos viscoelásticos más fieles a la realidad.

En cualquier caso, el siguiente paso decisivo consistirá en hacer simulaciones, mediante el uso de los modelos que ya hemos desarrollado, de los sistemas utilizados en la micro-reología. Así, podremos hacer un estudio de las cuestiones que ya nos planteábamos sobre esta técnica en la introducción de la tesis.

Esta tesis ha dado lugar a las publicaciones [89], [90], [91] y [92].

Apéndice A

Expresiones explícitas de algunas funciones del modelo SDPD

A.1. Función $F(r)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $F(r)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente:

Kernel de Lucy

$$F(r) = \frac{60}{\pi r_{cut}^4} \begin{cases} \left(1 - \frac{r}{r_{cut}}\right)^2 & \text{si } r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r \geq r_{cut} \end{cases}$$

Cubic spline

$$F(r) = \frac{60}{7\pi r_{cut}^4} \frac{r_{cut}}{r} \begin{cases} \left(2 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^2 - 4 \left(1 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^2 & \text{si } r < \frac{r_{cut}}{2} \\ \left(2 - \frac{2r}{r_{cut}}\right)^2 & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Quintic spline

$$F(r) = \frac{945}{478\pi r_{cut}^4} \frac{r_{cut}}{r} \begin{cases} \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 - 6\left(2 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 + 15\left(1 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 & \text{si } r < \frac{r_{cut}}{3} \\ \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 - 6\left(2 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 & \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3} \\ \left(3 - \frac{3r}{r_{cut}}\right)^4 & \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

A.2. Función $\Delta(h)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $\Delta(h)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente. En las siguientes expresiones $\bar{h} = \frac{h}{r_{cut}}$.

Kernel de Lucy

$$\Delta(h) = \begin{cases} \frac{1}{6\pi} \left[(-18\bar{h} + 32\bar{h}^3 + 16\bar{h}^5) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + 3\pi - 6 \arcsin(\bar{h}) + \right. \\ \left. + 36\bar{h}^5 \left(\ln(\bar{h}) - \ln\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) \right) \right] & \text{si } 0 < r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Cubic spline

$$\Delta(h) = \frac{4}{7\pi} \begin{cases} \frac{7\pi}{8} - \sqrt{1 - \bar{h}^2} (17\bar{h}^3 + 8\bar{h}) + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} (17\bar{h}^3 + 2\bar{h}) - 2 \arcsen \bar{h} + \\ \frac{1}{4} \arcsin(2\bar{h}) + \bar{h}^3 (20 + 3\bar{h}^2) \left[\ln\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \ln \bar{h} \right] - \\ - 4\bar{h}^3 (5 + 3\bar{h}^2) \left[\ln\left(\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2}\right)\right) - \ln \bar{h} \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{2} \\ \pi - \sqrt{1 - \bar{h}^2} (17\bar{h}^3 + 8\bar{h}) - 2 \arcsen \bar{h} + \\ \bar{h}^3 (20 + 3\bar{h}^2) \left[\ln\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \ln \bar{h} \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Quintic spline

$$\Delta(h) = \frac{1}{3824\pi} \left\{ \begin{array}{ll}
 \begin{array}{l}
 \frac{5680}{3}\pi - 243\bar{h}\sqrt{1-\bar{h}^2} (144 + 1118\bar{h}^2 + 403\bar{h}^4) - \\
 -\frac{1}{3}\bar{h}\sqrt{1-9\bar{h}^2} (16 + 1118\bar{h}^2 + 3627\bar{h}^4) + \\
 +36\bar{h}\sqrt{4-9\bar{h}^2} (256 + 4472\bar{h}^2 + 3627\bar{h}^4) - \\
 -8 \left[729 \arcsin \bar{h} + \frac{1}{3} \arcsin(3\bar{h}) - 256 \arcsin\left(\frac{3\bar{h}}{2}\right) \right] - \\
 -54\bar{h}^3 (4480 + 9072\bar{h}^2 + 1215\bar{h}^4) \left[\ln\left(\frac{1}{3} \left(2 + \sqrt{4-9\bar{h}^2}\right)\right) - \ln \bar{h} \right] + \\
 +\bar{h}^3 (280 + 2268\bar{h}^2 + 1215\bar{h}^4) \left[\ln\left(\frac{1}{3} \left(1 + \sqrt{1-9\bar{h}^2}\right)\right) - \ln \bar{h} \right] + \\
 +729\bar{h}^3 (280 + 252\bar{h}^2 + 15\bar{h}^4) \left[\ln\left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2}\right) - \ln \bar{h} \right]
 \end{array} & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{3} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 1892\pi - 243\bar{h}\sqrt{1-\bar{h}^2} (144 + 1118\bar{h}^2 + 403\bar{h}^4) + \\
 +36\bar{h}\sqrt{4-9\bar{h}^2} (256 + 4472\bar{h}^2 + 3627\bar{h}^4) - \\
 -5832 \arcsin \bar{h} + 2048 \arcsin\left(\frac{3\bar{h}}{2}\right) - \\
 -54\bar{h}^3 (4480 + 9072\bar{h}^2 + 1215\bar{h}^4) \left[\ln\left(\frac{1}{3} \left(2 + \sqrt{4-9\bar{h}^2}\right)\right) - \ln \bar{h} \right] + \\
 +729\bar{h}^3 (280 + 252\bar{h}^2 + 15\bar{h}^4) \left[\ln\left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2}\right) - \ln \bar{h} \right]
 \end{array} & \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 243 \left\{ 12\pi - \bar{h}\sqrt{1-\bar{h}^2} (144 + 1118\bar{h}^2 + 403\bar{h}^4) - \right. \\
 \left. -24 \arcsin \bar{h} + 3\bar{h}^3 (280 + 252\bar{h}^2 + 15\bar{h}^4) \left[\ln\left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2}\right) - \ln \bar{h} \right] \right\}
 \end{array} & \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut} \\
 \\
 0 & \text{si } r > r_{cut}
 \end{array} \right.$$

A.3. Función $\psi(h)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $\psi(h)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente. En las siguientes expresiones $\bar{h} = \frac{h}{r_{cut}}$.

