

Universidad Nacional de Educación a Distancia

Facultad de Ciencias

Departamento de Física Fundamental



Tesis Doctoral

**MODELOS PARA LA HIDRODINÁMICA  
MESOSCÓPICA DE FLUIDOS  
SIMPLES Y COMPLEJOS**

**María del Mar Serrano Maestro**

Licenciada en Ciencias Físicas por la  
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 2002



Memoria que presenta para optar al grado de  
Doctora en Ciencias Físicas por la  
Universidad Nacional de Educación a Distancia



**MODELOS PARA LA HIDRODINÁMICA**  
**MESOSCÓPICA DE FLUIDOS**  
**SIMPLES Y COMPLEJOS**

**María del Mar Serrano Maestro**

Licenciada en Ciencias Físicas por la  
Universidad Complutense de Madrid  
Especialidad de Física Fundamental

**Director: Pep Español Garrigós**

**Codirector: Ignacio Zúñiga López**

Facultad de Ciencias  
Departamento de Física Fundamental

Madrid, 2002



*A mis padres, mis Maestros de Paciencia, Entrega y Comprensi3n*



*The scientist does not study Nature because it is useful; he studies it because he delights in it, and he delights in it because it is beautiful. If Nature were not beautiful, it would not be worth knowing, and if Nature were not worth knowing, life would not be worth living. Of course, I do not here speak of that beauty which strikes the senses, the beauty of qualities and appearances; not that I undervalue such beauty, far from it, but it has nothing to do with science; I mean that profounder beauty which comes from the harmonious order of the parts and which a pure intelligence can grasp. This it is which gives body, a structure so to speak, to the iridescent appearances which flatter our senses, and without this support the beauty of these fugitive dreams would be only imperfect, because it would be vague and always fleeting.*

*Jules Henri Poincaré, (1854-1912).*





# Agradecimientos

Dado que realizar una tesis doctoral casi siempre implica haber invertido mucho tiempo y que se trata de un trabajo que ha requerido bastante esfuerzo, sé que para mí, este manuscrito será un valioso “recuerdo-objeto” de todo lo que he aprendido y vivido en este período.

Mirando ahora en retrospectiva, se me presentan en la cabeza imágenes que me recuerdan lo difícil que se me hizo encontrar una puerta abierta donde me ofrecieran la posibilidad de desarrollar la ilusión de investigar, la presencia de mis miedos a lo largo del camino, y las veces que he dudado de mis posibilidades. Por eso, no puedo sino expresar mi sincera gratitud a tantísima gente que quiero, que me ha apoyado y que me ha dado esa fuerza que a veces parecía desvanecerse:

A Pep Español le quiero agradecer la dedicación que me ha ofrecido, el seguimiento constante, su paciencia y sobre todo, el enriquecerme de sus ideas y el transmitirme su entusiasmo por la Física. He disfrutado muchísimo de su ilusión por el trabajo y sé que es una enorme suerte trabajar con alguien así. Le siento como un maestro y me siento su alumna. Le agradezco también su calidez y su proximidad en más de un momento difícil, así como el preocuparse por mí no sólo científicamente, cosa que me ha permitido conocerle además desde una perspectiva estrictamente no profesional.

A Ignacio Zúñiga le agradezco la propuesta inicial, junto con Pep, del trabajo de tesis, su disponibilidad y el haber sido el Director de mi beca predoctoral.

Al resto de profesores y personal del departamento de Física Fundamental de la UNED, les estoy enormemente agradecida por el trato y apoyo que he recibido en estos años y por haber favorecido siempre un buen ambiente de trabajo.

Tengo que agradecer a la UNED el haberme concedido una beca predoctoral, al antiguo Ministerio de Educación y Cultura (a través de los proyectos de DGYCIT PB94-0382 y PB97-0077), al Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyecto BFM2001-0290) y al Vicerrectorado de Investigación de la UNED, por financiar parte de mi formación a través de la asistencia a congresos, escuelas de verano y estancias breves en el extranjero. Ade-

más, al departamento de Física Fundamental por ofrecerme un contrato de Ayudante de Escuela.

Debo mencionar a algunos con los que he tenido la suerte de encontrarme *gracias a la ciencia* en este período: A Frank Alexander quien me recibió durante mi estancia en el Center for Computational Science de Boston University. A Gianni de Fabritiis, por trabajar codo con codo los meses de su estancia en nuestro departamento, por aprender juntos sobre Voronoi y “Trotter” y, cómo no, por P. Rubio.

A los amigos de la UNED, “compañeros de trance”: Me siento enormemente afortunada de haber estado, y de estar, rodeada de tanta gente generosa, que me ha ofrecido su cariño y de la que he podido aprender tanto. Os agradeceré siempre el haberme escuchado cuando mi cuerpo tenía *ganas compulsivas de hablar*, el haberme calmado, y el haberme hecho tanta compañía sobre todo en los años más duros. Con muchos he discutido sobre algunos problemas y todos me habéis ayudado en maneras diversas, (Rafa, Juan, Juan Luis, Maite, Sonia, Elka, Miguel, Javier C., Pedro...). Mención especial a Mariano, Javi B., y Yosú, por su ayuda inestimable con los ordenadores, y a mi compañera Marisol, por infundirme su fortaleza y por su comprensión. ...Chicos sois un sol!

A mis amigos de siempre que han *soportado* mis quejas y mis nervios y también han compartido la mayor parte de mis alegrías en estos años de frenético trabajo: A todos, los de Guadalajara (María, Julia, Gema R., Beatriz, M<sup>a</sup> Ángeles, Mila, Gema S., Montse...), a mis compañeras de piso (Arancha y Beatriz), a los de la Facultad (sobre todo a Carlos, por su infinita paciencia y por reírse de mis historias interminables, a Inma, “la roca”, a M<sup>a</sup> José, por el ejemplo de la determinación, a Fausto, Carmen, Quique, Eva, Cristina, Víctor, Raúl, Lidia, Mónica, David... ), y a Tommy.

Finalmente, quiero agradecer a mi *Gran Familia*, (“la niña” y “Tinín”, M<sup>a</sup>Jesús, Nacho, Cova y Nuria) el haberme comprendido, apoyado, escuchado y querido siempre e incondicionalmente, tal como soy. Gracias a eso, he podido concluir este proyecto y llegar hasta aquí.

Madrid, 17 de mayo 2002

Mar

# Índice General

ÍNDICE	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABLAS	XIX
<b>Resumen de la tesis</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Los fluidos complejos . . . . .	1
1.2 La simulación de fluidos complejos . . . . .	4
1.2.1 Nivel microscópico . . . . .	4
1.2.2 Nivel macroscópico . . . . .	5
1.2.3 Nivel “mesoscópico” . . . . .	5
1.3 La Dinámica de Partículas Disipativas . . . . .	9
1.3.1 Detalles del modelo DPD isoterma . . . . .	11
1.3.2 Problemas en la DPD . . . . .	13
1.4 La Hidrodinámica de Partículas Suavizadas . . . . .	14
1.4.1 Detalles del modelo SPH . . . . .	14
1.4.2 Problemas en la SPH . . . . .	16
1.5 Objetivos y desarrollo de esta tesis . . . . .	17
<b>I DPD: descripción mesoscópica de un fluido</b>	<b>21</b>
<b>2 Regímenes dinámicos en la DPD</b>	<b>23</b>
2.1 Introducción . . . . .	23
2.2 La función de autocorrelación de la velocidad . . . . .	25
2.3 La hipótesis hidrodinámica . . . . .	28
2.4 Resultados de simulación . . . . .	33

2.5	Resumen y discusión . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Descripción de grano grueso de un fluido</b>	<b>39</b>
3.1	Introducción . . . . .	39
3.2	La visión de grano grueso de un fluido . . . . .	40
3.3	Resultados de simulación . . . . .	43
3.4	Discusión . . . . .	46
<b>II</b>	<b>GENERIC: DPD, SPH y Voronoi</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>La SPH y la DPD bajo el prisma GENERIC</b>	<b>55</b>
4.1	Introducción . . . . .	55
4.2	El formalismo GENERIC . . . . .	56
4.3	Aplicaciones de GENERIC al modelo SPH . . . . .	60
4.3.1	Las fluctuaciones térmicas en SPH . . . . .	67
4.4	El modelo DPD+e en forma GENERIC . . . . .	70
4.5	Discusión . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Dinámica mesoscópica de partículas de Voronoi</b>	<b>75</b>
5.1	Introducción . . . . .	75
5.2	La construcción de Voronoi . . . . .	77
5.2.1	Propiedades de la función característica suave de Voronoi . . . . .	80
5.3	Método de volúmenes finitos de Voronoi . . . . .	84
5.3.1	Discretización en volúmenes finitos de Voronoi . . . . .	84
5.3.2	Desarrollo del gradiente . . . . .	85
5.3.3	Volúmenes finitos para un fluido no viscoso . . . . .	89
5.3.4	Volúmenes finitos para un fluido viscoso . . . . .	91
5.4	Un modelo GENERIC de partículas fluidas . . . . .	93
5.4.1	Dinámica reversible . . . . .	95
5.4.2	Dinámica irreversible . . . . .	98
5.5	Discusión y conclusiones . . . . .	100
<b>III</b>	<b>Resultados deterministas y estocásticos del modelo de meso-partículas fluidas de Voronoi</b>	<b>103</b>
<b>6</b>	<b>Resultados deterministas del modelo de Voronoi</b>	<b>105</b>
6.1	Detalles de las simulaciones . . . . .	105
6.1.1	Detalles sobre la topología y geometría de Voronoi . . . . .	106
6.1.2	Gas ideal . . . . .	108
6.1.3	Unidades reducidas . . . . .	109
6.1.4	Parámetros utilizados en las simulaciones . . . . .	111

6.2	Resultados deterministas . . . . .	111
6.2.1	Onda transversal . . . . .	113
6.2.2	Onda longitudinal . . . . .	114
6.2.3	Demostración de la hipótesis de equilibrio local . . . . .	118
6.2.4	El decaimiento de las inhomogeneidades de temperatura . . . . .	120
6.2.5	Expansión irreversible . . . . .	121
6.2.6	Condiciones de contorno . . . . .	131
6.3	Discusión y conclusiones . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Fluctuaciones en el modelo mesoscópico de Voronoi</b>	<b>135</b>
7.1	Introducción . . . . .	135
7.2	Distribuciones de equilibrio . . . . .	137
7.2.1	La función de distribución de equilibrio de $M$ -partículas . . . . .	138
7.2.2	La función de distribución de equilibrio de una partícula . . . . .	140
7.2.3	Distribución marginales para una mesopartícula . . . . .	144
7.3	Resultados de simulación . . . . .	145
7.4	Discusión . . . . .	151
	<b>Conclusiones y líneas abiertas</b>	<b>155</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>163</b>
<b>A</b>	<b>Variables en GENERIC: Dependientes vs. independientes</b>	<b>165</b>
<b>B</b>	<b>MODELO 1 vs. MODELO 2</b>	<b>167</b>
B.1	Comparación de los dos modelos . . . . .	168
B.1.1	Comparando la parte reversible . . . . .	168
B.1.2	Comparando la parte irreversible . . . . .	170
B.2	GENERIC de la parte irreversible del MODELO 2 . . . . .	171
	<b>Referencias Básicas</b>	<b>177</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>179</b>
	<b>Summary</b>	<b>187</b>
	<b>Basic References</b>	<b>191</b>



# Índice de Figuras

1.1	Esquema del desarrollo de la tesis. . . . .	19
2.1	Predicción hidrodinámica teórica para la función de correlación de la velocidad ambiente $C(\bar{t})$ en escala logarítmica para un valor del solapamiento $s$ y tres valores diferentes de la fricción $\Omega$ . . . . .	32
2.2	Comparación entre el resultado de simulación de $c(\bar{t})$ y el valor de la predicción Ec.(2.15) utilizando el resultado de simulación para la función de correlación de la velocidad ambiente $C(\bar{t})$ . . . . .	33
2.3	Resultados de simulación de la función de correlación de la velocidad $s^2 C(\bar{t})$ para un valor fijo de $\Omega$ y tres diferentes valores del coeficiente de solapamiento. . . . .	34
2.4	Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad $C(\bar{t})$ para valores fijados de $s$ , $\Omega$ y diferentes tamaños de la caja de simulación $\mu$ . . . . .	35
2.5	Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad $c(\bar{t})$ para un valor fijado de $s$ , $\mu$ y diversos valores de $\Omega$ . . . . .	36
2.6	Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad $c(\bar{t})$ y función de correlación de la velocidad ambiente $C(\bar{t})$ junto con el decaimiento exponencial de la Ec.(2.15). . . . .	37
3.1	Descripción microscópica y mesoscópica en la cadena armónica unidimensional: nivel de partículas y agrupación de varias partículas en cúmulos. . . . .	40
3.2	Función de distribución radial en transición micro-mesoscópica. Entendemos por $m_c$ la masa promedio de los cúmulos. . . . .	44
3.3	Función de distribución radial $g(R)$ para distintos tamaños de cúmulos. . . . .	45
3.4	Función de distribución radial para los potenciales microscópicos WCA y gas ideal y sus correspondientes resultados mesoscópicos para el caso de cúmulos de masa media de 5. . . . .	46
3.5	El potencial de fuerza medio derivado de las funciones de distribución radial de la figura 3.3, de acuerdo con la Ec.(3.2). . . . .	47
3.6	Parámetros de ajuste del potencial de fuerza medio, la barrera energética $V_0$ y el rango $R_0$ , para diferentes tamaños de cúmulos. . . . .	48

5.1	Superior: Diagrama de Voronoi. Central: Triangulación de Delanay. Inferior: Circuncírculos correspondientes al diagrama de Voronoi. . . . .	79
5.2	Líneas de contorno para la función $\chi_i(\mathbf{r})$ correspondientes a la teselación de Voronoi de 15 centros situados aleatoriamente en una caja bidimensional, con condiciones de contorno periódicas. Los centros están marcados con círculos. . . . .	80
5.3	Teselación de Voronoi periódica (líneas discontinuas azules) para 30 centros (en verde). Los vectores $\mathbf{c}_{ij}$ están representados con el color rojo. La caja tiene una longitud $L = 100$ . . . . .	83
5.4	Formación basáltica. . . . .	87
6.1	Configuración de Voronoi relativa a 4 centros $i, j, k, l$ . Se muestran los dos vértices $v_1, v_2$ y las cinco caras implicadas ( $C_{ij}, C_{ik}, C_{il}, C_{jk}, C_{jl}$ ). Entiéndase que sobre las etiquetas $i, j, k, l$ se encuentran situados exactamente dichos centros de Voronoi. . . . .	107
6.2	Recombinación topológica entre 4 celdas de Voronoi. . . . .	108
6.3	Perturbación transversal: campo de densidad y entropía total. . . . .	114
6.4	Perturbación transversal: presiones y temperaturas de un conjunto de partículas. . . . .	115
6.5	Perturbación longitudinal: campo de densidad y entropía total. . . . .	116
6.6	Perturbación longitudinal: presiones y temperaturas de un conjunto de partículas. . . . .	117
6.7	Viscosidad de cizalla cinemática y velocidad del sonido en función de la resolución. . . . .	118
6.8	La entropía total $\tilde{S} = \sum_i \tilde{S}_i$ en función del tiempo para dos valores de los coeficientes de transporte. . . . .	119
6.9	Evolución instantánea del error relativo de la energía total en el tiempo. . . . .	121
6.10	La conservación de la energía en función del paso de tiempo, para los dos modelos: <i>sin</i> el término Gibbs-Duhem y GENERIC. . . . .	122
6.11	Situación de los centros de las celdas de Voronoi para la caja de lado $\tilde{L}=1$ en una configuración típica inicial para la perturbación no lineal del campo de densidad. . . . .	123
6.12	Energía cinética, interna y total del sistema en función del tiempo. . . . .	124
6.13	Evolución temporal de la entropía total del sistema. . . . .	124
6.14	Temperatura y presión medias del sistema en función del tiempo. . . . .	125
6.15	Campo de densidad inicial para distintas $\sigma$ (anchura de la gaussiana con la que se define la función característica suave de Voronoi) y en el primer máximo y mínimo de la energía cinética total. . . . .	126
6.16	Evolución temporal de la energía cinética total del sistema para valores distintos de los coeficientes de transporte. . . . .	127
6.17	Evolución temporal de la energía cinética total del sistema para diferentes condiciones iniciales de temperatura y diferentes densidades medias iniciales. . . . .	128



6.18	Evolución temporal de la energía cinética total para tres resoluciones diferentes del mismo problema. . . . .	128
6.19	Evolución temporal de la energía cinética total para el caso de coeficientes de transporte nulos. La entropía total es constante en este caso. Eventualmente el sistema se hace inestable. . . . .	129
6.20	Instantáneas del campo de densidad para el caso de viscosidad nula. . . . .	130
6.21	Condiciones de contorno diversas: una pared lisa y geometrías para fluidos complejos. . . . .	132
7.1	Función de distribución del volumen de Voronoi dada una distribución aleatoria de puntos. . . . .	141
7.2	Función de distribución de equilibrio de la componente $x$ del momento. . . . .	146
7.3	Registro de la evolución temporal de la temperatura <i>cinética y termodinámica</i> en equilibrio. . . . .	147
7.4	Función de distribución de equilibrio de la masa. . . . .	148
7.5	Función de distribución de equilibrio del volumen. . . . .	148
7.6	Función de distribución de equilibrio de la densidad. . . . .	149
7.7	Distribuciones de equilibrio de la densidad para dos volúmenes medio de las mesopartículas y la misma densidad media en el sistema. . . . .	150
7.8	Evolución temporal de la entropía total de un sistema sometido a ruido térmico. . . . .	151



# Índice de Tablas

6.1	Matriz de vértices . . . . .	107
6.2	Matriz de caras . . . . .	108



# Resumen de la tesis doctoral

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la fundamentación de técnicas de simulación y modelos hidrodinámicos adecuados para la simulación de fluidos complejos a escala mesoscópica.

El estudio de los fluidos complejos ha tenido un gran auge en las últimas décadas, tanto por el amplio rango de sus aplicaciones tecnológicas e industriales como desde el punto de vista fundamental. El comportamiento de los fluidos complejos, tales como coloides, emulsiones, polímeros, mezclas fluidas, surfactantes o fluidos multifásicos, está fuertemente afectado por el acoplamiento entre la microestructura de estos fluidos y el flujo macroscópico hidrodinámico. Debido a que este acoplamiento es no lineal, el problema es inabordable con métodos analíticos y teóricos y es necesario recurrir a simulaciones numéricas.