Kernel de Lucy

$$\psi(h) = \begin{cases} \frac{2}{\pi r_{cut}} \left[(2 - 9\bar{h}^2 - 8\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \right. \\ \left. 15\bar{h}^4 \left(\ln \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \ln(\bar{h}) \right) \right] & \text{si } 0 < r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Cubic spline

$$\psi(h) = \frac{10}{7\pi r_{cut}} \begin{cases} 2\sqrt{1 - \bar{h}^2} (2 + 13\bar{h}^2) - \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} (1 + 26\bar{h}^2) - \\ -6\bar{h}^2 (4 + \bar{h}^2) \left[\ln \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \ln \bar{h} \right] + \\ + 24 (\bar{h}^4 + \bar{h}^2) \left[\ln \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} \right) \right] - \ln \bar{h} \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{2} \\ 2\sqrt{1 - \bar{h}^2} (2 + 13\bar{h}^2) - \\ -6\bar{h}^2 (4 + \bar{h}^2) \left[\ln \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \ln \bar{h} \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Quintic spline

$$\psi(h) = \frac{21}{3824\pi r_{cut}} \left\{ \begin{array}{ll} \begin{aligned} &243\sqrt{1-\bar{h}^2} (8 + 113\bar{h}^4 + 194\bar{h}^2) - \\ &-4\sqrt{4-9\bar{h}^2} (128 + 9153\bar{h}^4 + 6984\bar{h}^2) + \\ &+5\sqrt{1-9\bar{h}^2} (8 + 9153\bar{h}^4 + 1746\bar{h}^2) - \\ &-3645\bar{h}^2 (8 + \bar{h}^4 + 12\bar{h}^2) \left[\ln \left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2} \right) - \ln \bar{h} \right] + \\ &+270\bar{h}^2 (128 + 81\bar{h}^4 + 432\bar{h}^2) \left[\ln \left(\frac{1}{3} \left(2 + \sqrt{4-9\bar{h}^2} \right) \right) - \ln \bar{h} \right] - \\ &-675\bar{h}^2 (8 + 81\bar{h}^4 + 108\bar{h}^2) \left[\ln \left(\frac{1}{3} \left(1 + \sqrt{1-9\bar{h}^2} \right) \right) - \ln \bar{h} \right] \end{aligned} & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{3} \\ \begin{aligned} &243\sqrt{1-\bar{h}^2} (8 + 113\bar{h}^4 + 194\bar{h}^2) - \\ &-4\sqrt{4-9\bar{h}^2} (128 + 9153\bar{h}^4 + 6984\bar{h}^2) - \\ &-3645\bar{h}^2 (8 + \bar{h}^4 + 12\bar{h}^2) \left[\ln \left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2} \right) - \ln \bar{h} \right] + \\ &+270\bar{h}^2 (128 + 81\bar{h}^4 + 432\bar{h}^2) \left[\ln \left(\frac{1}{3} \left(2 + \sqrt{4-9\bar{h}^2} \right) \right) \ln \bar{h} \right] \end{aligned} & \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3} \\ \begin{aligned} &243\sqrt{1-\bar{h}^2} (8 + 113\bar{h}^4 + 194\bar{h}^2) - \\ &-3645\bar{h}^2 (8 + \bar{h}^4 + 12\bar{h}^2) \left[\ln \left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2} \right) - \ln \bar{h} \right] \end{aligned} & \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{array} \right.$$

A.4. Función $\psi_1(h)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $\psi_1(h)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente. En las siguientes expresiones $\bar{h} = \frac{h}{r_{cut}}$.

Kernel de Lucy

$$\psi_1(h) = \left\{ \begin{array}{ll} \begin{aligned} &\frac{2}{\pi r_{cut}} \left[\left(\frac{2}{3} - \frac{29}{3}\bar{h}^2 + 4\bar{h}^4 \right) \sqrt{1-\bar{h}^2} + 20\bar{h}^3 \arctan \left(\frac{\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - \right. \\ &\left. -15\bar{h}^4 \left[\log \left(1 + \sqrt{1-\bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] \right] \end{aligned} & \text{si } 0 < r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{array} \right.$$

Cubic spline

$$\psi_1(h) = \frac{10}{7\pi r_{cut}} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{2}{3} (2 + 73\bar{h}^2) \sqrt{1 - \bar{h}^2} - \frac{1}{3} (1 + 146\bar{h}^2) \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} - \\ - 32\bar{h}^3 \left[\arctan\left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}}\right) - 2 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - 4\bar{h}^2}}{2\bar{h}}\right) \right] + \\ + 6\bar{h}^2 (\bar{h}^2 - 4) \left[\log\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \log \bar{h} \right] + \\ + 24\bar{h}^2 (1 - \bar{h}^2) \left[\log\left(\frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2})\right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{2} \\ \\ \frac{2}{3} (2 + 73\bar{h}^2) \sqrt{1 - \bar{h}^2} - \\ - 32\bar{h}^3 \left[\arctan\left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}}\right) - 2 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - 4\bar{h}^2}}{2\bar{h}}\right) \right] + \\ + 6\bar{h}^2 (\bar{h}^2 - 4) \left[\log\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{array} \right.$$

Quintic spline

$$\psi_1(h) = \frac{21}{3824\pi r_{cut}} \left\{ \begin{array}{ll} 81 (8 + 934\bar{h}^2 - 177\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} - \\ - \frac{5}{3} (-8 - 8406\bar{h}^2 + 14337\bar{h}^4) \sqrt{1 - 9\bar{h}^2} + \\ + \frac{4}{3} (-128 - 33624\bar{h}^2 + 14337\bar{h}^4) \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} + \\ + 8640\bar{h}^3 \left[9 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}}\right) - \right. \\ \left. - 16 \arctan\left(\frac{\sqrt{4 - 9\bar{h}^2}}{3\bar{h}}\right) + 5 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - 9\bar{h}^2}}{3\bar{h}}\right) \right] + \\ + 1215 (\bar{h}^6 + 36\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \log \bar{h} \right] - \\ - 270 (27\bar{h}^6 + 432\bar{h}^4 - 128\bar{h}^2) \left[\log\left(\frac{1}{3} (2 + \sqrt{4 - 9\bar{h}^2})\right) - \log \bar{h} \right] + \\ + 675 (27\bar{h}^6 + 108\bar{h}^4 - 8\bar{h}^2) \left[\log\left(\frac{1}{3} (1 + \sqrt{1 - 9\bar{h}^2})\right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{3} \\ \\ 81 (8 + 934\bar{h}^2 - 177\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \\ + \frac{4}{3} (-128 - 33624\bar{h}^2 + 14337\bar{h}^4) \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} + \\ + 8640\bar{h}^3 \left[9 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}}\right) - 16 \arctan\left(\frac{\sqrt{4 - 9\bar{h}^2}}{3\bar{h}}\right) \right] + \\ + 1215 (\bar{h}^6 + 36\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \log \bar{h} \right] - \\ - 270 (27\bar{h}^6 + 432\bar{h}^4 - 128\bar{h}^2) \left[\log\left(\frac{1}{3} (2 + \sqrt{4 - 9\bar{h}^2})\right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3} \\ \\ 81 (8 + 934\bar{h}^2 - 177\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \\ + 77760\bar{h}^3 \arctan\left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}}\right) + \\ + 1215 (\bar{h}^6 + 36\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log\left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}\right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut} \\ \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{array} \right.$$

A.5. Función $\psi_2(h)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $\psi_2(h)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente. En las siguientes expresiones $\bar{h} = \frac{h}{r_{cut}}$.

Kernel de Lucy

$$\psi_2(h) = \begin{cases} \frac{2}{\pi r_{cut}} \left[\left(\frac{2}{3} - 16\bar{h}^2 + \frac{31}{3}\bar{h}^4 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} - \frac{120}{3}\bar{h}^3 \arctan \left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) + \right. \\ \left. + 45\bar{h}^4 \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] \right] & \text{si } 0 < r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Cubic spline

$$\psi_2(h) = \frac{10}{7\pi r_{cut}} \begin{cases} \frac{2}{3} \left(2 - 107\bar{h}^2 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} - \frac{1}{3} \left(1 - 214\bar{h}^2 \right) \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} + \\ + 64\bar{h}^3 \left[\arctan \left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - 2 \arctan \left(\frac{\sqrt{1 - 4\bar{h}^2}}{2\bar{h}} \right) \right] + \\ + 6\bar{h}^2 \left(-3\bar{h}^2 + 4 \right) \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] - \\ - 24\bar{h}^2 \left(1 - 3\bar{h}^2 \right) \left[\log \left(\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} \right) \right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{2} \\ \frac{2}{3} \left(2 - 107\bar{h}^2 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + 64\bar{h}^3 \arctan \left(\frac{\sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) + \\ + 6\bar{h}^2 \left(-3\bar{h}^2 + 4 \right) \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} \leq r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Quintic spline

$$\psi_2(h) = \frac{21}{239\pi r_{cut}} \left\{ \begin{array}{l}
\begin{aligned}
& \frac{81}{16} (8 - 1286\bar{h}^2 + 693\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \\
& + \frac{5}{48} (8 - 11574\bar{h}^2 + 56133\bar{h}^4) \sqrt{1 - 9\bar{h}^2} - \\
& + \frac{1}{12} (128 - 46296\bar{h}^2 + 56133\bar{h}^4) \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} + \\
& + 1080\bar{h}^3 \left[9 \arctan \left(\frac{\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - \right. \\
& \left. - 16 \arctan \left(\frac{\sqrt{4-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) + 5 \arctan \left(\frac{\sqrt{1-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) \right] - \\
& - \frac{1215}{16} (5\bar{h}^6 + 108\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] + \\
& + \frac{135}{8} (135\bar{h}^6 + 1296\bar{h}^4 - 128\bar{h}^2) \left[\log \left(\frac{1}{3} (2 + \sqrt{4 - 9\bar{h}^2}) \right) - \log \bar{h} \right] + \\
& + \frac{675}{16} (135\bar{h}^6 + 324\bar{h}^4 - 8\bar{h}^2) \left[\log \left(\frac{1}{3} (1 + \sqrt{1 - 9\bar{h}^2}) \right) - \log \bar{h} \right] \quad \text{si } 0 \leq r \leq \frac{r_{cut}}{3}
\end{aligned} \\
\\
\begin{aligned}
& \frac{81}{16} (8 - 1286\bar{h}^2 + 693\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \\
& + \frac{1}{12} (128 - 46296\bar{h}^2 + 56133\bar{h}^4) \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} + \\
& + 1080\bar{h}^3 \left[9 \arctan \left(\frac{\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - 16 \arctan \left(\frac{\sqrt{4-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) \right] - \\
& - \frac{1215}{16} (5\bar{h}^6 + 108\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] + \\
& + \frac{135}{8} (135\bar{h}^6 + 1296\bar{h}^4 - 128\bar{h}^2) \left[\log \left(\frac{1}{3} (2 + \sqrt{4 - 9\bar{h}^2}) \right) - \log \bar{h} \right] \quad \text{si } \frac{r_{cut}}{3} \leq r \leq \frac{2r_{cut}}{3}
\end{aligned} \\
\\
\begin{aligned}
& \frac{81}{16} (8 - 1286\bar{h}^2 + 693\bar{h}^4) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + 9720 \arctan \left(\frac{\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - \\
& - \frac{1215}{16} (5\bar{h}^6 + 108\bar{h}^4 - 24\bar{h}^2) \left[\log \left(1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2} \right) - \log \bar{h} \right] \quad \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} \leq r \leq r_{cut}
\end{aligned} \\
\\
0 \quad \text{si } r > r_{cut}
\end{array} \right.$$

A.6. Función $\xi(h)$

Presentamos a continuación la forma explícita de la función $\xi(h)$ en dos dimensiones, cuando utilizamos los *kernel* de Lucy, cubic spline o quintic spline respectivamente. En

las siguientes expresiones $\bar{h} = \frac{h}{r_{cut}}$.