Desde el punto de vista macroscópico de la dinámica de fluidos tradicional, el problema general de los fluidos complejos es la falta de modelos continuos adecuados. Las descripciones usuales están basadas en leyes de conservación y ecuaciones constitutivas que han tenido gran éxito en el caso de fluidos simples newtonianos. Para fluidos complejos, sin embargo, se desconoce en general su ecuación constitutiva. Además este enfoque no tiene en cuenta el ruido térmico, que es responsable del movimiento browniano de pequeños objetos en suspensión, como pueden ser partículas coloidales o cadenas poliméricas. Despreciar el ruido térmico es en muchos casos físicamente inadecuado, pues implica despreciar los procesos difusivos que afectan a la microestructura del fluido.

En el otro extremo de descripción, podemos estudiar el fluido desde el punto de vista microscópico. En este nivel la dinámica molecular (MD) representa el método más exacto y fundamental, pero tiene el inconveniente de que es computacionalmente demasiado costoso como para poder tratar la hidrodinámica de fluidos complejos. Los procesos relevantes que caracterizan a estos materiales se describen en la escala de su microestructura, generalmente llamada mesoescala. Por lo tanto, la enorme complejidad de estos materiales requiere el uso de técnicas de simulación y algoritmos novedosos que representen al fluido complejo con menos detalle, a un nivel más burdo, pero con la suficiente información acerca de la mesoestructura interna del fluido.

Precisamente en este sentido, en los últimos años ha habido un gran esfuerzo para desarrollar técnicas mesoscópicas que permiten resolver los problemas de las escalas

temporales y espaciales adecuadas para la fenomenología de estos fluidos complejos entre las que destacamos la simulación directa de Monte Carlo (DSMC), los gases de red (LG), la aproximación de redes de Boltzmann (LBE), y la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). Todos estos métodos discretos, en el fondo, se dirigen a resolver la hidrodinámica de un fluido.

De entre todas estas técnicas, la que nos interesa como punto de partida en esta tesis es la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). El modelo fue propuesto en 1991 por Hoogerbrugge y Koelman y originalmente estaba inspirado en los gases de red. Su objetivo era el diseño de un algoritmo que eliminara los efectos indeseables de la red pero que preservara la hidrodinámica. Se trata de un método de simulación de partículas fluidas que permite modelar el comportamiento hidrodinámico con fluctuaciones térmicas. La imagen física de este modelo es que las partículas disipativas representan porciones mesoscópicas del fluido que interactúan de manera hidrodinámica. El modelo ha recibido mucha atención desde el punto de vista teórico. Los métodos de teoría cinética han permitido obtener fórmulas explícitas para los coeficientes de transporte en función de los parámetros del modelo, y se ha aplicado a un rango amplio de situaciones tales como en la simulación del flujo en materiales porosos, suspensiones coloidales, separación microfásica de copolímeros, flujos multicomponentes, y un largo etc. Sin embargo, esta técnica presenta un problema conceptual porque las fuerzas conservativas del modelo no se pueden relacionar de manera directa con el comportamiento termodinámico particular del fluido a estudiar. Además no está claro todavía el rango de escalas físicas temporales y espaciales que describe el modelo.

La Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH) es otro método de simulación basado en partículas, que fue desarrollado a principio de los setenta en el contexto de la Astrofísica. Se trata esencialmente de una discretización lagrangiana de las ecuaciones de Navier-Stokes utilizando una función peso. El procedimiento transforma las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de la hidrodinámica del continuo en ecuaciones diferenciales ordinarias, que pueden ser interpretadas fácilmente como ecuaciones de movimiento de un conjunto de partículas interactuantes con leyes de fuerza prescritas. El problema de esta técnica es que no incorpora de manera natural las fluctuaciones y, por lo tanto, no se puede aplicar al estudio de los fluidos complejos a escala mesoscópica.

Uno de los propósitos de esta tesis doctoral es proporcionar a la Dinámica de Partículas Disipativas un fundamento teórico sólido. Las partículas DPD representan en un sentido vago porciones mesoscópicas del fluido, aunque en la formulación inicial del modelo no se hizo ninguna conexión con el fluido microscópico que representa. Pretendemos clarificar algunos de los problemas conceptuales de la técnica, en concreto, asignar una definición precisa del término mesoescala, comprender el origen de las fuerzas conservativas del modelo, y realizar un estudio sistemático de la región de parámetros más adecuada para las simulaciones de problemas hidrodinámicos de los fluidos complejos.

Otro de los objetivos de este trabajo es la generalización de la SPH para que incluya las fluctuaciones térmicas y así poder aplicarla al ámbito mesoscópico. Además discutiremos la relevancia del concepto de volumen, energía interna y entropía asociado a cada partícula

fluida en ambos modelos.

En esta tesis, además, proponemos un nuevo modelo mesoscópico de partículas fluidas basado en la construcción geométrica de la teselación de Voronoi donde cada celda de Voronoi representa una porción mesoscópica del fluido. La interacción entre partículas fluidas se infiere de la discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes con el método de volúmenes finitos. Este modelo representará una discretización lagrangiana de la hidrodinámica fluctuante y, por tanto, es muy adecuado para aplicaciones a los fluidos complejos. Cuando las partículas fluidas tienen volúmenes grandes, se puede despreciar los términos estocásticos y se recupera la hidrodinámica determinista convencional. Una característica importante de este modelo es su consistencia termodinámica. Además, conserva los invariantes dinámicos y reproduce la distribución de Einstein de equilibrio. Todo esto se ha verificado a través de simulaciones.

En todos los modelos aplicaremos el formalismo GENERIC (ecuación general para el acoplamiento reversible e irreversible de no equilibrio) que asegura la consistencia termodinámica, garantizando la primera y segunda ley de la termodinámica, y proporciona una guía precisa para incluir correctamente las fluctuaciones térmicas.





# Capítulo 1

## Introducción

*En este capítulo introductorio presentamos algunas características de los fluidos complejos, sus diferencias respecto a los fluidos simples, y mencionaremos en qué sentido su estudio supone nuevos retos científicos y conceptuales. Analizaremos las limitaciones de los métodos computacionales utilizados en el estudio de los fluidos complejos bajo los dos puntos de vista tradicionales (el microscópico y macroscópico), y revisaremos las llamadas técnicas “mesoscópicas” de simulación como alternativas efectivas a esos dos enfoques tradicionales. Por último, explicamos la motivación y los objetivos de la tesis y el desarrollo de la memoria que presentamos.*

### 1.1 Los fluidos complejos

Los fluidos complejos son aquellos fluidos cuya descripción hidrodinámica no está dada simplemente por las ecuaciones constitutivas de Newton y Fourier. Existen multitud de ejemplos de fluidos complejos que van desde suspensiones coloidales (como la leche o la sangre) a soluciones poliméricas (pinturas y recubrimientos), polímeros fundidos (plásticos), cristales líquidos (pantallas de dispositivos electrónicos), sistemas anfífilos (detergentes), microemulsiones (medicamentos, productos cosméticos), fluidos multifásicos (bebidas carbónicas), etc. Como vemos, pueden formar parte de muchos procesos biológicos y tienen numerosas aplicaciones farmacéuticas, médicas, industriales y tecnológicas. Por ello es interesante avanzar en el conocimiento de estos materiales.

Para comprender en detalle el comportamiento de los fluidos complejos no basta con conocer sus constituyentes químicos, hay que tener en cuenta escalas intermedias de organización que afectan a sus propiedades reológicas macroscópicas. Pensemos por ejemplo en la mayonesa: Se trata de una emulsión de vinagre, aceite y huevo. Cada uno de sus constituyentes es relativamente fluido, pero el material por sí mismo se comporta casi como un sólido. Este comportamiento no es debido a un cambio químico en el proceso de mezcla, sino a que los ingredientes forman estructuras muy pequeñas llamadas mi-

celas, del tamaño de micras. Ésta es una característica general que define a todos estos fluidos: presentan ciertas microestructuras en su seno. Estas microestructuras tienen una escala de longitud mesoscópica que juega un papel clave en las propiedades generales del sistema y, en particular, en sus propiedades reológicas. De hecho, *el responsable final de los comportamientos, a veces exóticos, de estos fluidos es el acoplamiento entre la microestructura y las variables hidrodinámicas del fluido.*

Por escala mesoscópica designamos un rango comprendido entre lo molecular y lo macroscópico, (del Griego *mesos* medio) aunque esta definición es ciertamente vaga: el tamaño de dichas estructuras puede variar mucho de un sistema a otro. Como ejemplos representativos de estas escalas de longitud, en la figura siguiente se muestran algunos fluidos complejos:

- La **suspensión magnetoreológica**<sup>1</sup> de la imagen consiste en una suspensión coloidal de esferas de poliestireno de 1 micra de diámetro con un núcleo interior de magnetita suspendidas en agua. En la imagen se observan largas cadenas alineadas en la dirección del campo magnético aplicado, que muestran que, aparte de la microestructura propia dada por las partículas, éstas pueden formar mesoestructuras más complicadas.

- El **crystal coloidal**<sup>2</sup> de la figura corresponde a una suspensión de esferas de poliestireno en un líquido simple. Las esferas tienen un diámetro de 0.625 micras y forman estructuras cristalinas organizadas.

- Una **emulsión** es una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles. En la imagen tenemos una formada por agua y aceite. El tamaño promedio de las estructuras oscuras es de 3 micras.

- La **espuma**<sup>3</sup> de la imagen está formada por burbujas de gas separadas por una película de jabón y muestra un patrón muy similar a una red donde los dominios de gas tienen formas muy variadas, desde poliedros a cuasiesferas. El tamaño medio de las burbujas es del orden del milímetro.

- La **sangre humana**<sup>4</sup> es una suspensión coloidal. Los glóbulos rojos tienen un diámetro medio de 7 micras, están inmersos en el plasma, que es un líquido claro, rosado, compuesto por un 90% de agua. Además el plasma transporta a otras células como las plaquetas y los glóbulos blancos.

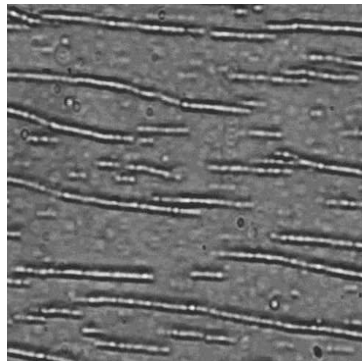
Las escalas de longitud de las microestructuras varían mucho de un fluido complejo a otro. Incluso para un mismo fluido podemos tener varias escalas mesoscópicas como hemos visto en los ejemplos de la suspensión magnetoreológica y del cristal coloidal en los que las partículas coloidales forman agregados más complejos. Además, asociada a cada escala de longitud existe una escala temporal característica. De tal manera que en el ejemplo del crecimiento de un cristal coloidal tenemos por una parte, un tiempo difusivo asociado a las partículas coloidales y, por otra, una escala temporal mucho mayor de

<sup>1</sup>Imagen cedida por Sonia Melle, Laboratorio de Sistemas Complejos del Departamento de Física Fundamental, UNED.

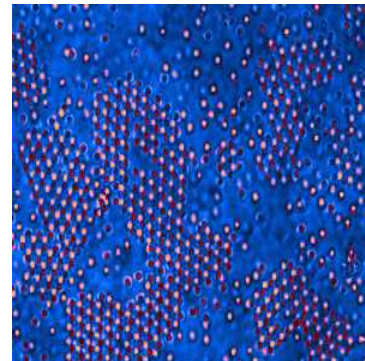
<sup>2</sup>Imagen del grupo de David Grier's de la Universidad de Chicago. <http://griergroup.uchicago.edu/grier/>

<sup>3</sup>Foto Cosmos. Imagen extraída de Stefan Hildebrandt, Mundo Científico 188 Marzo, pp.(56-59), 1998.

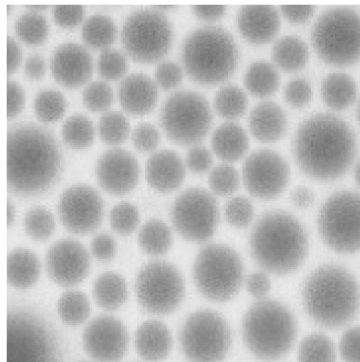
<sup>4</sup>Imagen perteneciente a la base de datos del Health Sciences Center de la Universidad de Utah. Ver <http://medstat.med.utah.edu/WebPath/HEMEHTML/>



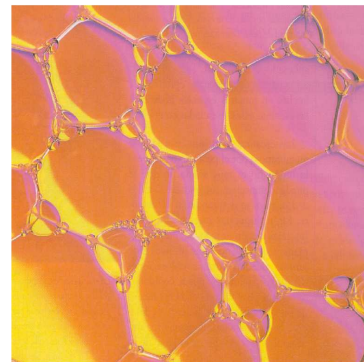
(a) Fluido Magnetoreológico



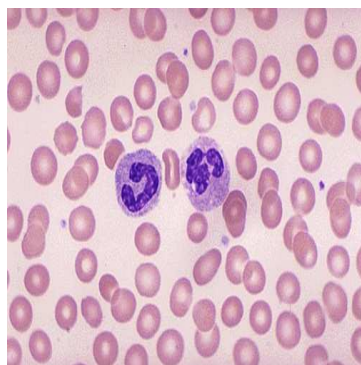
(b) Cristal coloidal



(c) Emulsión



(d) Espuma



(e) Sangre

reordenación de los microcristales para formar cristales mayores. El tratamiento de esta coexistencia de escalas tanto temporales como espaciales es uno de los grandes retos que plantea el estudio de los fluidos complejos.

En general, el acoplamiento no lineal de la mesoestructura y las variables hidrodinámicas del fluido hace que un tratamiento analítico sea, en la mayor parte de los casos, imposible. Por eso, para obtener una comprensión de la dinámica de estos sistemas es necesario recurrir simulaciones numéricas. Sin embargo, la presencia de escalas espacio-temporales tan distintas requiere la introducción de nuevas técnicas de simulación y nuevos modelos.

Finalmente, otro aspecto relevante de la dinámica de estos sistemas es la presencia de fluctuaciones térmicas. Estas fluctuaciones son importantes para mesoestructuras cuyo tamaño es típicamente inferior a una micra y son las responsables últimas de los procesos difusivos que aparecen en estos sistemas. Cualquier técnica de simulación dirigida a resolver estas escalas mesoscópicas debe describir estas fluctuaciones térmicas correctamente.

## 1.2 La simulación de fluidos complejos

La simulación por ordenador del comportamiento de fluidos y sólidos se ha realizado tradicionalmente desde dos puntos de vista complementarios pero contrapuestos. Por una parte, en el nivel microscópico, se resuelven numéricamente las ecuaciones de Newton que gobiernan la dinámica de todas las moléculas del fluido o sólido. Por otra, en el nivel macroscópico las simulaciones se basan en la solución numérica de las ecuaciones de la hidrodinámica o la elasticidad. Vamos a revisar estos dos enfoques en el contexto de la simulación de fluidos complejos.

### 1.2.1 Nivel microscópico

A un nivel microscópico el fluido está descrito por las posiciones y velocidades de las moléculas o átomos que lo constituyen. La interacción de estas partículas se modela a través de potenciales efectivos (como por ejemplo el potencial de Lennard-Jones). Existen dos técnicas básicas para la simulación del sistema desde el punto de vista microscópico: el método de Monte Carlo y la Dinámica Molecular.

El **método de Monte Carlo** (MC, (Metropolis *et al.*, 1953)) consiste en la producción de un camino aleatorio a través del espacio de fases, lo que permite muestrear la colectividad de equilibrio del sistema. El método es muy eficiente pero sólo permite estudiar propiedades de equilibrio o estáticas.

La **Dinámica Molecular**, (Molecular Dynamics, MD) (Alder y Wainwright, 1957) consiste en la resolución numérica de las ecuaciones de Newton y permite estudiar no sólo las propiedades de equilibrio sino también las propiedades dinámicas y de transporte.

En principio, uno podría pensar en utilizar la Dinámica Molecular para simular un fluido complejo. A pesar de que la potencia de los superordenadores actuales es impre-

sionante (se pueden simular decenas de millones de átomos simultáneamente (Zhou *et al.*, 1997)), en la mayoría de los casos de fluidos complejos las escalas temporales de interés son inalcanzables. Hay que decir que, para evitar inestabilidades en la simulación, el paso de tiempo de Dinámica Molecular debe ser típicamente unas 50 veces menor que el menor de los tiempos característicos moleculares (tiempos de vibración o de colisión entre partículas), lo que da lugar a pasos de tiempo del orden del femtosegundo. Pero dado que los tiempos hidrodinámicos de interés en un fluido complejo pueden ser del orden de los milisegundos o mayores, el número de pasos de integración necesario para llegar a esta escala ( $\approx 10^{12}$ ) está fuera del rango aceptable para una simulación en una estación de trabajo típica.

### 1.2.2 Nivel macroscópico

Desde un punto de vista macroscópico, la simulación de fluidos se hace discretizando las ecuaciones de conservación de la masa, momento y energía que gobiernan los campos hidrodinámicos. Es lo que se conoce con el nombre de Dinámica de Fluidos Computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD). Estas ecuaciones de balance no son suficientes para caracterizar la dinámica y es necesario suministrar las ecuaciones constitutivas.

El caso más conocido en CFD es la solución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes. La resolución numérica de las ecuaciones hidrodinámicas para fluidos simples (newtonianos) tiene una larga historia y se han utilizado una gran variedad de técnicas para la discretización espacial de dichas ecuaciones. Entre ellas se encuentran el método de diferencias finitas, elementos finitos, volúmenes finitos, y los métodos espectrales, por citar algunos (una introducción muy recomendable a dichos métodos se da en Fletcher (1997)). Casi todos estos métodos están basados en una descripción euleriana del fluido, donde las propiedades del fluido se evalúan en puntos fijos en el espacio. Sin embargo, también existen técnicas lagrangianas que representan el fluido a través de partículas que se mueven con el flujo. Destacamos entre ellas, por la importancia que tiene en esta tesis, la técnica conocida como **Hidrodinámica de Partículas Suavizadas**. En la sección 1.4 se ofrece una introducción detallada a esta técnica.

Para el caso de los fluidos complejos, este enfoque macroscópico está ciertamente limitado por el desconocimiento que se tiene de las ecuaciones constitutivas del fluido particular en cuestión. Aunque existen distintos modelos (de complejidad variable) para dichas ecuaciones constitutivas, su validez sólo puede asegurarse comparando los resultados de simulación con experimentos, cuando esto es posible. Además, la gran mayoría de las técnicas utilizadas en fluidodinámica computacional desprecian la presencia del ruido térmico y sabemos que las fluctuaciones térmicas pueden jugar un papel crucial en la dinámica difusiva que ocurre a escalas mesoscópicas.