Kernel de Lucy

$$\xi(h) = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \left[\frac{\bar{h}}{3} \sqrt{1 - \bar{h}^2} (40\bar{h}^4 + 38\bar{h}^2 - 3) + \arcsin(\bar{h}) - 24\bar{h}^5 \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] & \text{si } r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Cubic spline

$$\xi(h) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{4}{7\pi} \left[2\bar{h} \sqrt{1 - \bar{h}^2} (1 + 24\bar{h}^2) - \frac{1}{2} \bar{h} \sqrt{1 - 4\bar{h}^2} (1 + 96\bar{h}^2) + \frac{1}{4} \arcsin(2\bar{h}) - 2 \arcsin(\bar{h}) - 8\bar{h}^3 (5 + 6\bar{h}^2) \log(2) + 8\bar{h}^3 (5 + 6\bar{h}^2) \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 4\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) - 4\bar{h}^3 (10 + 3\bar{h}^2) \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] & \text{si } r \leq \frac{r_{cut}}{2} \\ \frac{4}{7} + \frac{4}{7\pi} \left[2\bar{h} \sqrt{1 - \bar{h}^2} (1 + 24\bar{h}^2) - 2 \arcsin(\bar{h}) - 4\bar{h}^3 (10 + 3\bar{h}^2) \log \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] & \text{si } \frac{r_{cut}}{2} < r \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r > r_{cut} \end{cases}$$

Quintic spline

$$\xi(h) = \frac{3645}{956} \left\{ \begin{array}{l}
 \begin{array}{l}
 \frac{478}{3645} - \frac{1}{2\pi} \left[\frac{-1}{27} \bar{h} \left(\frac{4}{9} + \frac{1478}{3} \bar{h}^2 + 2955 \bar{h}^4 \right) \sqrt{1 - 9\bar{h}^2} + \right. \\
 \frac{4}{729} \arctan \left(\frac{3\bar{h}}{\sqrt{1-9\bar{h}^2}} \right) + \\
 \frac{1}{27} \bar{h}^3 \left(280 + 4536\bar{h}^2 + 3645\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{1+\sqrt{1-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) + \\
 \left. \frac{4}{27} \bar{h} \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} \left(\frac{64}{45} + \frac{5912}{15} \bar{h}^2 + 591\bar{h}^4 \right) - \frac{1024}{3645} \arctan \left(\frac{3\bar{h}}{\sqrt{4-9\bar{h}^2}} \right) - \right. \\
 \frac{2}{135} \bar{h}^3 \left(4480 + 18144\bar{h}^2 + 3645\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{2+\sqrt{4-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) - \\
 \bar{h} \left(\frac{4}{5} + \frac{1478}{15} \bar{h}^2 + \frac{197}{3} \bar{h}^4 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \frac{4}{5} \arctan \left(\frac{\bar{h}}{\sqrt{1-\bar{h}^2}} \right) + \\
 \left. \frac{1}{5} \bar{h}^3 \left(280 + 504\bar{h}^2 + 45\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{1+\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] \quad \text{si } r \leq \frac{r_{cut}}{3}
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 \frac{473}{3645} - \frac{1}{2\pi} \left[\frac{4}{27} \bar{h} \sqrt{4 - 9\bar{h}^2} \left(\frac{64}{45} + \frac{5912}{15} \bar{h}^2 + 591\bar{h}^4 \right) - \right. \\
 \frac{1024}{3645} \arctan \left(\frac{3\bar{h}}{\sqrt{4-9\bar{h}^2}} \right) - \\
 \frac{2}{135} \bar{h}^3 \left(4480 + 18144\bar{h}^2 + 3645\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{2+\sqrt{4-9\bar{h}^2}}{3\bar{h}} \right) - \\
 \bar{h} \left(\frac{4}{5} + \frac{1478}{15} \bar{h}^2 + \frac{197}{3} \bar{h}^4 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \frac{4}{5} \arctan \left(\frac{\bar{h}}{\sqrt{1-\bar{h}^2}} \right) + \\
 \left. \frac{1}{5} \bar{h}^3 \left(280 + 504\bar{h}^2 + 45\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{1+\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] \quad \text{si } \frac{r_{cut}}{3} < r \leq \frac{2r_{cut}}{3}
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 \frac{1}{5} - \frac{1}{2\pi} \left[-\bar{h} \left(\frac{4}{5} + \frac{1478}{15} \bar{h}^2 + \frac{197}{3} \bar{h}^4 \right) \sqrt{1 - \bar{h}^2} + \frac{4}{5} \arctan \left(\frac{\bar{h}}{\sqrt{1-\bar{h}^2}} \right) + \right. \\
 \left. \frac{1}{5} \bar{h}^3 \left(280 + 504\bar{h}^2 + 45\bar{h}^4 \right) \log \left(\frac{1+\sqrt{1-\bar{h}^2}}{\bar{h}} \right) \right] \quad \text{si } \frac{2r_{cut}}{3} < r \leq r_{cut}
 \end{array} \\
 \\
 0 \quad \text{si } r > r_{cut}
 \end{array} \right.$$

Apéndice B

Cálculo de las integrales (2.67) y (2.68)

Si suponemos que la función *kernel* de una partícula se anula en los límites del sistema, podemos calcular la siguiente integral:

$$\int d\mathbf{r} F(r) \mathbf{r} \mathbf{r} = \mathbf{1} \quad (\text{B.1})$$

donde $\mathbf{1}$ es el tensor identidad.