### 1.2.3 Nivel “mesoscópico”

En los últimos años ha aparecido una gran variedad de técnicas de simulación de fluidos que no están basadas directamente en la discretización de las ecuaciones de la hidrodinámica.

námica ni se corresponden con el nivel microscópico de la Dinámica Molecular. Estas técnicas se han venido englobando bajo el nombre de técnicas mesoscópicas de simulación. En términos generales estas técnicas discretas involucran colisiones de “partículas” que conservan la masa, el momento y, en algunos casos, la energía y, consecuentemente, dan lugar a un comportamiento hidrodinámico macroscópico. Aunque estos métodos no aseguran que se esté modelando correctamente la física en la escala del tiempo de colisión, son capaces de capturar las propiedades hidrodinámicas con más eficiencia que la Dinámica Molecular. Estos métodos a los que nos referimos son: *Lattice Gas Automata*, *Direct Simulation Monte Carlo*, *Lattice Boltzmann Equation* y *Dissipative Particle Dynamics*. Explicaremos a continuación las ideas básicas de cada una de ellas, así como algunas de sus aplicaciones en problemas de simulación hidrodinámica de fluidos complejos. Por la relevancia en esta tesis del método *Dissipative Particle Dynamics*, le dedicamos una sección aparte 1.3.

### El Autómata de Gas Reticular

El método llamado Autómata de Gas Reticular o de Red (*Lattice gas automata*, LGA) fue inicialmente propuesto como una estrategia alternativa a la dinámica de fluidos computacional (Frisch *et al.*, 1986; Wolfram, 1986; Frisch *et al.*, 1987). Los gases reticulares pertenecen a una clase de autómatas celulares que se utilizan para simular sistemas fluidos. Un autómata celular consiste en una red regular cuyos nodos, los puntos de intersección de la red, pueden tener un conjunto finito de estados. El autómata evoluciona en pasos de tiempo discretos. El estado de cada nodo en cada instante está determinado por su propio estado y el estado del conjunto de los nodos vecinos en el paso de tiempo anterior.

Esencialmente el Autómata de Gas Reticular es una caricatura de la Dinámica Molecular porque se trata de “partículas” definidas exclusivamente con posiciones y velocidades, que se mueven libremente, en pasos discretos de tiempo, por una red regular. Esta técnica representa una enorme ventaja computacional, al tratarse de un sistema discreto, con partículas que interactúan con potenciales tipo “esfera dura”. Se pueden llevar a cabo simulaciones con muchas más partículas que con el modelo más realista de la MD en el que se tiene que tener en cuenta, de manera continua, las posiciones, velocidades y potenciales de interacción. Las leyes de conservación se incorporan con reglas de actualización de las variables en cada paso de tiempo discreto.

El primer método LGA capaz de reproducir las ecuaciones dinámicas de Navier-Stokes se diseñó en un espacio bidimensional en el que se define una red hexagonal y donde cada centro de la malla o nodo está conectado a sus puntos más próximos a lo largo de 6 direcciones. Todas las partículas tienen masa unidad y su velocidad parte del nodo y está dirigida hacia alguna celda adyacente. La evolución dinámica de las partículas se realiza en dos etapas para cada paso de tiempo:

- Una etapa de propagación en la que cada partícula viaja por la red, desde un nodo hacia otro dependiendo de su velocidad y dirección.
- Una segunda etapa de colisión en la que todas las partículas de un mismo nodo interactúan manteniendo las variables conservadas: el momento, la masa, y la energía en

los modelos con energía incluida (Ernst y Das, 1992; Grosfils *et al.*, 1993).

El punto fuerte de los LGA es que se puede obtener el comportamiento hidrodinámico (por ejemplo, un vórtice) con un número de pasos de tiempo varios órdenes de magnitud menor que los necesarios con Dinámica Molecular para describir el mismo fenómeno. Este ahorro de tiempo hace que, comparativamente con la MD, se puedan realizar simulaciones de fenómenos de mayor escala temporal. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes que limitan su aplicabilidad, tales como la falta de invariancia galileana, la gran complejidad y la necesidad de grandes matrices de colisión sobre todo en los modelos tridimensionales, y la pobre relación señal/ruido de los resultados (generalmente se realizan promedios sobre varias celdas).

Aunque inicialmente los modelos de gases reticulares se usaron para el caso de fluidos simples, en la simulación de diversos flujos (tales como el flujo de Poiseuille en una tubería (d'Humières y Lallemand, 1986) o la inestabilidad de Kelvin-Helmholtz (Clavin *et al.*, 1988)), la primera aplicación de LGA a fluidos inmiscibles se publicó tan sólo un año después de los artículos sobre la hidrodinámica de LGA (Rothman y Keller, 1988). Desde entonces, el método se ha aplicado a coexistencia de fases (Appert y Zaleski, 1990), flujos en medio porosos (Chen *et al.*, 1991), microemulsiones (Boghosian *et al.*, 1996) y magnetohidrodinámica (Chen y Matthaeus, 1987), entre otras.

### La Simulación Directa de Monte Carlo

El método conocido como Simulación Directa de Monte Carlo (*Direct Simulation Monte Carlo*, DSMC) es un método estocástico basado en partículas, que fue desarrollado en los años 60 (Bird, 1976, 1994). Originalmente fue formulado para describir la dinámica de un gas poco denso. Se puede entender este modelo bien como una versión simplificada de la Dinámica Molecular, siendo varios órdenes de magnitud más rápido que ella o bien como un método de Monte Carlo para resolver la ecuación no lineal de Boltzmann dependiente del tiempo.

El mecanismo consiste en colocar inicialmente las partículas en posiciones aleatorias  $\mathbf{r}_i$ , en un determinado dominio, con velocidades  $\mathbf{v}_i$  elegidas de la distribución maxwelliana de velocidades. La evolución temporal de dichas partículas se integra en cada paso de tiempo de duración  $\Delta t$  (generalmente una fracción del recorrido libre medio) en dos fases:

- Fase de advección: Las partículas se mueven como si no interaccionaran, actualizándose las posiciones de acuerdo con  $\mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i \Delta t$ . Además, se implementan adecuadamente los distintos tipos de contornos (por ejemplo, paredes especulares, periódicas, o térmicas) sobre las partículas que lleguen a las paredes.

- Fase de colisión: El espacio total se discretiza en celdas de colisión y se selecciona aleatoriamente en cada paso de tiempo un conjunto representativo de partículas para la colisión. En vez de calcular exactamente las colisiones, el método las genera de manera que la distribución de velocidades emergentes de las colisiones sea compatible con la teoría cinética de un gas diluido. Se suele usar un esquema de aceptación o rechazo para seleccionar los pares de partículas cercanas que colisionarán. Imponiendo la conservación



del momento lineal y la energía, se calculan las velocidades de las partículas involucradas después del choque. Como el método es inherentemente estocástico, la mayor parte de las propiedades físicas de interés se calculan como promedios sobre las celdas de colisión. Se trata, por tanto, de valores instantáneos de los campos hidrodinámicos que fluctúan en el tiempo.

La DSMC fue desarrollada inicialmente por ingenieros aeroespaciales para simular flujos de gases enrarecidos. En la década de los ochenta se utilizó en una gran variedad de aplicaciones físicas y químicas que requerían una formulación cinética (por ejemplo, fluctuaciones de no equilibrio, flujos a escalas del orden del nanómetro, deposición química de vapores (Behrendt y Warnatz, 1997)). Se ha utilizado también para el estudio de problemas de plasmas, (fluidos diluidos cargados). Recientemente, Malevanets y Kapral (1999) han propuesto una variante del método DSMC que constituye una forma eficiente para estudiar la dinámica de los sistemas multicomponentes tales como suspensiones coloidales.

### El Gas Reticular de Boltzmann

Otro de los métodos de simulación hidrodinámica es el de redes basadas en la ecuación de Boltzmann (*Lattice-Boltzmann Equation*, LBE). Estos modelos están muy relacionados con los LGA y, en realidad, se desarrollaron para evitar los inconvenientes de los métodos LGA (la falta de invariancia galileana, de isotropía y la pobre relación señal-ruido). A finales de los años 80, Higuera y Jiménez (1989) derivaron la ecuación de Boltzmann para la función de distribución de una partícula del LGA y entonces se extrajo la conclusión de que podría ser como un método de simulación viable.

Tal y como el nombre sugiere, el LBE puede entenderse como una forma simplificada (en diferencias finitas) de la ecuación continua de Boltzmann que nos da la evolución temporal de la función de distribución de una partícula (He y Luo, 1997). Precisamente esta función es un parámetro estadístico del cual se puede extraer las propiedades macroscópicas del fluido, tales como la conservación de los momentos hidrodinámicos (masa, momento y energía). El modelo calcula la evolución de la función de distribución de una partícula  $f_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t)$ , (donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{v}_i$  son la posición y velocidad de esa partícula) en una red regular. Para disponer de una ecuación cerrada, son necesarias ciertas aproximaciones<sup>5</sup> para los operadores de colisión involucrados en la ecuación de Boltzmann (Qian *et al.*, 1992). El estado del sistema se actualiza de la misma forma que para el LGA, excepto que ahora, en vez de considerar partículas individuales que viajan por la red, es la función de distribución la que evoluciona.

La mayoría de los investigadores, cuyo interés inicial en los autómatas de gases reticulares estaba motivado por las aplicaciones a la dinámica computacional de fluidos viscosos, prefieren ahora los métodos LBE. La razón de este cambio estriba en que los resultados obtenidos con LBE tienen una relación señal ruido mucho mayor que la de los

<sup>5</sup>Generalmente se realiza un desarrollo en serie hasta primer orden del operador de colisión entorno a la función de distribución de equilibrio. En la aproximación Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) se fuerza a las distribuciones de las partículas hacia su equilibrio local en un único paso de relajación.



LGA, como corresponde al hecho de ser una técnica más macroscópica (en el sentido de que la información en LBE es el número de partículas con cierta velocidad en cada nodo en lugar de qué partículas están llegando con dicha velocidad al nodo). Las cantidades conservadas se calculan directamente sin realizar promedios, ya que la evolución está escrita en términos de la distribución de probabilidad. Esta característica es la que acelera enormemente el tiempo de cálculo, en varios órdenes de magnitud comparado con los métodos LGA. Otra de las ventajas es que soluciona el problema de la invariancia galileana de los LGA y simplifica considerablemente los algoritmos numéricos en tres dimensiones. Sin embargo, la técnica esta sujeta al inconveniente de la red, lo que implica que el tratamiento de las condiciones de contorno puede llegar a ser realmente complicado. Además introduce inestabilidades numéricas debido a errores de redondeo y al desarrollo en serie de la distribución de equilibrio.

La técnica se ha aplicado en computación cuántica y en procesos reactivos. Se ha utilizado también para el estudio de propiedades reológicas de fluidos magnéticos (Hirabayashi *et al.*, 2001), simulación de dinámica de coloides cargados (Horbach y Frenkel, 2001), para hidrodinámica de cristales líquidos (Denniston *et al.*, 2001), para fluidos anfífilos interactuantes (Nekovee *et al.*, 2000), propiedades críticas y separación de fases en mezclas fluidas (Martys y Douglas, 2001), suspensiones coloidales (Ladd, 1993, 1994a,b), fluidos viscoelásticos (Giraud *et al.*, 1998; Aharonov y Rothman, 1993) sedimentación de partículas esféricas y no esféricas en canales (Qi, 1999), etc.

### 1.3 La Dinámica de Partículas Disipativas

Los primeros artículos sobre el método conocido como Dinámica de Partículas Disipativas, *Dissipative Particle Dynamics* (DPD), aparecen a principios de los años noventa (Hoogerbrugge y Koelman, 1992). El método fue desarrollado de manera intuitiva para el estudio de fluidos complejos y fenómenos hidrodinámicos relacionados. En realidad el algoritmo original presenta claras influencias de los métodos de LGA. Sus creadores estaban interesados en preservar la ganancia que supone poder mantener un paso de tiempo comparable al tiempo del recorrido libre medio, pero además querían incorporar una distribución de velocidades continua e isotrópica. Así se podrían evitar los inconvenientes del LGA y LBE, los llamados “artefactos de red” (como la falta de invariancia galileana debido al hecho de que la red por sí misma constituye un sistema de referencia preferencial).

Por eso, en los artículos originales (Hoogerbrugge y Koelman, 1992; Koelman y Hoogerbrugge, 1993) se describe la dinámica del modelo bajo el mismo espíritu de los gases reticulares, de tal manera que el estado del sistema se actualizaba en pasos de tiempo discretos  $\Delta t$ , y se diferenciaban dos fases: una colisión instantánea y una propagación de duración  $\Delta t$ . En la fase de colisión cada partícula interacciona con todas las vecinas que se encuentran dentro de la esfera de acción de un cierto radio finito  $r_c$ . Las fuerzas son de tres tipos: conservativas, disipativas y aleatorias. En la fase de propagación las posiciones cambian por una propagación libre. En realidad, la dinámica descrita por esas dos

fases satisface todos los requisitos para ser un modelo dinámico de fluido: la masa y el momento total se conservan, y las ecuaciones son isótropas e invariantes galileanas, de tal manera que el sistema, a escala macroscópica, obedece las ecuaciones de Navier-Stokes. El término estocástico y el disipativo conjuntamente tienen el efecto de un termostato: si el sistema se calienta demasiado, la disipación provocará un enfriamiento del sistema y viceversa.

El desarrollo y fundamentación del método (Español y Warren, 1995; Español, 1995) ha conducido a un algoritmo estocástico, que es en esencia bastante similar a la Dinámica Molecular, en el sentido de partículas que interactúan con ciertas fuerzas (en este caso conservativas, disipativas y estocásticas) pero que avanzan con pasos de tiempos mucho mayores que la MD. Como ocurre con el LGA, se ha utilizado para *acelerar* las simulaciones de fluidos complejos en comparación con la MD (Boek *et al.*, 1997).

Las “partículas DPD” son consideradas como grupos de moléculas o átomos del fluido o, dicho de otro modo, como cúmulos mesoscópicos. De alguna manera poco precisa el modelo DPD corresponde a un nivel de descripción mesoscópico del fluido. Los efectos de los grados de libertad *rápidos* que se ignoran en esta descripción de nivel superior del fluido, también llamada de grano grueso *coarse-grained*, están caracterizados por una cierta disipación y un ruido, de manera que sean consistentes con el teorema de fluctuación-disipación. Por lo tanto, se acopla la dinámica de las “partículas” a un baño de calor. La diferencia con respecto a otros baños térmicos como el de la Dinámica Browniana<sup>6</sup> es que en este caso el momento se conserva.

Desde que se formuló, el modelo DPD ha recibido una gran atención. Desde un punto de vista teórico, el estudio de la ecuación de Fokker-Planck correspondiente al modelo discreto original tiene como solución de equilibrio estacionaria la distribución de Gibbs si se satisface una relación del tipo fluctuación-disipación que relaciona la temperatura del sistema con la amplitud del ruido. Además, para garantizar la distribución de Gibbs de equilibrio, son necesarias ciertas modificaciones en el algoritmo original (Español y Warren, 1995; Español, 1995). El comportamiento hidrodinámico ha sido analizado (Español y Warren, 1995; Español, 1995, 1998a) y los métodos de la teoría cinética han aportado fórmulas explícitas de los coeficientes de transporte en términos de los parámetros del modelo (Marsh *et al.*, 1997a,b; Ripoll *et al.*, 2001). También se ha presentado una generalización de la DPD que conserva la energía (Bonet y Mackie, 1997; Español, 1997a; Ripoll *et al.*, 1998), ya que el modelo original sólo era aplicable a situaciones isotermas y no permitía estudiar procesos con transporte de calor. Se ha denominado a este modelo como **DPD+e** en contraposición a **DPD-e** que corresponde modelo original isoterma (Ripoll, 2002).

Desde el punto de vista de las aplicaciones, el método se ha mostrado muy versátil y ha demostrado ser muy útil en la simulación de flujos a través de materiales porosos (Koelman y Hoogerbrugge, 1993), suspensiones coloidales (Koelman y Hoogerbrugge, 1993; Boek *et al.*, 1997), su reología (Koelman y Hoogerbrugge, 1993; Boek *et al.*, 1997)

<sup>6</sup>En la Dinámica Browniana (*Brownian Dynamics*, BD) el momento no es una cantidad conservada localmente, lo que significa que el comportamiento es difusivo y no hidrodinámico.

y el ordenamiento en dichas suspensiones (Dzwinel y Yuen, 2000), suspensiones poliméricas (Schlijper *et al.*, 1995), separación microfásica de copolímeros (Groot y Warren, 1997; Groot y Madden, 1998; Groot *et al.*, 1999), flujos multicomponentes (Coveney y Novik, 1996; Jury *et al.*, 1999; Novik y Coveney, 2000) y en la evolución de películas fluidas (Dzwinel y Yuen, 1999).

### 1.3.1 Detalles del modelo DPD isoterma

Se presenta en esta sección un resumen de la formulación inicial del modelo DPD, o DPD-e, que contiene disipación y conserva el momento total pero que no tiene incorporada la conservación de la energía.

El modelo consiste en un conjunto de  $N$  partículas que se mueven en un dominio continuo de volumen total  $\mathcal{V}_0$ . El estado del sistema está dado por la posición  $\mathbf{R}_i(t)$  y la velocidad  $\mathbf{v}_i(t)$  de cada partícula (que son variables continuas).

Con una notación diferente a la de los trabajos originales y en versión continua, la evolución temporal de las variables que describen el estado de las partículas DPD se puede escribir como

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} &= \mathbf{v}_i(t), \\ m\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i(t)\end{aligned}\quad (1.1)$$

donde hemos tomado la masa de todas las partículas, igual a  $m$ .

La fuerza que actúa sobre las partículas presenta tres contribuciones:

$$\mathbf{F}_i(t) = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R). \quad (1.2)$$

El primer sumando corresponde a la fuerza conservativa y deriva de un potencial ejercido por la partícula  $j$  sobre la partícula  $i$ , usualmente es una repulsión suave que actúa a lo largo de la línea que une a los centros de las partículas y tiene alcance finito  $r_c$ . Una elección habitual en la literatura es

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - R_{ij})\mathbf{e}_{ij} & R_{ij} < r_c \\ 0 & R_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (1.3)$$

donde  $a_{ij}$  es la repulsión máxima entre partículas,  $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/R_{ij}$  es el vector unitario en la línea que une las partículas  $i, j$ , con  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  y la distancia entre partículas definida como  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ .

El segundo y tercer sumando en (1.3) corresponden respectivamente a la fuerza disipativa y aleatoria (o estocástica). La interacción entre partículas se postula partiendo de principios de simplicidad y simetría que garantizan el comportamiento hidrodinámico correcto. Se presupone que las fuerzas son aditivas a pares. La invarianza galileana restringe la posible dependencia de las fuerzas disipativas y aleatorias a combinaciones del

tipo  $\mathbf{R}_{ij}$  y  $\mathbf{v}_{ij}$ . Por  $\mathbf{v}_{ij}$  entendemos la velocidad relativa  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ . En particular se elige

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{ij}^D &= -\gamma\omega^D(R_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\mathbf{e}_{ij}, \\ \mathbf{F}_{ij}^R &= \sigma\omega^R(R_{ij})\mathbf{e}_{ij}\zeta_{ij}\end{aligned}\quad (1.4)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción,  $\sigma$  es la amplitud del ruido,  $\omega^D(R_{ij})$  y  $\omega^R(R_{ij})$  son funciones peso, en principio distintas, de alcance finito  $r_c$  (en principio igual para ambas funciones) y  $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$  es un ruido blanco gaussiano que tiene las siguientes propiedades

$$\begin{aligned}\langle \zeta_{ij}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \zeta_{ij}(t)\zeta_{i'j'}(t') \rangle &= (\delta_{ii'}\delta_{jj'} + \delta_{ij'}\delta_{ji'})\delta(t-t').\end{aligned}\quad (1.5)$$

La simetría  $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$  asegura la conservación del momento total. Obsérvese que hay un número aleatorio independiente para cada par de partículas. Todas estas fuerzas satisfacen la tercera ley de Newton y, por tanto, el sistema conserva el momento localmente, lo cual implica que el sistema presenta comportamiento hidrodinámico a vectores de onda grandes y a frecuencias pequeñas (Español, 1995).

Sustituyendo en (1.1) la forma de las fuerzas dada en las Ecs.(1.4) obtenemos un conjunto de ecuaciones de Langevin, que en forma matemáticamente bien definida son ecuaciones diferenciales estocásticas (*Stochastic Differential Equations*, SDE)

$$\begin{aligned}d\mathbf{R}_i &= \mathbf{v}_i dt, \\ m d\mathbf{v}_i &= \left[ \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C(\mathbf{R}_{ij}) - \gamma m \sum_{j \neq i} \omega^D(R_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\mathbf{e}_{ij} \right] dt \\ &+ \sigma \sum_{j \neq i} \omega^R(R_{ij})\mathbf{e}_{ij} dW_{ij}\end{aligned}\quad (1.6)$$

donde  $dW_{ij} = dW_{ji}$  son los incrementos independientes del proceso de Wiener. Entendemos este sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas en interpretación de Itô y, por tanto, los incrementos del proceso de Wiener satisfacen la regla de cálculo mnemotécnica

$$dW_{ij}dW_{i'j'} = (\delta_{ii'}\delta_{jj'} + \delta_{ij'}\delta_{ji'})dt, \quad (1.7)$$

o sea,  $dW_{ij}$  es un infinitesimal de orden temporal 1/2 (Gardiner, 1983).

Español y Warren (Español y Warren, 1995) derivaron estas ecuaciones diferenciales estocásticas que corresponden al algoritmo original de la DPD, así como la ecuación de Fokker-Planck (*Fokker-Planck Equation*, FPE) equivalente. Mostraron que se garantiza la distribución de Gibbs como solución de equilibrio de la FPE, cuando se modifica el algoritmo para que se satisfaga

$$[\omega^R(R_{ij})]^2 = \omega^D(R_{ij}), \quad (1.8)$$

y cuando la amplitud del ruido  $\sigma$  queda fijada por la condición de balance detallado

$$\sigma^2 = (2k_B T \gamma m), \quad (1.9)$$

siendo  $T$  la temperatura del estado de equilibrio hacia el cual el sistema relaja (si las condiciones de contorno se lo permiten) y  $k_B$  la constante de Boltzmann. La condición de balance detallado es la que iguala las tasas de las transiciones de probabilidad en equilibrio de un evento  $1 \rightarrow 2$  y su contrario  $2 \rightarrow 1$  en un sistema dinámico. Se trata de una condición suficiente (pero no necesaria) para garantizar que el sistema tiene un estado de equilibrio (de Gibbs) (Gardiner, 1983; Risken, 1984). De esta forma vemos que se puede relacionar la temperatura del sistema con la amplitud del ruido a través de un teorema de fluctuación-disipación. En la formulación original de la DPD las funciones peso satisfacen  $\omega^D(R) = \omega^R(R)$ , lo que da lugar a problemas en la distribución de equilibrio.

### 1.3.2 Problemas en la DPD

Las partículas DPD se pueden interpretar de forma un poco vaga como porciones mesoscópicas del fluido, o cúmulos de moléculas que se mueven de manera coherente e hidrodinámica. La interacción entre dichas partículas se postula partiendo de principios de simplicidad y simetría que garantizan el comportamiento hidrodinámico correcto. Sin embargo, la DPD presenta los siguientes problemas conceptuales:

- En el modelo original se desconoce con precisión el rango de escalas espacio temporales que describen estas *partículas fluidas*, incluso aunque la presencia del ruido térmico nos asegure que estamos dentro del área indefinida o ambigua de la mesoescala.

- El comportamiento termodinámico del modelo queda definido por la interacción conservativa entre partículas. Se considera que las fuerzas conservativas son fuerzas blandas, en claro contraste con las fuerzas singulares del tipo Lennard-Jones que se usan habitualmente en la Dinámica Molecular. Esta contribución conservativa de la fuerza fija el comportamiento termodinámico global del sistema y la ecuación de estado. Por ejemplo, la presión que se obtiene como resultado de la simulación presenta una dependencia cuadrática con la densidad. Por tanto, a priori, no se pueden simular con esta técnica fluidos con otras ecuaciones de estado. Por el momento, no hay ningún procedimiento bien definido para relacionar la forma y amplitud de las fuerzas conservativas con el comportamiento termodinámico específico del sistema fisicoquímico que queremos modelar (aunque se han llevado a cabo algunos intentos en esa dirección (Groot y Warren, 1997; Groot y Madden, 1998; Groot *et al.*, 1999)).

- Sabemos que el comportamiento resultante del fluido newtoniano simulado con DPD a grandes escalas de espacio y tiempo es hidrodinámico, pero la viscosidad del fluido y otros coeficientes de transporte no se pueden relacionar de manera directa con los parámetros del modelo. Incluso en el caso de la DPD en ausencia de fuerzas conservativas, en donde se han podido relacionarlos con métodos de teoría cinética (Marsh *et al.*, 1997a,b; Ripoll *et al.*, 2001), los resultados de la simulación para los coeficientes de transporte presentan desviaciones de esas predicciones teóricas

- Tampoco se conoce el rango de parámetros del modelo DPD más adecuado para las distintas aplicaciones a problemas hidrodinámicos concretos.

## 1.4 La Hidrodinámica de Partículas Suavizadas

La Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (*Smoothed Particle Hydrodynamics*, SPH) surgió en el contexto de simulaciones en Astrofísica a principios de los 70 (Lucy, 1977; Monaghan, 1992). Pese a sus 30 años de existencia, no ha sido enteramente aceptada por la comunidad de física computacional a pesar de que los astrofísicos se refieren a ella como una técnica “avanzada y sofisticada”<sup>7</sup>. Se trata básicamente de una discretización lagrangiana de las ecuaciones de Navier-Stokes con ayuda de una función peso. El procedimiento transforma las ecuaciones en derivadas parciales en ecuaciones diferenciales ordinarias que se pueden interpretar como ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas que interactúan con leyes de fuerza prescritas. Es decir, la técnica permite resolver ecuaciones diferenciales parciales con códigos de Dinámica Molecular. (En realidad el método es aplicable a otras ecuaciones en derivadas parciales, no necesariamente hidrodinámicas).

Se ha aplicado a una cantidad enorme de problemas en Astrofísica: estrellas binarias, colisiones de estrellas, colisión y fragmentación de nubes, movimiento cerca de agujeros negros, supernovas, magnetohidrodinámica, formación planetaria, problemas cosmológicos y formación de galaxias<sup>8</sup>. Recientemente se ha aplicado al estudio de flujos térmicos en geometrías simples (Kum *et al.*, 1995) y a flujos viscosos (Takeda *et al.*, 1994; Posch *et al.*, 1995).

### 1.4.1 Detalles del modelo SPH

La SPH es una técnica de simulación lagrangiana libre de malla en la que el fluido está representado por pseudo-partículas que interactúan entre ellas, moviéndose con el flujo y transportando en su movimiento toda la información computacional relacionada con el fluido. Las propiedades del fluido se interpolan entre las partículas. El método está basado en dos conceptos matemáticos que presentamos rápidamente en esta subsección: el interpolante integral y la aproximación de la suma de Monte-Carlo.

El interpolante integral (un filtrado de convolución estándar) de cualquier función  $f(\mathbf{r})$  se define como la siguiente integral extendida a todo el espacio

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle = \int_{\Omega} f(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}'. \quad (1.10)$$

La función *kernel* o núcleo,  $W(\mathbf{r}, h)$ , debe ser una función bastante picada entorno a cero, para que se aproxime a una función delta de Dirac a medida que  $h \rightarrow 0$ , donde la longitud

<sup>7</sup>Curso sobre SPH de John Hultman, Uppsala Astronomical Observatory, University of Uppsala <http://www.astro.uu.se/pohlman/SPH/SPH-course.html>.

<sup>8</sup>Para las referencias específicas de estas aplicaciones acudir a (Monaghan, 1992) y (Megllicki, 1994).

de suavizado  $h$  representa la anchura efectiva del *kernel* y es equivalente a la anchura de la celda del mallado en los métodos de diferencias finitas. Algunos de los *kernels* más usados en la literatura son el exponencial, super-gaussiano, spline, la función de Lucy, la función de Monaghan y diversos polinomios. Uno de los primeros *kernels* que se utilizó fue el gaussiano (Gingold y Monaghan, 1977)

$$W(\mathbf{r}, h) = \frac{1}{\sqrt{\pi}h} \exp\left\{-\frac{r^2}{h^2}\right\}. \quad (1.11)$$

Generalmente el *kernel* es esféricamente simétrico, con derivada segunda continua y soporte compacto, de tal manera que sólo contribuye a la integración el volumen dentro de una esfera de diámetro  $2h$ . Además el *kernel* debe cumplir la condición de normalización

$$\int W(\mathbf{r}, h) d\mathbf{r} = 1 \quad (1.12)$$

y

$$\lim_{h \rightarrow 0} \langle f(\mathbf{r}) \rangle = f(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Si se utiliza la aproximación de la suma de Monte Carlo, que se sabe que converge a medida que el número de puntos  $N$  (o partículas en la nomenclatura SPH) tiende a infinito, y si los puntos de integración  $\mathbf{R}_j$  están distribuidos uniformemente, tenemos

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{\rho_j} f(\mathbf{R}_j) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j, h) \quad (1.14)$$

donde el factor  $m_j/\rho_j$  es el elemento de volumen asociado a la partícula  $j$ , es decir, la razón entre su masa y la densidad másica. Si aplicamos la Ec.(1.14) al campo de densidad másica tenemos

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{j=1}^N m_j W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j, h). \quad (1.15)$$

Por lo tanto la densidad másica asociada a la partícula situada en  $\mathbf{R}_i$  es

$$\rho_i \equiv \langle \rho(\mathbf{R}_i) \rangle = \sum_{j=1}^N m_j W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, h). \quad (1.16)$$

Analicemos el sentido de esta expresión: Cada partícula de masa  $m_j$  está *suavizada* en el espacio de acuerdo con la función núcleo, considerada como su distribución de densidad numérica espacial. La densidad en un punto del espacio se calcula sumando para dicho punto las contribuciones de todas las partículas del sistema (dentro del rango del *kernel*). Precisamente, el nombre de la técnica SPH proviene de esta interpretación.

Además, en SPH los gradientes se calculan por diferenciación de la Ec.(1.14)

$$\langle \nabla f(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{\rho_j} f(\mathbf{R}_j) \nabla W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j, h). \quad (1.17)$$

Hemos considerado por simplicidad que  $\langle \nabla f \rangle = \nabla \langle f \rangle$  y hemos despreciado los términos de superficie. Las ecuaciones (1.17) y (1.14) reúnen toda la información esencial de la SPH. Los gradientes se calculan, por tanto, sin ayuda de ninguna malla computacional auxiliar.

En realidad, este método es aplicable a cualquier ecuación en derivadas parciales, pero ha sido muy utilizado para resolver problemas hidrodinámicos. El método de interpolación, aplicando la Ec.(1.14) a los campos hidrodinámicos y a sus ecuaciones de evolución, convierte las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias en términos de partículas fluidas.

El punto clave de la SPH viene de sus propiedades lagrangianas. Las partículas SPH automáticamente siguen al flujo y pueden mantener la resolución a masa constante fácilmente. Esto se obtiene usando longitudes de suavizamiento variables  $h(\mathbf{r})$ , y manteniendo constante el número de vecinos de cada partícula en el radio  $h$ , (típicamente se requiere del orden de 30-70 vecinos en el rango de acción definido por el soporte del *kernel*), lo cual permite abarcar un amplio rango dinámico de densidad.

### 1.4.2 Problemas en la SPH

Una dificultad característica del método SPH es la implementación de condiciones de contorno sólidas. Hernquist (1993) señaló ésta y otras dificultades que emergen en la SPH cuando se utilizan distancias de suavizamiento variables y de adaptabilidad temporal que conduce a errores y violaciones de las leyes de conservación del fluido. En sus propias palabras dice:

“Aunque la SPH es una herramienta muy útil para muchos problemas de interés astrofísico, claramente es necesaria una formulación rigurosa, que cumpla las propiedades de conservación.”

En principio, se sabe que para cualquier esquema de diferencias finitas se tiene una familia infinita de representaciones discretas que convergen a las ecuaciones que deseamos simular. Mientras que converjan hasta cierto orden somos libres para elegir la discretización que más convenga nuestros propósitos (Benz, 1990; Monaghan, 1992). Por lo tanto la aplicación del método descrito anteriormente sobre las ecuaciones del continuo no es única a la hora de asignar valores de magnitudes hidrodinámicas a las partículas SPH.

Los fenómenos de las ondas de choque (*shock phenomena*) tampoco están bien resueltos en SPH. Es necesario introducir la llamada *viscosidad artificial* para resolverlos correctamente y para difuminar las discontinuidades a escalas resolubles. Aunque el *kernel* SPH ya de por sí suaviza las discontinuidades, las partículas se moverán irregularmente a lo largo de un frente de choque, y aparecerán oscilaciones después del choque.



La viscosidad artificial amortigua los movimientos irregulares de tal manera que las partículas se mueven con velocidades más cercanas a la velocidad promedio de su región. La incorporación de estas viscosidades artificiales en el modelo preserva la invariancia galileana, conserva el momento lineal, el angular y la energía total, y hace que no disminuya la entropía. Sin embargo, introduce una viscosidad de cizalla extra en el flujo.

Además existe otro problema relacionado con su aplicabilidad a los fluidos complejos: el hecho de que la SPH no tiene incorporada las fluctuaciones térmicas.

## 1.5 Objetivos y desarrollo de esta tesis

Es importante mencionar que el desarrollo de las técnicas mesoscópicas es un área relativamente reciente y que no existen todavía estudios comparativos detallados de estos métodos (salvo en contadas ocasiones, como en el caso Cates, Kendon, Bladon y Desplat (1999), donde se comparan resultados de DPD y LBE). Además, es necesario un estudio profundo de estas técnicas, ya que algunas de ellas, y en particular en la DPD, presentan muchos problemas conceptuales serios. Precisamente, este es el punto de partida de esta tesis: entender físicamente el modelo mesoscópico de la Dinámica de Partículas Disipativas.

En el camino hacia la comprensión del algoritmo, hemos clarificado la conexión con la SPH para el caso más sencillo de un fluido simple. En ese sentido, este trabajo constituye un estudio completo de estas dos técnicas mesoscópicas de simulación y el desarrollo de un nuevo modelo de partículas fluidas que, siendo físicamente aceptable, resuelve algunos de los problemas conceptuales y técnicos presentes tanto en la DPD como en la SPH, y que describe el comportamiento de un fluido newtoniano con fluctuaciones térmicas.

Relativamente pocos investigadores usan la información termodinámica en sus modelos, lo que puede tener graves implicaciones en la validez para describir el comportamiento físicamente realista del material. Las consecuencias se reflejan en ciertas inestabilidades de la solución numérica de las ecuaciones correspondientes o en la predicción de resultados no físicos. Es, pues, necesario formular desde un principio los modelos de manera consistente con las leyes termodinámicas, pero ¿Hay algún método sencillo de construir modelos hidrodinámicos mesoscópicos termodinámicamente consistentes? (Beris y Edwards, 1994). Precisamente, responder a esta pregunta es otro de los objetivos de esta tesis.

En términos generales, la tesis se puede dividir en tres partes:

1. La **Parte I, DPD: descripción mesoscópica de un fluido**, engloba a los dos primeros capítulos y corresponde al trabajo desarrollado cronológicamente en primer lugar. Tratamos de entender separadamente el papel de las fuerzas conservativas y disipativas del modelo DPD y también esclarecer de manera muy sencilla lo que representan las “partículas DPD”.

En el CAPÍTULO 2 nos centramos en la parte disipativa y estocástica del modelo DPD. Se discuten los diversos regímenes dinámicos de la DPD en ausencia de fuer-

zas conservativas, en función de los parámetros del modelo. Este trabajo permite delimitar cuál es la región hidrodinámica, que es precisamente la interesante en las simulaciones de fluidos complejos y para cuyo estudio se ha diseñado la DPD.

Es importante comprender más profundamente el concepto de *mesopartícula fluida* y esclarecer el rango de escalas espacio temporales que estas *partículas fluidas* están describiendo. Como primera aproximación sencilla a dicho concepto, en el CAPÍTULO 3 hemos simulado un fluido simple con Dinámica Molecular. Hemos agrupado las partículas en cúmulos o gotas que tratamos como nuevas partículas más gruesas en un proceso de descripción menos detallado. Otorgamos a los *cúmulos de átomos* una cierta dinámica razonable. De los resultados de la simulación, hemos inferido el tipo de potencial de fuerza medio entre cúmulos que nos permite relacionarlo con las fuerzas conservativas de la DPD.