Haciendo la traza de la ecuación (B.1), se obtiene:

$$\text{Tr} \left(\int d\mathbf{r} F(r) \mathbf{r} \mathbf{r} \right) = D \quad (\text{B.2})$$

Si ahora integramos (B.2) a todo el espacio, obtenemos, en 3D:

$$\int_0^h dr F(r) r^4 = \frac{3}{4\pi} \quad (\text{B.3})$$

y en 2D:

$$\int_0^h dr F(r) r^3 = \frac{1}{\pi} \quad (\text{B.4})$$

Supongamos ahora una función $A(\mathbf{r}')$, que se puede expandir en serie de Taylor alrededor de \mathbf{r} :

$$A(\mathbf{r}') = A(\mathbf{r}) + \nabla A(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta A(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^\beta (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^\alpha) + \dots \quad (\text{B.5})$$

donde α y β se refieren a componentes tensoriales.

Si sustituimos la ecuación (B.5) en la siguiente expresión:

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \quad (\text{B.6})$$

se obtiene:

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] = I_1 + I_2 + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (\text{B.7})$$

donde

$$\begin{aligned} I_1 &= \int d\mathbf{r}' \nabla A(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \\ I_2 &= \int d\mathbf{r}' \frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta A(\mathbf{r})) (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\beta (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\alpha F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Calculamos la integral I_1 como sigue:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int d\mathbf{r}' \nabla A(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \\ &= -(\nabla^\alpha A(\mathbf{r})) \int d\mathbf{r}' F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\alpha (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \\ &= -(\nabla^\alpha A(\mathbf{r})) \int d\mathbf{q} F(q) \frac{\mathbf{q}^\alpha \mathbf{q}^\gamma \mathbf{q}^\delta}{q^2} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Sean cuales sean los coeficientes γ y δ , la integral anterior se anula. En cuanto a la integral I_2 de la ecuación (B.8) se calcula de manera similar:

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int d\mathbf{r}' \frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta A(\mathbf{r})) (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\beta (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\alpha F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] \\
&= \frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta A(\mathbf{r})) \int d\mathbf{q} F(q) \left[\frac{q^\alpha q^\beta q^\gamma q^\delta}{q^2} \right]
\end{aligned} \tag{B.10}$$

Con lo que (B.7) queda:

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] = \\
&\frac{1}{2} (\nabla^\alpha \nabla^\beta A(\mathbf{r})) \int d\mathbf{q} F(q) \left[\frac{q^\alpha q^\beta q^\gamma q^\delta}{q^2} \right] + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2)
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Se puede comprobar que los únicos términos distintos de cero en (B.11) son, en 3D:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{xxxx}{q^2} &= \frac{3}{5} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{xyyy}{q^2} &= \frac{1}{5} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{xxzz}{q^2} &= \frac{1}{5} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{yyyy}{q^2} &= \frac{3}{5} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{yyzz}{q^2} &= \frac{1}{5} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{zzzz}{q^2} &= \frac{3}{5}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

y en 2D:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{xxxx}{q^2} &= \frac{3}{4} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{xyyy}{q^2} &= \frac{1}{4} \\
\int d\mathbf{q} F(q) \frac{yyyy}{q^2} &= \frac{3}{4}
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Podemos calcular ya la integral (B.11), que en 3D es:

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{5} \nabla \cdot \nabla A(\mathbf{r}) \delta^{\gamma\delta} + \frac{2}{5} \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) \right] + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (\text{B.14})$$

mientras que en 2D:

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[\frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} \nabla \cdot \nabla A(\mathbf{r}) \delta^{\gamma\delta} + \frac{2}{4} \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) \right] + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (\text{B.15})$$

Los cálculos hechos hasta ahora nos permiten resolver la siguiente integral, en 3D

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[5 \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (\text{B.16})$$

y en 2D

$$\int d\mathbf{r}' [A(\mathbf{r}') - A(\mathbf{r})] F(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \left[4 \frac{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\gamma (\mathbf{r}' - \mathbf{r})^\delta}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})^2} - \delta^{\gamma\delta} \right] = \nabla^\gamma \nabla^\delta A(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\nabla^4 A r_{cut}^2) \quad (\text{B.17})$$

Apéndice C

Propiedades de σ

Describiremos en este apéndice algunas de las propiedades del tensor σ_i , definido en la ecuación (4.19).

Si derivamos la ecuación de autovalores (4.41) respecto de cada componente del tensor de conformación, podemos encontrar la siguiente expresión

$$\frac{d\lambda_\alpha}{d\mathbf{c}^{\mu\nu}} = \mathbf{u}_\alpha^\mu \mathbf{u}_\alpha^\nu \quad (\text{C.1})$$

La entropía del modelo SDPD de fluido viscoelástico, definida por la ecuación (4.61), es una función que sólo depende de los autovalores del tensor de conformación¹. Por lo tanto, la derivada de la entropía respecto del tensor de conformación viene dada por

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}^{\mu\nu}} = \sum_\alpha \frac{\partial S}{\partial \lambda_\alpha} \mathbf{u}_\alpha^\mu \mathbf{u}_\alpha^\nu \quad (\text{C.2})$$

Esta ecuación implica que \mathbf{u}_α es un autovector de la matriz $\frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}} = \frac{\sigma}{T}$ con autovalor $\frac{\partial S}{\partial \lambda_\alpha}$. Por lo tanto, σ diagonaliza en la misma base que el tensor de conformación \mathbf{c} , y los autovalores σ_α de σ vienen dados por:

$$\frac{\sigma_\alpha}{T} = \frac{\partial S}{\partial \lambda_\alpha} \quad (\text{C.3})$$

¹Nótese que $\text{tr}(\mathbf{c}) = \sum_\alpha \lambda_\alpha$ y que $\det(\mathbf{c}) = \Pi_\alpha \lambda_\alpha$.