A la luz del desarrollo posterior, esta primera parte cabe entenderla como una aproximación al problema de la fundamentación de las técnicas mesoscópicas.

2. La **Parte II, GENERIC: DPD, SPH y Voronoi**, está formada por los capítulos 4, 5. Es en realidad la parte central de la tesis y la más relevante, ya que damos solución a la formulación termodinámicamente consistente de un modelo de partículas fluidas mesoscópicas.

En el CAPÍTULO 4 se introduce el formalismo GENERIC, que garantiza la compatibilidad de cualquier ecuación dinámica con las leyes de la Termodinámica, y se analiza la DPD y la SPH bajo este marco teórico. Se trata de técnicas que se han desarrollado separadamente desde ámbitos alejados, pero que en realidad reflejan un mismo tipo de enfoque al problema de un fluido simple. En ese sentido, extendemos la SPH hacia la hidrodinámica fluctuante y el resultado revela que la DPD no es más que un modelo lagrangiano de mesopartículas fluidas que caricaturiza a las ecuaciones de Navier Stokes de una manera particular. Se resuelven de esta manera algunos problemas tanto conceptuales como prácticos de cada una de estas técnicas (entendemos el origen físico de las fuerzas conservativas en el modelo de la DPD, la relación de los parámetros del modelo DPD con los coeficientes de transporte del fluido y sabemos cómo incorporar correctamente las fluctuaciones térmicas en la SPH). Aunque, a la luz de GENERIC, todavía se observan algunos puntos oscuros en dichos modelos, por ejemplo, el papel relevante de la variable de volumen asociada a la mesopartícula, así como el hecho de que en SPH se asocie a las partículas un cuasi-volumen que no corresponde con una partición del contenedor en el que se encuentra el fluido.

Por tanto, es necesario formular correctamente un modelo de partículas fluidas mesoscópicas que sea consistente con la Termodinámica y además solucione los problemas que se presentan en la DPD y SPH. Dicho trabajo se desarrolla en el CAPÍTULO 5 bajo la idea de volúmenes finitos de Voronoi. Este modelo, desarrollado por nuestro grupo de investigación, lo denominaremos MODELO 1 frente al

llamado MODELO 2 que ha sido formulado por de Fabritiis, Coveney y Flekkøy (2002a).

3. La **Parte III, Resultados deterministas y estocásticos del modelo de mesopartículas fluidas de Voronoi**, se centra en los resultados de simulación que validan el MODELO 1. En el CAPÍTULO 6 se muestran los resultados deterministas. Las simulaciones estocásticas se presentan en el CAPÍTULO 7 y se realizan comparaciones teóricas con las predicciones de GENERIC para las distribuciones de equilibrio.

La tesis se complementa con unas conclusiones generales, donde también se comentan las perspectivas de trabajo futuro en el campo, y algunos apéndices complementarios al trabajo global, donde se comparan el MODELO 1 y MODELO 2.

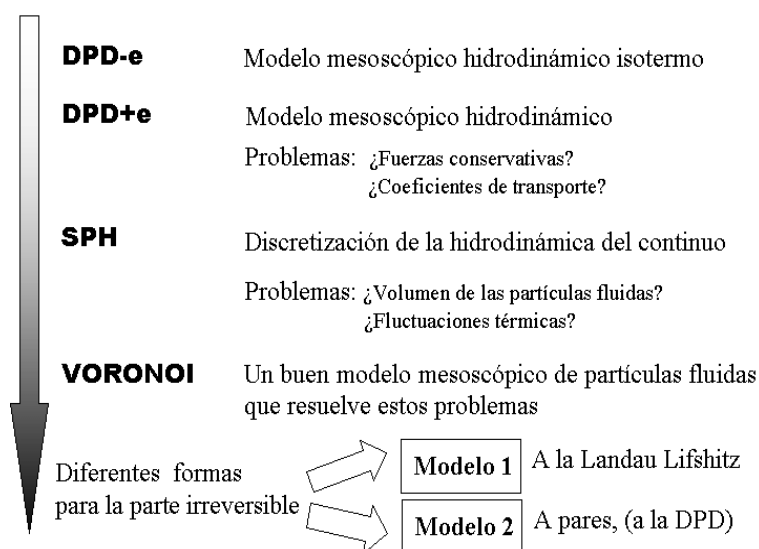


Figura 1.1: Esquema del desarrollo de la tesis.



## **Parte I**

# **DPD: descripción mesoscópica de un fluido**



## Capítulo 2

# Regímenes dinámicos en la Dinámica de Partículas Disipativas

*En este capítulo estudiamos el modelo DPD en ausencia de fuerzas conservativas. Discutimos teóricamente el comportamiento de la función de autocorrelación de la velocidad de las partículas DPD. Identificamos dos regímenes dependiendo de los parámetros adimensionales del modelo. Para valores bajos de la fricción adimensional, se observa un comportamiento de campo medio para el cual son válidos los resultados de la teoría cinética. Para valores más altos de la fricción, los efectos hidrodinámicos colectivos son dominantes. Hemos realizado simulaciones numéricas que validan la teoría presentada.*

### 2.1 Introducción

En el capítulo 1 ya mencionamos que aunque el modelo de la Dinámica de Partículas Disipativas se ha aplicado a muchos problemas físicos, no existe, por el momento, un estudio sistemático de la región de parámetros más convenientes para la simulación de problemas hidrodinámicos. Además, el cálculo de los coeficientes del transporte en simulaciones recientes (Pagonabarraga *et al.*, 1998) han mostrado ciertas desviaciones de los valores predichos por la teoría cinética del modelo DPD desarrollada por Marsh *et al.* (1997a,b). En estos trabajos, las únicas dos aproximaciones que se hacen son el desarrollo en pequeños gradientes alrededor del equilibrio local y la hipótesis de caos molecular. Sin embargo, es difícil investigar el origen de las discrepancias entre la teoría y las simulaciones dentro del contexto de la teoría cinética. La teoría se limita a producir unas expresiones explícitas para los coeficientes de transporte sin mencionar su rango de validez. Se ha sugerido que es precisamente en la región de parámetros donde la teo-

ría cinética falla donde sería más coherente realizar las simulaciones que reproducen el comportamiento hidrodinámico (Pagonabarraga *et al.*, 1998).

El trabajo desarrollado en este capítulo intenta aclarar este problema, presentando una teoría que nos permite calcular la función de autocorrelación de la velocidad (*velocity autocorrelation function, vaf*) de las partículas disipativas. La teoría trata a ciertas porciones del sistema, las mesopartículas DPD, como partículas brownianas moviéndose en un ambiente creado por el resto de las partículas. (En sentido estricto no son partículas brownianas porque el momento total del sistema se conserva). Esta idea fue introducida por Groot y Warren (1997) como una forma de calcular el coeficiente de difusión. Primeramente identificamos los parámetros básicos adimensionales del modelo DPD que nos van a permitir clasificar y discutir varios regímenes dinámicos. Si se considera que el ambiente o entorno de la mesopartícula DPD se comporta de manera hidrodinámica, es posible obtener una expresión analítica explícita para la función de autocorrelación de la velocidad. Seguimos aquí la línea iniciada por los trabajos pioneros sobre la teoría de acoplamiento de modos (Ernst *et al.*, 1970; Pomeau y Résibois, 1975) que permitieron deducir las famosas *long time tails* (colas a tiempos grandes) en la autocorrelación de la velocidad. Finalmente, presentamos los resultados de las simulaciones numéricas que validan nuestra hipótesis teórica.

Es importante resaltar que en este capítulo supondremos que *la fuerza conservativa DPD no está presente*. La razón es que así podemos comparar nuestros resultados con las predicciones de la teoría cinética del modelo DPD desarrollada hasta el momento (Marsh *et al.*, 1997b), obtenidas excluyendo explícitamente la fuerza conservativa. Además, queremos aislar los efectos de las fuerzas conservativas de aquellos debidos puramente a las fuerzas disipativas del modelo DPD. El objetivo de este capítulo se limita a la parte disipativa y estocástica del modelo DPD, dejando para el siguiente capítulo la discusión de la parte conservativa.

Utilizaremos la descripción detallada del modelo DPD dada en la sección 1.3. Por simplicidad en la notación, a partir de ahora denominamos la función peso  $\omega^D(r)$  por  $\omega(r)$ . Las ecuaciones diferenciales estocásticas (ver Ec.1.6) que en ausencia de fuerzas conservativas gobiernan la posición  $\mathbf{R}_i$  y velocidad  $\mathbf{v}_i$  de la  $i$ -ésima partícula de masa  $m$  son

$$\begin{aligned} d\mathbf{R}_i &= \mathbf{v}_i dt, \\ m d\mathbf{v}_i &= -\gamma m \sum_j \omega(R_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\mathbf{e}_{ij} dt + \sigma \sum_j \omega^{1/2}(R_{ij})\mathbf{e}_{ij} dW_{ij}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

La función peso adimensional  $\omega(r)$  (Hoogerbrugge y Koelman, 1992) esta normalizada de acuerdo a

$$\int d\mathbf{r} \omega(r) = \frac{1}{n}, \quad (2.2)$$

donde  $n$  es la densidad numérica del sistema. En este capítulo hemos seleccionado la



siguiente función peso de rango de alcance finito  $r_c$ ,

$$\omega(r) = \frac{3}{\pi r_c^2 n} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right), \quad (2.3)$$

para  $r < r_c$  y cero si  $r > r_c$ .

Vamos a discutir los parámetros fundamentales en el modelo de DPD. Eligiendo adecuadamente las unidades de masa, tiempo y espacio siempre es posible reducir el número de los parámetros relevantes del modelo. Es obvio que los regímenes dinámicos son independientes de las unidades usadas, y dependerán exclusivamente de parámetros *adimensionales*. Hay seis parámetros: la masa de las partículas  $m$ , el coeficiente de fricción  $\gamma$ , el alcance de las funciones peso  $r_c$ , la energía térmica  $k_B T$ , la distancia media entre las partículas  $\lambda$  (relacionada con la densidad numérica  $n$  de partículas a través de  $\lambda = n^{-1/d}$  donde  $d$  es la dimensión del espacio que en este capítulo tomaremos igual a 2), y  $L$  es la longitud de la caja (o cualquier otra escala de longitud del contorno donde está el fluido a representar). De estos seis parámetros podemos formar tres parámetros sin dimensiones. Definiendo la velocidad térmica  $v_T = (k_B T/m)^{1/2}$  seleccionamos los siguientes:

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv \frac{\gamma r_c}{d v_T} = \frac{\tau_T}{d \tau_\gamma}, \\ s &\equiv \frac{r_c}{\lambda}, \\ \mu &\equiv \frac{L}{r_c}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Estos parámetros tienen un significado físico preciso:  $\tau_T$  es el tiempo que necesita una partícula que se mueve a la velocidad térmica para recorrer una distancia  $r_c$ , mientras que  $\tau_\gamma = \gamma^{-1}$  es un tiempo asociado a la fricción. Por lo tanto, la *fricción adimensional*  $\Omega$  es la razón de estas dos escalas de tiempo. Por otra parte,  $s$  es el *solapamiento* entre las partículas, que se relaciona con el número de partículas dentro del rango de interacción (de la *esfera de acción*) de una dada. Finalmente,  $\mu$  es la longitud adimensional de la caja de simulación. Estos parámetros adimensionales  $\Omega$ ,  $s$  y  $\mu$  nos permitirán caracterizar los regímenes dinámicos del modelo.

## 2.2 La función de autocorrelación de la velocidad

La ecuación de la velocidad (2.1) se puede reescribir de la forma

$$\dot{\mathbf{v}}_i = -\gamma \left[ \sum_{j \neq i} \omega(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \right] \cdot \mathbf{v}_i + \frac{\gamma}{d} \mathbf{V}_i(t) + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i}{m}, \quad (2.5)$$

donde la fuerza aleatoria es  $\tilde{\mathbf{F}}_i dt = \sigma \sum_j \omega^{1/2}(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij} dW_{ij}$ . Hemos introducido en (2.5) la definición de la velocidad *ambiente* a través de

$$\mathbf{V}_i(t) = d \sum_{j \neq i} \omega(R_{ij}) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j) \mathbf{e}_{ij}. \quad (2.6)$$

Esta velocidad es una media ponderada de las velocidades de todas las partículas vecinas de la partícula  $i$  (las que se encuentran dentro de su radio de acción). En lo que sigue, el prefactor que acompaña a  $\mathbf{v}_i$  en el lado derecho de (2.5) se reescribe como

$$\sum_{j \neq i} \omega(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} = \int d\mathbf{r} \omega(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} n(\mathbf{r}, t), \quad (2.7)$$

donde hemos introducido el campo microscópico de densidad numérica  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})$ . Si suponemos que la densidad es aproximadamente constante y que toma el valor  $n$  (lo cual se ha confirmado numéricamente con los resultados de simulación que obtendremos después) podemos hacer la siguiente aproximación

$$\int d\mathbf{r} \omega(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} n(\mathbf{r}, t) \approx n \int d\mathbf{r} \omega(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = \frac{\mathbf{1}}{d}. \quad (2.8)$$

La última igualdad se obtiene sabiendo que la integral es un tensor de segundo orden isotrópico, que debe ser proporcional a la identidad (la constante de proporcionalidad se calcula al tomar la traza de la integral y utilizar la normalización (2.2)).

El hecho de aproximar la densidad a una constante implica despreciar sus fluctuaciones y sus correlaciones. Se espera que para solapamientos grandes, cuando tengamos muchas partículas en la esfera de acción, la relevancia de las fluctuaciones de densidad sea muy pequeña. Es muy interesante calcular las fluctuaciones de la velocidad ambiente directamente de la definición de  $\mathbf{V}_i$  en la Ec.(2.6)

$$\begin{aligned} \frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(t) \cdot \mathbf{V}_i(t) \rangle &= d \left\langle \left( \sum_{j \neq i} \omega_{ij} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j \right) \left( \sum_{k \neq i} \omega_{ik} \mathbf{e}_{ik} \mathbf{e}_{ik} \cdot \mathbf{v}_k \right) \right\rangle \\ &\simeq \frac{dk_B T \mathcal{N}}{m \nu_0} \int d\mathbf{r} \omega^2(r) = \frac{dk_B T}{m} \frac{3}{2\pi s^2}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

para un numero grande  $\mathcal{N}$  de partículas DPD en el sistema. Observamos que la magnitud de estas correlaciones decrece con el coeficiente de solapamiento  $s$ . Esta característica tiene sentido físico porque la velocidad ambiente es una media promediada de las velocidades de las partículas que están dentro del rango de la esfera de acción. Estas velocidades están distribuidas al azar y, por tanto, si hay muchas partículas en dicho rango, la media será proporcionalmente más pequeña.

Después de hacer uso de las Ecs.(2.7) y (2.8) podemos reescribir la ecuación (2.5) como

$$d\mathbf{v}_i = -\frac{\gamma}{d} [\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_i] dt + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i}{m} dt. \quad (2.10)$$

Observamos que las partículas DPD se comportan de forma análoga a las partículas brownianas, pero en un campo de velocidad sistemático determinado por el resto de sus partículas vecinas. Sabemos que las propiedades estocásticas de la fuerza aleatoria no son exactamente las de una partícula browniana, porque el momento total del sistema se conserva, pero para el desarrollo siguiente esto es irrelevante.

La solución formal de la Ec.(2.10) es

$$\mathbf{v}_i(t) = \exp\left[-\frac{\gamma t}{d}\right] \mathbf{v}_i(0) + \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{\gamma(t-t')}{d}\right] \left[\frac{\gamma}{d} \mathbf{V}_i(t') + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i(t')}{m}\right]. \quad (2.11)$$

Multiplicando esta ecuación por  $\mathbf{v}_i(t)$  y promediando, podemos encontrar que la magnitud  $\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle$  tiende hacia el valor de equipartición en una escala temporal de orden  $d/\gamma$ . Por otra parte, si multiplicamos la Ec.(2.11) por  $\mathbf{v}_i(0)$  y  $\mathbf{V}_i(0)$ , respectivamente, y promediamos, se obtiene un conjunto de ecuaciones para la función de autocorrelación de la velocidad en equilibrio

$$\begin{aligned} \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle &= \exp\left[-\frac{\gamma t}{d}\right] \frac{k_B T}{m} + \frac{\gamma}{d} \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{\gamma(t-t')}{d}\right] \frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(t') \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle, \\ \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{V}_i(0) \rangle &= \frac{\gamma}{d} \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{\gamma(t-t')}{d}\right] \frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(t') \cdot \mathbf{V}_i(0) \rangle, \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde hemos tenido en cuenta que la fuerza aleatoria no está correlacionada con la velocidad ni en el presente ni en el pasado, y la propiedad  $\langle \mathbf{V}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle = 0$ , (que se puede comprobar de la definición (2.6)). Sustituyendo la segunda ecuación de (2.12) en la primera llegamos a una expresión que relaciona las funciones de autocorrelación de la velocidad de la partícula y de la velocidad ambiente entre sí, es decir,

$$\begin{aligned} \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle &= \exp\left[-\frac{\gamma t}{d}\right] \frac{k_B T}{m} \\ &+ \left(\frac{\gamma}{d}\right)^2 \int_0^t dt' (t-t') \exp\left[-\frac{\gamma(t-t')}{d}\right] \frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(t') \cdot \mathbf{V}_i(0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

El segundo término del lado derecho de esta ecuación representa los *efectos colectivos*. Cuando este término es despreciable, decimos que una aproximación de *campo medio* es válida, en la cual la función de autocorrelación de la velocidad decae exponencialmente. La razón para el término “campo medio” proviene de que si en la Ec.(2.10) se usa el valor promedio  $\langle \mathbf{V}_i \rangle = 0$  en vez del valor instantáneo  $\mathbf{V}_i(t)$ , se produce un decaimiento exponencial en la función de autocorrelación de la velocidad. En el apéndice de la referencia Groot y Warren (1997), se calcula la función de autocorrelación de la velocidad y el coeficiente de difusión de las partículas DPD usando esta aproximación de campo medio.