La ecuación (C.2) también implica que

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{C.4})$$

pues

$$\frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}_\alpha^{\mu\nu'}} \mathbf{c}^{\nu\nu'} = \sum_\alpha \frac{\partial S}{\partial \lambda_\alpha} \lambda_\alpha \mathbf{u}_\alpha^\mu \mathbf{u}_\alpha^\nu = \mathbf{c}^{\mu\nu'} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{c}_\alpha^{\nu\nu'}} \quad (\text{C.5})$$

Bibliografia

- [1] M. Atakhorrami, J. I. Sulkowska, K. M. Addas, G. H. Koenderink, J. X. Tang, A. J. Levine, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt. Correlated fluctuations of microparticles in viscoelastic solutions: Quantitative measurement of material properties by microrheology in the presence of optical traps. *Physical Review E*, 73(6, Part 1), JUN 2006.
- [2] Martial Balland, Nicolas Desprat, Delphine Icard, Sophie F  r  ol, Atef Asnacios, Julien Browaeys, Sylvie H  non, and Fran  ois Gallet. Power laws in microrheology experiments on living cells: Comparative analysis and modeling. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 74(2):021911, 2006.
- [3] John Fletcher; Walters Ken Barnes, H.A.; Hutton. *An introduction to rheology*. Elsevier, 1997.
- [4] W. Benz. Applications of smooth particle hydrodynamics (sph) to astrophysical problems. In *Particle Methods in Fluid Dynamics and Plasma Physics*, pages 97–+, 1987.
- [5] W. Benz, W. L. Slattery, and A. G. W. Cameron. The origin of the moon and the single-impact hypothesis. i. *Icarus*, 66:515–535, June 1986.
- [6] R.B. Bird, C.F. Curtis, R.C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol 2: Kinetic Theory* 2nd ed. Wiley & Sons, New York, 1987.
- [7] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. W. Lekkerkerker, and P. van der Schoot. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 55:3124–3133, March 1997.

- [8] B. I. M. ten Bosch. On an extension of dissipative particle dynamics for viscoelastic flow modelling. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 83:231, 1999.
- [9] G. Bossis, O. Volkova, S. Lacis, and et al. Magnetorheology: Fluids, structures and rheology. In S. Odenbach, editor, *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*, volume 594 of *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, pages 202–230, 2002.
- [10] J. U. Brackbill and D. B. Kothe. Dynamical modeling of surface tension. 1996.
- [11] J. U. Brackbill, D. B. Kothe, and C. Zemach. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100(2):335 – 354, 1992.
- [12] M. Buchanan, M. Atakhorrami, J. F. Paliarne, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt. High-frequency microrheology of wormlike micelles. *Phys. Rev. E*, 72(1):011504, Jul 2005.
- [13] J. D. Carlson, D. M. Catanzarite, and K. A. St. Clair. Commercial magnetorheological fluid devices. *International Journal of Modern Physics B*, 10:2857–2865, 1996.
- [14] T. C. Chaikin, P. M. & Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, October 2000.
- [15] D. T. Chen, E. R. Weeks, J. C. Crocker, M. F. Islam, R. Verma, J. Gruber, A. J. Levine, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Rheological microscopy: Local mechanical properties from microrheology. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10):108301, Mar 2003.
- [16] P Chokshi and V Kumaran. Stability and transition in the flow of polymer solutions. In R Govindarajan, editor, *Sixth IUTAM Symposium on Laminar-Turbulent Transition*, volume 78 of *Fluid Mechanics and its applications*, pages 349–354, PO BOX 17, 3300 AA DORDRECHT, NETHERLANDS, 2006. Int Union Theoret & Appl Mech, SPRINGER. 6th IUTAM Symposium on Laminar-Turbulent Transition, Bangalore, INDIA, DEC 13-17, 2004.

-
- [17] Christian Clasen, Brian P. Gearing, and Gareth H. McKinley. The flexure-based microgap rheometer (fmr). *Journal of Rheology*, 50(6):883–905, 2006.
- [18] Peter V. Coveney and Keir E. Novik. Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 54(5):5134–5141, Nov 1996.
- [19] John C. Crocker, M. T. Valentine, Eric R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh, and D. A. Weitz. Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials. *Phys. Rev. Lett.*, 85(4):888–891, Jul 2000.
- [20] Eric Dickinson. Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 20(3):197 – 210, 2001.
- [21] Burkhard Duenweg, Ulf D. Schiller, and Anthony J. C. Ladd. Statistical mechanics of the fluctuating lattice boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, 76(3, Part 2), SEP 2007.
- [22] Josep Español, F.Javier de la Rubia, and J.M. Rubí. Mixing and equilibrium probability densities in classical statistical mechanics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 187(3-4):589 – 602, 1992.
- [23] P. Español. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 52(2):1734–1742, Aug 1995.
- [24] P. Español. Dissipative particle dynamics with energy conservation. *Europhysics Letters*, 40:631–636, December 1997.
- [25] P. Español. Stochastic differential equations for non-linear hydrodynamics. *Physica A - Statistical Mechanics and its applications*, 248(1-2):77–96, JAN 1 1998.
- [26] P. Español and M. Revenga. Smoothed dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 67:026705, 2003.
- [27] P. Español and P. B. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics,. *Europhys. Lett.*, 30:191, 1995.