La solución (2.13) es todavía formal porque no sabemos explícitamente la forma de la correlación de la velocidad ambiente (la cual se dará en la próxima sección). Sin

embargo, es posible extraer alguna información útil de esta expresión al escribirla en forma adimensional. Elegimos  $\bar{t}$  como el tiempo adimensional  $tv_T/r_c$ , o sea, el tiempo expresado en unidades en las que  $r_c = 1$  y  $v_T = 1$ , y  $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/v_T$  como una velocidad adimensional. En estas unidades, las ecuaciones (2.12) son

$$\begin{aligned}\frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{v}}_i(0)\rangle &= \exp\{-\Omega\bar{t}\} + \Omega\int_0^{\bar{t}}d\bar{t}'\exp\{-\Omega(\bar{t}-\bar{t}')\}\frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t}')\cdot\bar{\mathbf{v}}_i(0)\rangle, \\ \frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{V}}_i(0)\rangle &= \Omega\int_0^{\bar{t}}d\bar{t}'\exp\{-\Omega(\bar{t}-\bar{t}')\}\frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t}')\cdot\bar{\mathbf{V}}_i(0)\rangle,\end{aligned}\quad (2.14)$$

y la Ec.(2.13) queda

$$\frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{v}}_i(0)\rangle = \exp\{-\Omega\bar{t}\} + \Omega^2\int_0^{\bar{t}}d\bar{t}'(\bar{t}-\bar{t}')\exp\{-\Omega(\bar{t}-\bar{t}')\}\frac{1}{d}\langle\bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t}')\cdot\bar{\mathbf{V}}_i(0)\rangle\quad (2.15)$$

Ahora podemos hacer algunas predicciones cualitativas referentes a los regímenes dinámicos sobre las expresiones (2.14) y (2.15). Para una fricción adimensional  $\Omega$  fijada, el límite de gran solapamiento  $s$  produce una pequeña contribución de la parte colectiva y la función de autocorrelación de la velocidad decae de forma exponencial. La razón es que la magnitud global de la correlación de la velocidad ambiente está determinada por el valor en el origen, Ec.(2.9). Por otra parte, para un solapamiento fijado  $s$ , cuando  $\Omega$  es pequeño (en el límite de pequeña fricción o temperaturas altas) el comportamiento de la autocorrelación de la velocidad es de nuevo exponencial. En el régimen opuesto de  $\Omega$  grande, la contribución exponencial decae en un tiempo muy corto y la principal contribución a tiempos mayores que  $\Omega^{-1}$  está dada por el término colectivo. En realidad, en el límite  $\Omega \rightarrow \infty$  la función de memoria exponencial actúa como una función delta de Dirac y para tiempos mayores que  $\Omega^{-1}$  tenemos que

$$\langle\bar{\mathbf{v}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{v}}_i(0)\rangle \approx \langle\bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{v}}_i(0)\rangle \approx \langle\bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t})\cdot\bar{\mathbf{V}}_i(0)\rangle.\quad (2.16)$$

El significado físico de las expresiones en (2.16) es claro: Cuando la fricción es alta, la velocidad de una partícula concreta queda esclavizada o tiende a la velocidad promedio de su ambiente en un tiempo muy corto.

## 2.3 La hipótesis hidrodinámica

En esta sección presentamos una hipótesis hidrodinámica similar a la de la aproximación de acoplamiento de modos introducida, por ejemplo, en Ernst *et al.* (1970) (para una revisión de la teoría de acoplamiento de modos ver Pomeau y Résibois (1975)). La velocidad ambiente  $\mathbf{V}_i$  definida en la Ec.(2.6) se puede escribir como un promedio sobre la esfera de acción del campo microscópico de velocidad, esto es,

$$\mathbf{V}_i(t) = d\int d\mathbf{r}\omega(\mathbf{R}_i - \mathbf{r})\frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}\frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t),\quad (2.17)$$

donde

$$n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j \neq i} \mathbf{v}_j \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}). \quad (2.18)$$

El campo de velocidad  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  satisface las ecuaciones de la hidrodinámica cuando su escala de longitud característica es mucho mayor que la distancia entre partículas. Esperamos que el promedio implicado en el cálculo de  $\mathbf{V}_i$  esté dominado por los modos hidrodinámicos siempre que el rango de interacción  $r_c$  sea mucho mayor que la distancia entre partículas  $\lambda$  (esto es, a gran solapamiento  $s$ ). En realidad, bajo la hipótesis de que los campos hidrodinámicos varían lentamente en la escala  $r_c$ , podemos sustituir la velocidad ambiente por el campo de velocidad hidrodinámico evaluado en la posición de las partículas, esto es,  $\mathbf{V}_i(t) = \mathbf{v}(\mathbf{R}_i(t), t)$ , usando convenientemente la ecuación (2.7). Esto nos conduce al comportamiento correcto a tiempos grandes pero a valores inexactos a tiempos cortos.

En lo que resta de sección vamos a continuar despreciando las fluctuaciones de densidad,  $n(\mathbf{r}, t) \sim n$ , pero mantendremos la velocidad hidrodinámica dentro de la integral, ponderada con  $\omega(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ . De la ecuación (2.17), la velocidad ambiente se expresa adecuadamente en términos de las componentes de Fourier del campo de velocidad  $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$ , o sea

$$\mathbf{V}_i(t) = dn \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \omega(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}, t) n_s(\mathbf{k}, t), \quad (2.19)$$

donde hemos introducido la densidad de partículas etiquetadas o señaladas  $n_s(\mathbf{k}, t) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i(t)\}$  y el tensor de segundo orden

$$\omega(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \omega(r) \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}. \quad (2.20)$$

De consideraciones geométricas, sabemos que dicho tensor  $\omega(\mathbf{k})$  tiene la forma

$$\omega(\mathbf{k}) = a(kr_c) \mathbf{1} + b(kr_c) \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}} \quad (2.21)$$

siendo  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ . Para calcular las funciones  $a(kr_c)$  y  $b(kr_c)$  contraemos doblemente  $\omega(\mathbf{k})$  con el producto diádico  $\hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}}$  y tomamos su traza. Esto nos lleva a

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{k}}^T \omega(k) \hat{\mathbf{k}} &= a(kr_c) + b(kr_c) = 2\pi \int_0^\infty dr \omega(r) \left( \frac{J_1(kr)}{k} - r J_2(kr) \right), \\ \text{tr}(\omega(k)) &= 2a(kr_c) + b(kr_c) = 2\pi \int_0^\infty r \omega(r) J_0(kr). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Las integrales pueden ser escritas en función de las funciones de Bessel  $J_i$  y de las funciones hipergeométricas generalizadas  ${}_pF_q\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, z\}$  (Wolfram, 1991) definidas como

$${}_pF_q\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, z\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a_1)_k \dots (a_p)_k}{(b_1)_k \dots (b_q)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (2.23)$$

entendiendo con la notación  $(m)_k = m(m+1)\dots(m+k-1)$ . En concreto, para la función peso  $\omega(r)$  utilizada en nuestras simulaciones y definida en la ecuación (2.3), las ecuaciones (2.22) son

$$\begin{aligned}
a(kr_c) + b(kr_c) &= -\frac{1}{n} {}_1F_2 \left\{ \left( \frac{3}{2} \right), \left( 2, \frac{5}{2} \right), -\frac{(kr_c)^2}{4} \right\} \\
&\quad - \frac{6}{n(kr_c)^2} + \frac{6}{n(kr_c)^2} J_0(kr_c) + \frac{6}{nkr_c} J_1(kr_c) \\
&\quad + \frac{6(kr_c)^2}{n} {}_1F_2 \left\{ \left( \frac{5}{2} \right), \left( 3, \frac{7}{2} \right), -\frac{(kr_c)^2}{4} \right\}, \\
2a(kr_c) + b(kr_c) &= \frac{6J_1(kr_c)}{kr_c n} - \frac{2}{n} {}_1F_2 \left\{ \left( \frac{3}{2} \right), \left( 1, \frac{5}{2} \right), -\frac{(kr_c)^2}{4} \right\}. \quad (2.24)
\end{aligned}$$

La resolución de éste sistema de dos ecuaciones nos da los valores de  $a(kr_c)$  y  $b(kr_c)$ .

Con los cálculos previos, la función de correlación de la velocidad ambiente se puede expresar como

$$\langle \mathbf{V}_i(0) \cdot \mathbf{V}_i(t) \rangle = (dn)^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^2} \omega(\mathbf{k}) \omega(\mathbf{k}') \langle n_s(\mathbf{k}, 0) n_s(\mathbf{k}', t) \mathbf{v}(\mathbf{k}, 0) \mathbf{v}(\mathbf{k}', t) \rangle. \quad (2.25)$$

Consideramos que la posición de la partícula  $i$  esta muy débilmente correlacionada con el campo de velocidad  $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$ , de tal manera que podemos aproximar

$$\langle n_s(\mathbf{k}, 0) n_s(\mathbf{k}', t) \mathbf{v}(\mathbf{k}, 0) \mathbf{v}(\mathbf{k}', t) \rangle \approx \langle n_s(\mathbf{k}, 0) n_s(\mathbf{k}', t) \rangle \langle \mathbf{v}(\mathbf{k}, 0) \mathbf{v}(\mathbf{k}', t) \rangle. \quad (2.26)$$

La siguiente aproximación supone que estas correlaciones están dadas por la hidrodinámica lineal (Boon y Yip, 1980) para la correlación del campo de velocidad, es decir,

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{v}(\mathbf{k}', 0) \mathbf{v}^T(\mathbf{k}, t) \rangle &= \frac{k_B T}{nm} (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \\
&\quad \times [\exp\{-\nu k^2 t\} (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}}) + \exp\{-\Gamma k^2 t\} \cos kct \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}}]. \quad (2.27)
\end{aligned}$$

En esta expresión,  $\nu$  es la viscosidad de cizalla cinemática,  $\Gamma$  es el coeficiente de absorción sónica, y  $c$  es la velocidad del sonido para el fluido DPD, en nuestro caso gas ideal. Vemos que la función de correlación (2.27) es no nula exclusivamente para el vector de onda que satisface  $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ . Por tanto, en el primer promedio en el lado derecho de (2.26) reconocemos a la función de dispersión intermedia incoherente (*incoherent intermediate scattering function*)  $F_s(\mathbf{k}, t) = \langle n_s(\mathbf{k}, 0) n_s(-\mathbf{k}, t) \rangle$ . Si aceptamos como válido un comportamiento hidrodinámico para esta función (Boon y Yip, 1980), tenemos que

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp\{-Dk^2 t\}, \quad (2.28)$$

siendo  $D$  el coeficiente de autodifusión de las partículas DPD.

La expresión hidrodinámica final para la función de correlación de la velocidad ambiente la encontramos al sustituir (2.26), (2.27) y (2.28), en (2.25)

$$\frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(0) \cdot \mathbf{V}_i(t) \rangle = \frac{3dk_B T}{4\pi r_c^2 nm} \left[ \Phi \left( \frac{(\nu + D)t}{r_c^2} \right) + \Psi \left( \frac{(\Gamma + D)t}{r_c^2}, \frac{ct}{r_c} \right) \right], \quad (2.29)$$

con las definiciones pertinentes de las funciones

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \frac{\int d\mathbf{k} a^2(k) \exp\{-xk^2\}}{\int d\mathbf{k} a^2(k)}, \\ \Psi(y, z) &= \frac{\int d\mathbf{k} (a(k) + b(k))^2 \exp\{-yk^2\} \cos kz}{\int d\mathbf{k} (a(k) + b(k))^2}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

que cumplen  $\Phi(0) = 1$ ,  $\Psi(0, 0) = 1$ , y las definiciones para  $a(k), b(k)$  dadas por la solución del sistema de ecuaciones (2.24).

De esta forma, la función de correlación de la velocidad ambiente queda expresada explícitamente en términos de las propiedades hidrodinámicas del fluido, o sea, de los coeficientes de transporte del fluido DPD. Sin embargo, la predicción no queda completada hasta que se den los valores particulares de estos coeficientes de transporte. Una posibilidad es medir dichos coeficientes directamente en una simulación. Otra posibilidad, que es la que seguimos en este desarrollo, es utilizar los valores para  $\nu, D, \Gamma, c$  dados por la teoría cinética de la referencia Marsh *et al.* (1997b). Aunque para algunos regímenes dinámicos, las predicciones de la teoría cinética no están en acuerdo cuantitativo exacto con los coeficientes de transporte medidos en las simulaciones, (Pagonabarraga *et al.*, 1998; Revenga *et al.*, 1999), esta ruta tiene la ventaja de que sabemos la dependencia explícita de los coeficientes de transporte en términos de los parámetros adimensionales  $\Omega, s$ . Esto nos permite disponer de expresiones analíticas para una discusión cualitativa.

Los resultados para dichos coeficientes dados por la teoría cinética de Marsh *et al.* (1997b); Español (1998a) son

$$\begin{aligned} D &= \frac{d k_B T}{\gamma m}, \\ \nu &= \frac{1}{2} \left[ \gamma n \frac{1}{d(d+2)} \int r^2 \omega(r) d\mathbf{r} + c^2 \frac{d}{\gamma n \int \omega(r) d\mathbf{r}} \right], \\ \nu_b &= \gamma n \frac{1}{2d^2} \int r^2 \omega(r) d\mathbf{r} + c^2 \frac{1}{\gamma n \int \omega(r) d\mathbf{r}}, \\ c &= \sqrt{\frac{k_B T}{m}}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Recordemos que hemos tomado nulas las fuerzas conservativas del modelo DPD y, por tanto, el coeficiente de absorción sónica, para el caso en que la ecuación de estado sea la del gas ideal (Boon y Yip, 1980), es  $\Gamma = 2\nu + \frac{1}{2}\nu_b$  (donde  $\nu_b$  la viscosidad cinemática de volumen).

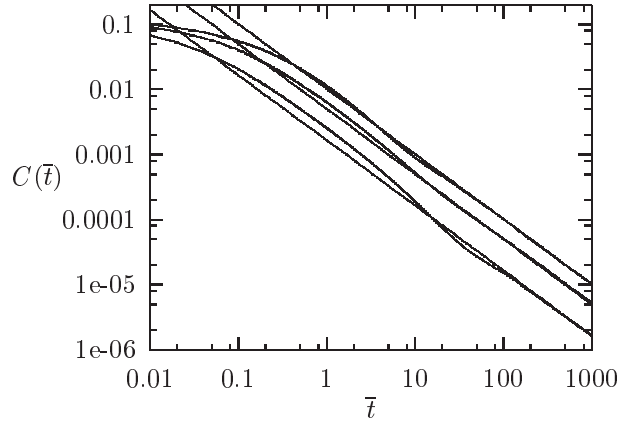
Por conveniencia de notación definimos

$$\begin{aligned} c(\bar{t}) &\equiv \frac{1}{d} \langle \bar{\mathbf{v}}_i(\bar{t}) \cdot \bar{\mathbf{v}}_i(0) \rangle, \\ C(\bar{t}) &\equiv \frac{1}{d} \langle \bar{\mathbf{V}}_i(\bar{t}) \cdot \bar{\mathbf{V}}_i(0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Estamos ahora en disposición de escribir la predicción hidrodinámica (2.29) en términos de variables adimensionales. Con la expresión (2.3), sustituyendo (2.31) en (2.29) obtenemos

$$C(\bar{t}) = \frac{3d}{4\pi s^2} \left[ \Phi \left( \left[ \frac{3}{80}\Omega + \frac{3}{2\Omega} \right] \bar{t} \right) + \Psi \left( \left[ \frac{9}{80}\Omega + \frac{11}{4\Omega} \right] \bar{t}, \bar{t} \right) \right]. \quad (2.33)$$

Obsérvese que la escala temporal de la función de correlación de la velocidad ambiente queda determinada por  $\Omega$ , mientras que su amplitud queda determinada por el parámetro  $s$ . En la figura 2.1 mostramos la predicción teórica (2.33) para un valor concreto de  $s$  y tres valores diferentes de  $\Omega$ .



**Figura 2.1:** Predicción hidrodinámica teórica para la función de correlación de la velocidad ambiente  $C(\bar{t})$  en escala doble logarítmica para un valor del solapamiento  $s = 2.82$  y tres valores diferentes de la fricción  $\Omega$ . La curva inferior corresponde a  $\Omega = 0.5$ , la central  $\Omega = 8.3$ , y la superior a  $\Omega = 25$ . El comportamiento algebraico de las colas a tiempos largos aparece a valores muy elevados del tiempo, típicamente cuando la correlación ya ha decaído tres órdenes de magnitud respecto de su valor inicial. Las líneas de trazo continuo muestran los resultados asintóticos descritos por la Ec.(2.34).

Para tiempos suficientemente grandes se observa una dependencia algebraica en  $t^{-1}$  que es la famosa cola de tiempos largos  $t^{-d/2}$  (con  $d = 2$ ) que surge del carácter difusivo de los modos de cizalla y de partículas señaladas. En realidad, se puede calcular de



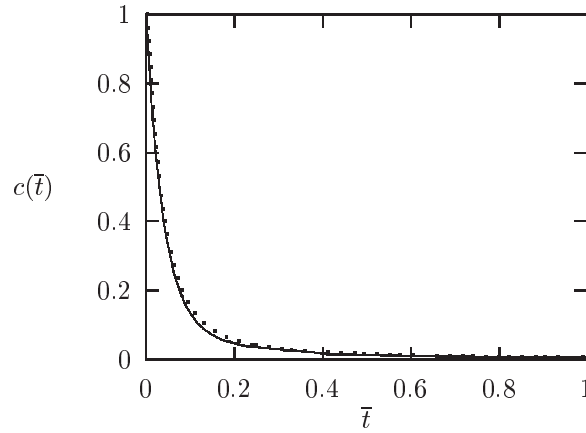
manera directa el comportamiento asintótico de  $C(\bar{t})$  a tiempos grandes, lo que da lugar a

$$C(\bar{t}) \sim \frac{1}{8\pi s^2} \frac{80\Omega}{3\Omega^2 + 120} \frac{1}{\bar{t}} \quad (2.34)$$

que, escrito en términos dimensionales, queda

$$\frac{1}{d} \langle \mathbf{V}_i(t) \cdot \mathbf{V}_i(0) \rangle \sim \frac{k_B T}{mn} \frac{1}{8\pi(\nu + D)t} \quad (2.35)$$

valor que precisamente coincide con el resultado de la función de autocorrelación de la velocidad de la partícula dado en Ernst *et al.* (1970) (obsérvese que la Ec.(2.16) es aplicable para tiempos grandes).

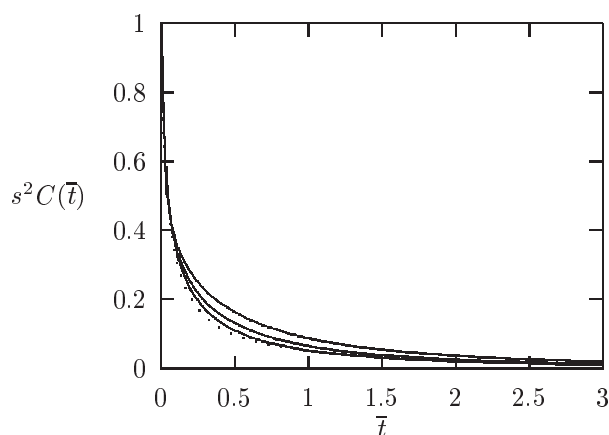


**Figura 2.2:** Comparación entre el resultado de simulación de  $c(\bar{t})$  (línea continua) y el valor de la predicción Ec. (2.15) (línea punteada) utilizando el resultado de simulación para la función de correlación de la velocidad ambiente  $C(\bar{t})$ . Los parámetros concretos de esta simulación son:  $s = 2.82$ ,  $\Omega = 25$ ,  $\mu = 10.0$ .

## 2.4 Resultados de simulación

Hemos simulado las ecuaciones (2.1) en dos dimensiones espaciales en un sistema con condiciones de contorno periódicas. Calculamos, en equilibrio, la función de autocorrelación de la velocidad de las partículas DPD y también la de la velocidad ambiente. En la derivación de la Ec.(2.15) hemos hecho la aproximación de que el campo de densidad es básicamente constante. Comprobaremos ahora que dicha aproximación es razonable, calculando en el transcurso de una simulación la correlación de la velocidad ambiente  $C(\bar{t})$ , evaluando numéricamente el término integral en la Ec.(2.15), y añadiendo el primer

término exponencial de la Ec.(2.15). El resultado es la línea punteada de la figura 2.2. También hemos representado el resultado para la función de correlación de la velocidad  $c(\bar{t})$  extraído directamente de la simulación (línea continua). Vemos que ambos resultados están en bastante buen acuerdo, lo que implica que se puede utilizar la Ec.(2.15) como punto de partida para el análisis teórico. Para el resto de valores de  $\Omega$  estudiados ( $\Omega = 0.5, 8.3, 25$ ) obtenemos también concordancias razonables.

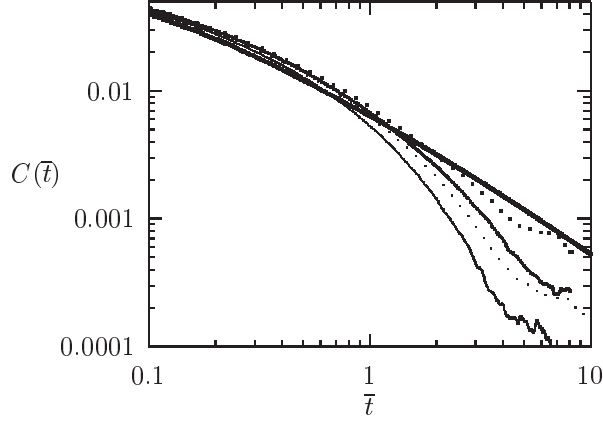


**Figura 2.3:** Resultados de simulación de la función de correlación de la velocidad  $s^2 C(\bar{t})$  para un valor fijo de  $\Omega = 25$  y diferentes valores del coeficiente de solapamiento  $s = 1.5, 2.18, 3.2$  (la curva superior corresponde al menor  $s$ ). La línea punteada es la predicción hidrodinámica (2.33). A medida que aumenta el solapamiento, los resultados de simulación convergen a la predicción teórica.

Representamos en la figura 2.3, para  $\Omega = 25$ , el valor de  $s^2 C(\bar{t})$  en función del tiempo, para diferentes solapamientos  $s$ . Esta curva, de acuerdo con la predicción hidrodinámica (2.33), debería ser independiente del coeficiente de solapamiento  $s$  (dibujada con la línea punteada en la figura 2.3). Observamos que los resultados de la simulación convergen a la predicción teórica sólo para valores suficientemente grandes del solapamiento. Esto era esperable por el hecho de que el comportamiento hidrodinámico aparece exclusivamente a escalas espaciales que involucran una cantidad suficientemente grande de partículas dentro del rango de acción de la función peso.

Hemos investigado también los efectos de tamaño finito. En la figura 2.4 mostramos la función de correlación de la velocidad ambiente para distintos tamaños del sistema, manteniendo constantes el resto de parámetros ( $s = 2.82, \Omega = 25$ ). Se observa una considerable discrepancia entre la predicción hidrodinámica y los resultados de simulación para cajas pequeñas. Esta desviación aparece a tiempos grandes y se reduce notablemente a medida que el tamaño del sistema aumenta. Esto se reconoce como un efecto estándar de tamaño finito, y está relacionado con el hecho de que el espectro de  $k$  en sistemas pequeños sea discreto, pues el modo más lento decae como  $\exp[-ak_{\min}^2 t]$  siendo

$$k_{\min} = 2\pi/L.$$



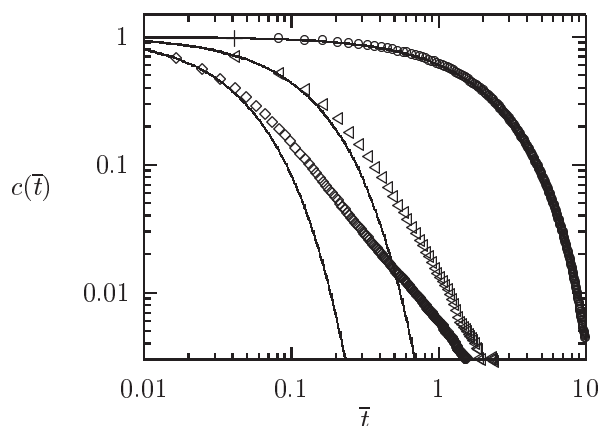
**Figura 2.4:** Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad  $C(\bar{t})$  para valores fijados de  $s = 2.82$ ,  $\Omega = 25$  y diferentes tamaños de la caja de simulación  $\mu = 7.9, 11.2, 15.8, 35.5$  (la curva inferior corresponde al menor valor de  $\mu$ ). La línea gruesa es la predicción hidrodinámica (2.33).

En lo que sigue, estudiamos el efecto de  $\Omega$  en la función de autocorrelación de la velocidad de las mesopartículas DPD. En la figura 2.5 mostramos la función de correlación de la velocidad para  $s = 2.82$ ,  $\mu = 10.0$  y tres valores distintos de  $\Omega = 0.5, 8.3, 25$ . También representamos los términos exponenciales correspondientes en la ecuación (2.15). Para valores pequeños de  $\Omega$  (pequeña fricción o temperaturas altas) el decaimiento de la *vaf* está capturado bastante bien por el término exponencial. A medida que  $\Omega$  aumenta, se empiezan a observar desviaciones del comportamiento exponencial, que son debidas al término colectivo de la ecuación (2.15).

En la figura 2.6 se muestra que para valores grandes de  $\Omega$  y a tiempos largos, la función de correlación de la velocidad de las partículas y de la velocidad ambiente coinciden, de acuerdo con la Ec.(2.16).

## 2.5 Resumen y discusión

Hemos presentado una teoría para la Dinámica de Partículas Disipativas que permite comprender los diferentes regímenes que muestra el modelo. La teoría está basada en la imagen física en la que las mesopartículas DPD se comportan como partículas brownianas en un ambiente de no-equilibrio generado por el resto de partículas DPD. Hemos derivado una expresión explícita para la función de autocorrelación de la velocidad en la que el comportamiento exponencial browniano está corregido por efectos colectivos. Usando



**Figura 2.5:** Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad  $c(\bar{t})$  para un valor fijado de  $s = 2.82$ ,  $\mu = 10.0$  y diversos valores de  $\Omega = 0.5$  (círculos),  $\Omega = 8.3$  (triángulos) y  $\Omega = 25$  (diamantes). Las líneas sólidas son los términos correspondientes a  $\exp\{-\Omega\bar{t}\}$  en la Ec.(2.15) respectivamente.

variables adimensionales es posible delimitar el rango de parámetros en el que los efectos colectivos son importantes. En el modelo aparecen tres parámetros adimensionales ( $s, \Omega, \mu$ ) que caracterizan los diferentes regímenes en el sistema.

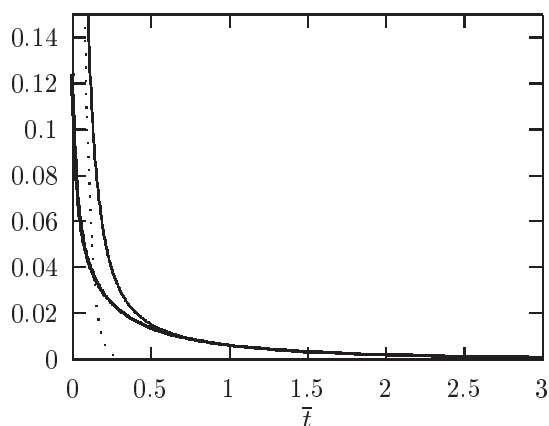
Identificamos dos regímenes dinámicos, el de campo medio y el de comportamiento colectivo. La transición entre ambos está gobernada esencialmente por la fricción adimensional  $\Omega$  teniendo efectos importantes sobre ello el solapamiento  $s$  y el tamaño de la caja  $\mu$ .

El comportamiento de campo medio aparece para valores pequeños de la fricción  $\Omega$  o para solapamientos  $s$  grandes. Esto es físicamente razonable porque para fricciones pequeñas, la dinámica del ambiente de una partícula apenas afecta al comportamiento de esa partícula. Para solapamientos grandes los efectos colectivos se extienden sobre regiones muy amplias. La aproximación de campo medio está íntimamente relacionada con la hipótesis de caos molecular que se supone en la teoría cinética de la DPD (Marsh *et al.*, 1997b,a). Más precisamente, si en la expresión usual de Green Kubo para el coeficiente de difusión (Groot y Warren, 1997)

$$D = \int_0^{\infty} \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (2.36)$$

se introduce la predicción exponencial de campo medio (ver ecuación (2.13)), entonces, se obtiene  $D = \frac{d}{\gamma} \frac{k_B T}{m}$ . Este es el mismo resultado de la teoría cinética desarrollada por Marsh, Backx y Ernst (1997b) teniendo en cuenta la normalización dada en Ecs.(2.2).

En realidad, es posible medir en las simulaciones el coeficiente de difusión de las



**Figura 2.6:** Resultados de simulación para la función de correlación de la velocidad  $c(\bar{t})$  (línea delgada) y función de correlación de la velocidad ambiente  $C(\bar{t})$  (línea gruesa). También hemos pintado el término  $\exp\{-\Omega\bar{t}\}$  de la Ec.(2.15) (línea de puntos). En esta simulación,  $s = 2.82$ ,  $\mu = 10.0$ ,  $\Omega = 25$ .

partículas DPD incluyendo la aproximación de campo medio para la *vaf* dentro de la fórmula Green-Kubo para el coeficiente de difusión .

Por tanto, la teoría cinética para este modelo es bastante exacta para los regímenes dinámicos que corresponden a valores pequeños de la fricción  $\Omega$  y la exactitud de las predicciones aumenta a medida que el solapamiento  $s$  se hace mayor.

Cuando la fricción adimensional  $\Omega$  es alta, la *vaf* no decae exponencialmente porque está dominada por la dinámica colectiva. Hemos presentado una predicción teórica para la parte colectiva de la *vaf* considerando que la función de correlación de la velocidad ambiente refleja el comportamiento hidrodinámico subyacente. Tal comportamiento se espera (y observa en las simulaciones) para valores suficientemente grandes del coeficiente de solapamiento  $s$ . En este caso, el efecto colectivo es pequeño pero está bien descrito por la hidrodinámica. El hecho de que la hidrodinámica gobierne la velocidad de las partículas implica la aparición de las colas a tiempos largos en la *vaf*. Estas colas algebraicas se detectan a tiempos muy largos (para los cuales la *vaf* ya ha decaído un factor  $10^{-3}$  de su valor original) y, por lo tanto, son bastante difíciles de observar en nuestras simulaciones debido al ruido estadístico y a los efectos de tamaño finito. Sin embargo, hemos obtenido suficiente evidencia numérica del comportamiento hidrodinámico a tiempos cortos y esperamos también la presencia de las *long time tails* a tiempos suficientemente grandes. La dependencia en  $t^{-1}$  de la *vaf*, incorporada en la fórmula de Green-Kubo (2.36) nos conduce directamente a un resultado inesperado: el coeficiente de difusión en dos dimensiones diverge logarítmicamente. Es bastante claro que esta “pequeña” divergencia será difícilmente observable en cualquier simulación ya que siempre

tendremos una caja finita.

La DPD está concebida para simular problemas hidrodinámicos de fluidos complejos. En realidad, querríamos que las partículas DPD se moviesen de tal forma que siguieran exactamente el flujo que queremos modelar. Vemos que esto es precisamente lo que ocurre cuando el coeficiente de fricción es suficientemente grande (en este caso la velocidad de una partícula DPD coincide con la de su ambiente) y cuando el solapamiento es también grande (de tal manera que la velocidad ambiente se mueve hidrodinámicamente). En este régimen, la dinámica de las partículas es principalmente colectiva y es donde la teoría cinética precisamente falla: hay discrepancias entre las predicciones para los coeficientes de transporte y los resultados de simulación (Pagonabarraga *et al.*, 1998).

En los regímenes en los que los efectos colectivos son importantes, esperamos que aparezcan desviaciones de las predicciones de la teoría cinética no sólo para el coeficiente de difusión, sino para la viscosidad del fluido DPD (Pagonabarraga *et al.*, 1998).

El haber estudiado el caso de un modelo de DPD con fuerza conservativa nula permite aislar exclusivamente la dinámica disipativa del modelo DPD. Como hemos visto, la transición entre un régimen y otro está gobernada por el solapamiento y la fricción adimensional. Esperamos que los regímenes dinámicos encontrados no sean modificados sustancialmente por la presencia de una fuerza conservativa no nula.

## Capítulo 3

# Descripción de grano grueso de un fluido y su relación con la DPD

*En el capítulo anterior hemos discutido la dinámica del modelo DPD en ausencia de fuerzas conservativas. En este capítulo pretendemos ahondar precisamente en el significado físico que se puede conceder a esas fuerzas conservativas en el modelo DPD. Para ello, sobre un fluido simple simulado con Dinámica Molecular, aplicamos un procedimiento de agrupamiento de átomos en cúmulos que se mueven con dinámicas razonables. Se discute desde esta perspectiva la DPD y, en particular, nos centramos en el análisis de las fuerzas conservativas (el potencial de fuerza medio) entre los “cúmulos de átomos” a través de las funciones de distribución radial.*

### 3.1 Introducción

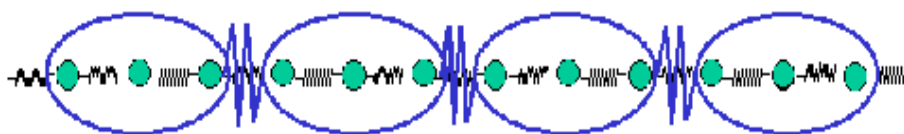
En la Dinámica de Partículas Disipativas el fluido se representa en términos de partículas que interactúan a través de tres tipos de fuerzas: conservativas (que provienen de un potencial suave repulsivo), fuerzas disipativas (que dependen de las velocidades relativas de las partículas que se acercan) y fuerzas térmicas o aleatorias. La motivación original para introducir los tres tipos de fuerzas proviene de una imagen heurística, poco rigurosa, en la cual las partículas puntuales son consideradas como *gotas de fluido* que interactúan disipativamente debido a la fuerza viscosa y están sometidas a un movimiento térmico para impedir que se queden paradas. Se ha demostrado que la DPD puede ser formulada de tal forma que el sistema tiene una colectividad de equilibrio de Gibbs y satisface un teorema de fluctuación-disipación que permite relacionar la amplitud del ruido con la temperatura del sistema en equilibrio (Español y Coveney, 1997; Español y Warren, 1995). La co-

lectividad de Gibbs está dada en términos de un potencial suave repulsivo y no depende de la disipación del sistema. Dicho de otra forma, la parte conservativa del algoritmo es la única responsable de la termodinámica de equilibrio del sistema (y en particular de la propagación del sonido).

En este capítulo presentamos una perspectiva desde la cual comprender con más detalle la DPD: el *coarse graining* de un fluido simple. La idea fundamental es detallar con un poco más de exactitud los términos *gotas* o *partículas fluidas*. Con esto pretendemos clarificar algunos aspectos referentes al origen de los potenciales blandos (las fuerzas conservativas) en la DPD.

### 3.2 La visión de grano grueso de un fluido

Para comprender el origen físico de las diferentes fuerzas que aparecen en la DPD es necesario recurrir al concepto de grano grueso, denominado *coarse graining* en inglés. Es ilustrativo acudir a primeramente a un trabajo previo (Español, 1996) en el que se ha efectuado un procedimiento de grano grueso sobre un sistema muy simple, una cadena armónica unidimensional. Esta cadena puede entenderse como el modelo más simple de cadena polimérica. En el nivel de descripción más detallado, el estado del sistema consiste



**Figura 3.1:** Descripción microscópica y mesoscópica en la cadena armónica unidimensional: nivel de partículas y agrupación de varias partículas en cúmulos.

en un conjunto de partículas unidas con muelles con la misma constante recuperadora, estando restringidas a moverse en una dimensión. Se describe la cadena unidimensional en función de las posiciones y momentos de las partículas. El procedimiento propuesto por Español (1996) agrupa las partículas de la cadena en cúmulos de un cierto tamaño.

En el nivel de descripción mesoscópico, menos detallado, la cadena queda descrita por las posiciones y momentos de los centros de masa de los cúmulos. Se muestra que estas nuevas entidades, los cúmulos, se comportan como si fuesen *supra*-partículas conectadas entre sí con muelles de constantes recuperadoras más débiles. Además de estas fuerzas de origen conservativo, están sometidas a fuerzas disipativas que dependen de la velocidad relativa entre los cúmulos. Precisamente con la técnica de los operadores de proyección se puede obtener una expresión de la nueva constante elástica y del coeficiente de fricción del nivel *coarse-grained* en función de las variables microscópicas. Además los cúmulos



están también sometidos a una fuerza térmica aleatoria que da cuenta de todos los grados de libertad eliminados en el nivel de descripción de los cúmulos, y que dependen de la temperatura del estado de equilibrio. Esta es una idea recurrente en la mecánica estadística de no-equilibrio: siempre que se realiza una descripción de grano grueso, en la que se describe al sistema con un número menor de variables, todos los grados de libertad eliminados aparecen en la dinámica de las variables macroscópicas en forma de disipación y ruido. Además, ambos efectos están conectados a través del teorema de fluctuación-disipación.