- [28] Jiannong Fang, Aurele Parriaux, Martin Rentschler, and Christophe Ancey. Improved sph methods for simulating free surface flows of viscous fluids. *Applied Numerical Mathematics*, 59(2):251–271, FEB 2009.
- [29] J. H. Ferziger, M. Peric, and A. Leonard. Computational methods for fluid dynamics. *Physics Today*, 50:80–+, 1997.
- [30] C. A. J. Fletcher. Computational techniques for fluid dynamics. volume 1 - fundamental and general techniques. volume 2 - specific techniques for different flow categories. *Shock and Vibration*, 1, 1988.
- [31] R. A. Gingold and J. J. Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics - theory and application to non-spherical stars. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 181:375–389, November 1977.
- [32] T. Gisler and D. A. Weitz. Scaling of the microrheology of semidilute f-actin solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 82(7):1606–1609, Feb 1999.
- [33] F. Gittes, B. Schnurr, P. D. Olmsted, F. C. MacKintosh, and C. F. Schmidt. Microscopic viscoelasticity: Shear moduli of soft materials determined from thermal fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 79(17):3286–3289, Oct 1997.
- [34] M Grmela and HC Öttinger. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. i. development of a general formalism. *Phys. Rev. E*, 56(6):6620–6632, DEC 1997.
- [35] Robert D. Groot, Arjen Bot, and Wim G. M. Agterof. Molecular theory of the yield behavior of a polymer gel: Application to gelatin. *The Journal of Chemical Physics*, 104(22):9220–9233, 1996.
- [36] Robert D. Groot and Patrick B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 107(11):4423–4435, 1997.
- [37] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation, elementary methods*. Wiley professional paperback series. John Wiley & Sons. New York. US., 1992.

- [38] Xiaoyi He and Li-Shi Luo. Theory of the lattice boltzmann method: From the boltzmann equation to the lattice boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, 56(6):6811–6817, Dec 1997.
- [39] K.M.D. Hell, A. Balzereit, U. Diebold, and H.D. Bruhn. Importance of blood viscoelasticity in arteriosclerosis. *Angiology*, 40(6):539–546, 1989.
- [40] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamics phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, 19(3):155–160, June 1992.
- [41] W Hoover. *Molecular Dynamics*. 1986.
- [42] L. A. Hough and H. D. Ou-Yang. Correlated motions of two hydrodynamically coupled particles confined in separate quadratic potential wells. *Phys. Rev. E*, 65(2):021906, Jan 2002.
- [43] R Howlett. Life in moving fluids - the physical biology of flow, 2nd edition -vogel's. *Nature*, 373(6510):114, JAN 12 1995.
- [44] XY Hu and NA Adams. A multi-phase sph method for macroscopic and mesoscopic flows. *Journal of Computational Physics*, 213(2):844–861, APR 10 2006.
- [45] P Koeltringer, W Langsteger, P Lind, O Eber, and F Reisecker. Morning increase in blood viscoelasticity of patients with ischemic stroke. *Stroke*, 21(5):826b–827, 1990.
- [46] Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper. Modeling the rheology of polymer solutions by dissipative particle dynamics. *Tribology Letters*, 3:133, 1997.
- [47] A. J. C. Ladd. Short-time motion of colloidal particles: Numerical simulation via a fluctuating lattice-boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett.*, 70(9):1339–1342, Mar 1993.
- [48] P Lallemand, D d'Humieres, LS Luo, and R Rubinstein. Theory of the lattice boltzmann method: Three-dimensional model for linear viscoelastic fluids. *Phys. Rev. E*, 67(2, Part 1), FEB 2003.

- [49] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, 1959.
- [50] Maud Langton, Elvy Jordansson, Annika Altskär, Charlotte Sorensen, and Anne-Marie Hermansson. Microstructure and image analysis of mayonnaises. *Food Hydrocolloids*, 13(2):113 – 125, 1999.
- [51] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex fluids*. New York : Oxford University Press,, 1999.
- [52] A. W. C. Lau, B. D. Hoffman, A. Davies, J. C. Crocker, and T. C. Lubensky. Microrheology, stress fluctuations, and active behavior of living cells. *Phys. Rev. Lett.*, 91(19):198101, Nov 2003.
- [53] Alex J. Levine and T. C. Lubensky. One- and two-particle microrheology. *Phys. Rev. Lett.*, 85(8):1774–1777, Aug 2000.
- [54] Alex J. Levine and T. C. Lubensky. Two-point microrheology and the electrostatic analogy. *Phys. Rev. E*, 65(1):011501, Dec 2001.
- [55] Yi-Chia Lin, Gijsje H. Koenderink, Frederick C. MacKintosh, and David A. Weitz. Viscoelastic properties of microtubule networks. *Macromolecules*, 40(21):7714, 2007.
- [56] J. Liu, M. L. Gardel, K. Kroy, E. Frey, B. D. Hoffman, J. C. Crocker, A. R. Bausch, and D. A. Weitz. Microrheology probes length scale dependent rheology. *Physical Review Letters*, 96(11):118104, 2006.
- [57] LB Lucy. Numerical approach to testing of fission hypothesis. *Astronomical Journal*, 82(12):1013–1024, 1977.
- [58] F.C. MacKintosh and C.F. Schmidt. Microrheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(4):300 – 307, 1999.
- [59] C. A. Marsh, G. Backx, and M. H. Ernst. Static and dynamic properties of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 56(2):1676–1691, Aug 1997.
- [60] TG Mason and DA Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. E.*, 74(7):1250–1253, FEB 13 1995.

-
- [61] Jens-Christian Meiners and Stephen R. Quake. Direct measurement of hydrodynamic cross correlations between two particles in an external potential. *Phys. Rev. Lett.*, 82(10):2211–2214, Mar 1999.
- [62] J J Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 30(1):543–574, 1992.
- [63] J. J. Monaghan. Simulating free surface flows with sph. *Journal of Computational Physics*, 110:399–406, February 1994.
- [64] JJ Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 68(8):1703–1759, AUG 2005.
- [65] JP Morris. Simulating surface tension with smoothed particle hydrodynamics. *International Journal for Numerical Methods Fluids*, 33(3):333–353, JUN 15 2000.
- [66] Matthias Müller, Simon Schirm, Matthias Teschner, Bruno Heidelberger, and Markus Gross. Interaction of fluids with deformable solids: Research articles. *Comput. Animat. Virtual Worlds*, 15(3-4):159–171, 2004.
- [67] H. C. Öttinger. *Beyond Equilibrium Thermodynamics*. J. Wiley & Sons, 2005.
- [68] HC Öttinger and M Grmela. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. ii. illustrations of a general formalism. *Phys. Rev. E*, 56(6):6633–6655, DEC 1997.
- [69] A Palmer, JY Xu, and D Wirtz. High-frequency viscoelasticity of crosslinked actin filament networks measured by diffusing wave spectroscopy. *Rheologica Acta*, 37(2):97–106, APR 1998.
- [70] Simon J. Parkin, Gregor Knöner, Timo A. Nieminen, Norman R. Heckenberg, and Halina Rubinsztein-Dunlop. Picoliter viscometry using optically rotated particles. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 76(4):041507, 2007.

-
- [71] Juan M. Rodríguez Patino, Cecilio Carrera Sánchez, and Ma. Rosario Rodríguez-Ni noo. Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2):95 – 113, 2008.
- [72] R. Peyret and T. D. Taylor. *Computational methods for fluid flow*. 1985.
- [73] G. Popescu, A. Dogariu, and R. Rajagopalan. Spatially resolved microrheology using localized coherence volumes. *Phys. Rev. E*, 65(4):041504, Apr 2002.
- [74] R. Qiao and P. He. Mapping of dissipative particle dynamics in fluctuating hydrodynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 128(12):126101, 2008.
- [75] P. W. Randles and L. D. Libersky. Smoothed particle hydrodynamics: Some recent improvements and applications. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 139(1-4):375 – 408, 1996.
- [76] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. April 2004.
- [77] L. Rekvig, M. Kranenburg, J. Vreede, B. Hafskjold, and B. Smit. Investigation of surfactant efficiency using dissipative particle dynamics. *Langmuir*, 19:8195–8205, 2003.
- [78] M Serrano, G De Fabritiis, P Espanol, E G Flekkoy, and P V Coveney. Mesoscopic dynamics of voronoi fluid particles. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 35(7):1605–1625, 2002.
- [79] Mar Serrano and Pep Español. Thermodynamically consistent mesoscopic fluid particle model. *Phys. Rev. E*, 64(4):046115, Sep 2001.
- [80] L. Di G. Sigalotti, J. Daza, and A. sigalotti2006.pdf Donoso. Modelling free surface flows with smoothed particle hydrodynamics. *Condensed Matter Physics*, 9(2):359–366, 2006.
- [81] L. Di G. Sigalotti and Hender López. Adaptive kernel estimation and sph tensile instability. *Computers and Mathematics with Applications*, 55(1):23 – 50, 2008.

- [82] Ellák Somfai, Alexander Morozov, and Wim van Saarloos. Modeling viscoelastic flow with discrete methods. *Physica A*, 362(1):–93, 2006.
- [83] Vasileios Symeonidis, George Em Karniadakis, and Bruce Caswell. Dissipative particle dynamics simulations of polymer chains: Scaling laws and shearing response compared to dna experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 95(7):076001, 2005.
- [84] H. Takeda, S. M. Miyama, and M. Sekiya. Numerical simulation of viscous flow by smoothed particle hydrodynamics. *Progress of Theoretical Physics*, 92:939–960, November 1994.
- [85] Alexandre Tartakovsky and Paul Meakin. Modeling of surface tension and contact angles with smoothed particle hydrodynamics. *Phys. Rev. E*, 72(2):026301, Aug 2005.
- [86] C. Thieulot, L. P. Janssen, and P. Español. Smoothed particle hydrodynamics model for phase separating fluid mixtures. ii. diffusion in a binary mixture. *Phys. Rev. E*, 72(1):016714, July 2005.
- [87] Cedric Thieulot, L. P. B. M. Janssen, and Pep Español. Smoothed particle hydrodynamics model for phase separating fluid mixtures. i. general equations. *Phys. Rev. E*, 72(1):016713, Jul 2005.
- [88] G.B. Thurston. Viscoelasticity of human blood. *Biophysical Journal*, 12(9):1205 – 1217, 1972.
- [89] Adolfo Vazquez-Quesada, Marco Ellero, and Pep Español. Consistent scaling of thermal fluctuations in smoothed dissipative particle dynamics. *Journal of chemical physics*, 130(3), jan 21 2009.
- [90] Adolfo Vazquez-Quesada, Marco Ellero, and Pep Español. Smoothed particle hydrodynamic model for viscoelastic fluids with thermal fluctuations. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 79(5):056707, 2009.
- [91] Adolfo Vazquez-Quesada, Marco Ellero, and Pep Español. Sph model for viscoelastic fluids with thermal fluctuations. *Proceedings, 4th SPHERIC Workshop*, pages 102–109, 2009.

-
- [92] Adolfo Vazquez-Quesada, Marco Ellero, and Pep Español. Towards a resolution analysis in mesoscopic fluid flows using smoothed dissipative particle dynamics. *Proceedings 4th SPHERIC Workshop*, pages 137–143, 2009.
- [93] TA Waigh. Microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.*, 68(3):685–742, MAR 2005.
- [94] Daphne Weihs, Thomas G. Mason, and Michael A. Teitell. Bio-microrheology: A frontier in microrheology. *Biophys. J.*, 91(11):4296–4305, DEC 2006.
- [95] Claire Wilhelm. Out-of-equilibrium microrheology inside living cells. *Phys. Rev. E.*, 101(2), JUL 11 2008.
- [96] Joshua Wilkie. Numerical methods for stochastic differential equations. *Phys. Rev. E*, 70(1):017701, Jul 2004.
- [97] Soichiro Yamada, Denis Wirtz, and Scot C. Kuo. Mechanics of living cells measured by laser tracking microrheology. *Biophysical Journal*, 78(4):1736 – 1747, 2000.
- [98] S. K. Yeong, P. F. Luckham, and Th. F. Tadros. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(1):285 – 293, 2004.
- [99] Meng Yonggang and Zheng Jie. A rheological model for lithium lubricating grease. *Tribology International*, 31(10):619 – 625, 1998.