Con la misma intención que en el ejemplo anterior, podemos realizar una descripción mesoscópica de un fluido. El problema esencial en el caso de un fluido es la definición precisa de lo que llamamos cúmulos de partículas o gotas. Presentamos en lo que sigue de sección, una propuesta razonable para tal definición.

Realizamos una simulación de equilibrio con Dinámica Molecular para representar mesoscópicamente un fluido simple. Consideraremos un conjunto de  $N$  átomos en una caja cúbica periódica de volumen total  $\mathcal{V}_0$ . Las partículas interactúan con un potencial repulsivo WCA, (Weeks, Chandler y Andersen (1971)) que es un potencial desplazado tipo Lennard-Jones pero truncado en el mínimo.

Formaremos los cúmulos sembrando un número  $N_c$  de puntos inicialmente distribuidos de forma aleatoria en la caja, siendo  $N_c \ll N$ . Estos puntos definen los centros de cúmulos. Asociamos a cada uno de estos centros el conjunto de aquellos átomos que están en su vecindad. La *teselación de Voronoi* es una forma adecuada de hacer esto, ya que cada partícula microscópica está asignada al centro de cúmulo que se encuentre más próximo. De esta forma, el espacio se divide en celdas irregulares que no solapan y cubren el espacio completamente. A cada celda centrada en  $\mathbf{R}_i$  se le asocia una velocidad  $\mathbf{v}_i$  a la que inicialmente se supone valor cero. A partir de las fuerzas microscópicas de las partículas que pertenecen a cada celda (de la simulación de Dinámica Molecular), calculamos la fuerza total resultante  $\mathbf{F}_i$  sobre la celda  $i$  debida a las partículas que pertenecen a celdas vecinas. El centro  $\mathbf{R}_i$  y la velocidad  $\mathbf{v}_i$  constituyen las variables de la descripción mesoscópica (menos detallada) de nuestro fluido.

A medida que la simulación de Dinámica Molecular subyacente avanza, en cada paso de tiempo discreto  $\Delta t$ , movemos el centro de los cúmulos de acuerdo con la ley de Newton:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i(t)} (\Delta t)^2 \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i(t)} \Delta t\end{aligned}\tag{3.1}$$

donde  $m_i(t)$  es la masa total de las partículas que pertenecen por proximidad a la celda  $i$ , situada en  $\mathbf{R}_i$  en el tiempo  $t$ . Lógicamente, la masa de cada cúmulo es una magnitud que depende del tiempo porque las partículas microscópicas pueden moverse de una celda a otra.

Se plantea una cuestión interesante: ¿Podemos relacionar, aunque sea de forma muy

sencilla o simplista, la fuerza  $\mathbf{F}_i$  que actúa sobre el cúmulo  $i$  con las posiciones y velocidades  $\mathbf{R}_i, \mathbf{v}_i$  de ese cúmulo y las de sus vecinos? Dicho de otro modo, ¿podemos obtener una descripción cerrada del fluido, autoconsistente, en el nivel mesoscópico? Está claro que si conociésemos la dependencia explícita de la fuerza que experimenta un cúmulo dado en términos de la posición y velocidades de los cúmulos vecinos, podríamos simular la ecuación de movimiento para los cúmulos en vez de simular la evolución de las partículas microscópicas que los constituyen. Esto representaría un enorme ahorro de tiempo computacional porque el número de cúmulos es mucho menor que el número de partículas microscópicas y, además, porque la escala de evolución temporal de los cúmulos es mucho mayor que la microscópica. Así, un paso de tiempo razonable para la simulación de la evolución de los cúmulos (típicamente una pequeña fracción de la escala temporal de evolución de los cúmulos) es un paso de tiempo muy grande comparando con el paso de tiempo necesario para simular la dinámica microscópica del sistema.

Sin embargo, nos encontramos aquí con un problema inverso, encontrar la fuerza de interacción a partir del movimiento de los cúmulos. Éste es básicamente el problema que se encontraron Kepler y Newton al intentar inferir la ley de fuerza entre los planetas y las estrellas a partir de un conjunto de observaciones planetarias. Es cierto que el problema planteado es realmente complicado y no pretendemos resolverlo de manera exacta. No obstante, podemos extraer alguna información útil sobre la dinámica de los cúmulos a través de nuestros resultados de simulación. De hecho, hemos definido un potencial de fuerza medio de interacción  $V(R)$  entre los cúmulos a partir de la función de distribución radial a pares  $g(R)$ <sup>1</sup> de los centros de los cúmulos, de acuerdo con la expresión

$$g(R) = \exp \left[ -\frac{V(R)}{k_B T} \right] \quad (3.2)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del sistema en equilibrio (MacQuarrie, 1976). En realidad, el potencial de fuerza medio  $V(R)$  da el promedio de la fuerza que ejerce una partícula sobre otra partícula normalizado en el estado de equilibrio, estando fijada la partícula que ejerce la interacción a una distancia  $R$ .

Hemos comprobado que la temperatura cinética de los cúmulos mesoscópicos, definida a través de la energía cinética  $\langle K_c \rangle$  de los cúmulos como  $T_c = \frac{2}{3k_B} \frac{\langle K_c \rangle}{N_c}$ , es igual a la temperatura microscópica  $T$  obtenida a partir de la energía cinética de las partículas microscópicas. Podemos mantener esta afirmación con un argumento menos riguroso calculando el promedio en equilibrio de la energía cinética de un cúmulo y considerando que la masa es constante. De esta forma también se obtiene la igualdad de la temperatura microscópica y mesoscópica. En el límite de cúmulos muy masivos, las fluctuaciones

<sup>1</sup>Recuérdese que la función de distribución radial  $g(R)$  mide las correlaciones independientes del tiempo entre las partículas. Da la probabilidad de encontrar un par de átomos a la distancia  $R$ , relativa a la probabilidad esperada para una distribución aleatoria de partículas a la misma densidad. Siendo más precisos,  $g(R)\mathcal{V}(\mathbf{R}, \Delta\mathbf{R})/\mathcal{V}_0$  es la probabilidad de encontrar una partícula en la capa esférica de radio  $R$  y anchura  $\Delta\mathbf{R}$ , estando una partícula en el origen. Entendemos por  $\mathcal{V}(\mathbf{R}, \Delta\mathbf{R}) = \Delta\mathbf{R}$  el elemento de volumen de la capa esférica.

relativas de masa son pequeñas y por tanto la igualdad de ambas temperaturas está garantizada.

### 3.3 Resultados de simulación

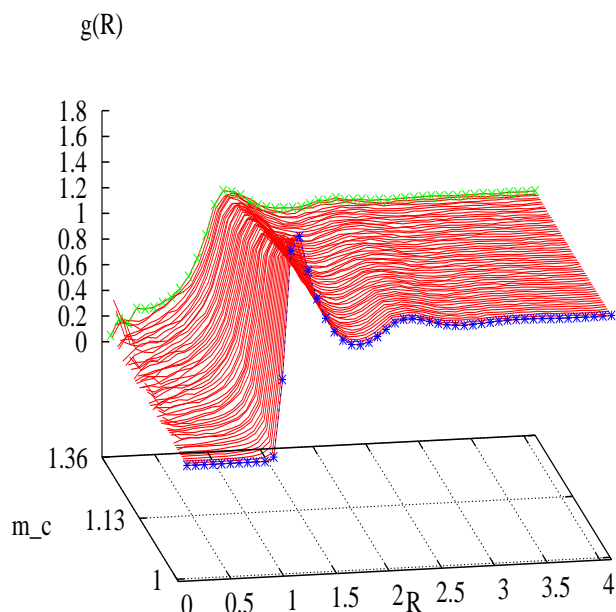
Hemos realizado una simulación de Dinámica Molecular con  $N = 2197$  partículas WCA confinadas en una celda cúbica. El estado termodinámico del sistema está caracterizado por la temperatura  $T = 2$  y la densidad  $\rho = 0.6$  (en unidades reducidas convencionales en la MD representando argón). Este estado corresponde a condiciones típicas de líquido para este sistema.

Inicialmente elegimos los centros de los cúmulos seleccionando un número  $N_c$  de partículas atómicas al azar y situando los centros de cúmulo en las posición de las partículas microscópicas seleccionadas. Esto asegura que si elegimos un número de cúmulos idéntico al número total de partículas microscópicas, cada partícula constituye su propio cúmulo para siempre (nótese que el algoritmo que actualiza las variables de los cúmulos en la Ec.(3.1) es idéntico al de las partículas en ese caso).

A medida que la simulación avanza en el tiempo, calculamos la función de distribución radial de los cúmulos y el correspondiente potencial de fuerza medio. Estudiamos sistemáticamente la dependencia de estas cantidades con el número total de cúmulos  $N_c$ . Variando  $N_c$  estamos cambiando la densidad numérica de los cúmulos, esto es,  $n_c = N_c/L^3$ , donde  $L$  es la dimensión lineal de la caja de simulación que siempre permanece fijada. También hemos cambiado el tamaño típico de un cúmulo definido como  $\lambda_c = (n_c)^{-1/3}$  y la masa típica  $m_c$  definida como el número de partículas atómicas por cúmulo,  $m_c = N/N_c$ . Por lo tanto, los límites para la densidad numérica de cúmulo  $n_c$  son  $\rho$  como la máxima densidad (cuando  $N_c = N$  y tenemos una única partícula por cúmulo) y  $n_c = (3/L)^3$  como la mínima densidad. Este mínimo corresponde a tener tres cúmulos por dimensión lineal. Esta restricción mínima elimina en lo posible la autointeracción de los cúmulos a través de las condiciones de contorno periódicas.

Hemos observado en la figura 3.2 que para el rango de masas de los cúmulos entre  $m_c = 1$  y  $m_c = 2$  la función de distribución radial  $g(R)$  pierde su estructura atómica y se dirige hacia una forma sin estructura prominente.

En la figura 3.3 mostramos la  $g(R)$  para cúmulos de masas comprendidas entre  $m_c = 2$  y  $m_c = 10$ . Las curvas inferiores corresponden a los cúmulos más masivos. La forma de todas las curvas es bastante similar. A medida que la distancia  $R$  decrece también lo hace  $g(R)$ , lo cual significa que es menos probable encontrar cúmulos a pequeñas distancias. Sin embargo, es importante resaltar el pequeño aumento de probabilidad a distancias muy pequeñas, alrededor de 0.2 en unidades reducidas. Sospechamos que ese aumento en  $g(R)$  para distancias  $R$  pequeñas es debido al hecho de que hay una probabilidad no nula de encontrar cúmulos muy próximos entre sí (sobre todo para el caso de cúmulos poco masivos). Este efecto espúreo se ve magnificado por la condición de normalización a la densidad del sistema impuesta sobre la  $g(R)$ . No es más probable encontrar dos cúmulos poco masivos a distancia 0.2 que a distancia 0.5, sino que la capa

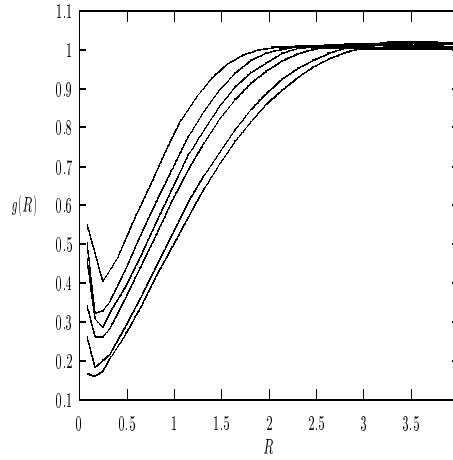


**Figura 3.2:** Función de distribución radial en transición micro-mesoscópica. Entendemos por  $m_c$  la masa promedio de los cúmulos.

esférica correspondiente a estas pequeñas distancias tiene un volumen muy pequeño siendo el cociente número de eventos de cúmulos cercanos/volumen de la concha esférica, relativamente grande. Por lo tanto, se espera que cuando los cúmulos son suficientemente masivos, dichos eventos serán relativamente extraños, y esto se confirma en los resultados de simulación presentados en la figura 3.3 donde el ligero aumento de  $g(R)$  en distancias pequeñas  $R \approx 0$  es menor a medida que aumenta la masa del cúmulo.

El mecanismo físico que produce la forma particular de la función de distribución radial  $g(R)$  no se entiende bien. Para dilucidar mejor el carácter de este potencial efectivo, hemos estudiado la misma dinámica para un gas ideal de partículas no interactuantes. Los resultados muestran esencialmente la misma forma para la  $g(R)$ . Esto sugiere que el potencial atómico no es relevante y que la forma particular de  $g(R)$  para los cúmulos en nivel mesoscópico tiene un origen entrópico, de carácter *volumen excluido* que no es enteramente trivial (ver figura 3.4).

El potencial de fuerza medio obtenido de la expresión (3.2) se muestra en la figura 3.5. Las curvas inferiores corresponden a los valores de masa de cúmulo menores. Este potencial es repulsivo y tiene un rango de interacción que aumenta con la masa del cúmulo. Tiene una altura finita lo cual significa que las partículas que se mueven sometidas a dicho potencial de interacción pueden interpenetrarse. Es un reflejo de la posibilidad real de que los centros de los cúmulos pueden cruzarse. Sin embargo, a medida que el cúmulo



**Figura 3.3:** Función de distribución radial  $g(R)$  para distintos tamaños de cúmulos. En orden descendiente cada curva corresponde a masas promedio de cúmulos de  $m_c = 2, 3, 4, 5, 8, 10$ .

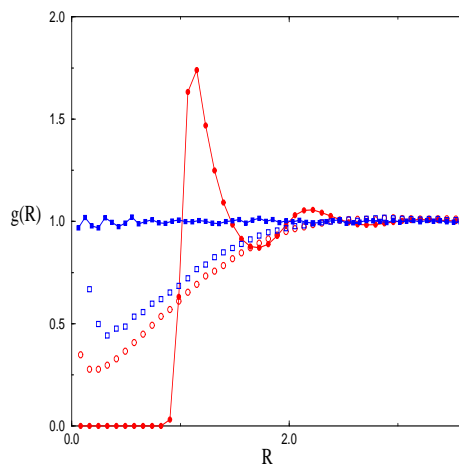
es mayor, es más difícil que dos cúmulos estén cerca.

Hemos intentado encontrar una parametrización sencilla de este potencial de fuerza medio en función de dos magnitudes, el rango del potencial  $R_0$  (que estará relacionado con el alcance de la interacción o el tamaño de los cúmulos) y la altura de la barrera energética  $V_0$ , que nos dará la intensidad de dicha interacción. Con respecto a las formas funcionales de ajuste, hemos observado al representar estos potenciales en ejes lin-log que para  $R > 1$  el decaimiento del potencial se puede aproximar muy bien por una exponencial. Esto sugiere ajustar el potencial de fuerza medio a la siguiente función

$$V(R) = \frac{V_0}{\cosh\left(\frac{R}{R_0}\right)} \quad (3.3)$$

Esta función muestra un decaimiento exponencial a grandes distancias y va suavemente al valor  $V_0$  a distancias nulas. La derivada del potencial en  $R = 0$  es cero y esto implica que la fuerza media no presenta ninguna discontinuidad a medida que dos partículas pasan una muy cerca de otra. Nótese que la función de ajuste (3.3) no presenta la caída a distancias pequeñas de los resultados de simulación de la  $g(R)$ , (sabemos que esta característica desaparece para cúmulos grandes).

La esperanza de encontrar una expresión universal para el potencial de fuerza medio, para cúmulos suficientemente masivos, queda confirmado gráficamente las figuras 3.6(a) y (b). En la figura 3.6(a) representamos el valor de  $V_0$  en función de la longitud típica del cúmulo  $\lambda_c$ . Desafortunadamente, para cúmulos grandes la estadística es menor debido a que el número de cúmulos sobre el cual promediamos para medir  $g(R)$  es menor. Por el contrario, es razonable concluir del gráfico que para grandes longitudes típicas de cúmulo



**Figura 3.4:** Efecto del potencial microscópico en la forma de la función de distribución radial mesoscópica. Se representa en la figura la función de distribución radial para el potencial microscópico WCA (círculos llenos) y en cuadrados rellenos la del gas ideal microscópico. Además representamos la  $g(R)$  mesoscópica para cúmulos de masa media de 5 átomos corresponde al WCA (círculos vacíos) y al gas ideal (cuadrados vacíos). Lógicamente en el gas ideal todos los átomos tienen igual probabilidad de encontrarse a cualquier distancia de otro, de ahí la línea recta. La  $g(R)$  mesoscópica del CWA es muy parecida a la del gas ideal, y tan sólo muestra un ligero efecto repulsivo del potencial.

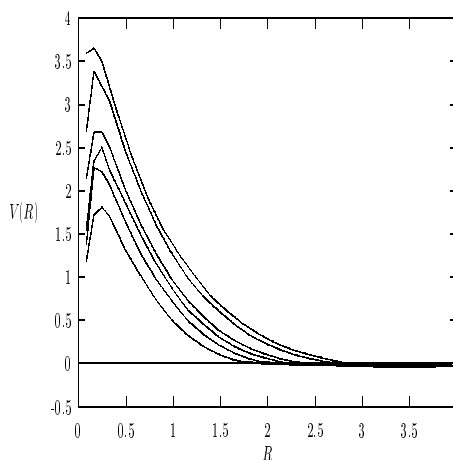
se observa una saturación en la curva. La figura 3.6(b) representa el rango del potencial en función del tamaño del cúmulo donde se observa una clara dependencia lineal.

### 3.4 Discusión

¿Por qué realizar un descripción de grano grueso en un fluido es una mejora sustancial a la hora de intentar presentar un modelo que lo caracterice?

Por una parte, debemos mencionar que cualquier descripción de grano grueso supone una gran ventaja tanto en la simplicidad del modelo como en computación del mismo. Representamos al sistema con menos variables que además evolucionan en escalas de tiempo más lentas. Por consiguiente, somos capaces de alcanzar tiempos mayores en simulaciones con un menor coste computacional: cantidad inferior de almacenamiento de datos y menor necesidad de recursos informáticos. Sin embargo, hay que decir que en el *coarse graining* siempre perdemos información y detalles sobre el sistema. Hay que estar muy seguro de que las variables de grano grueso seleccionadas son capaces de describir el fenómeno que nos interesa.

En el caso de los sistemas fluidos representados con la Dinámica de Partículas Disipativas, sabemos que el sistema se describe con la dinámica de objetos, entendidos como

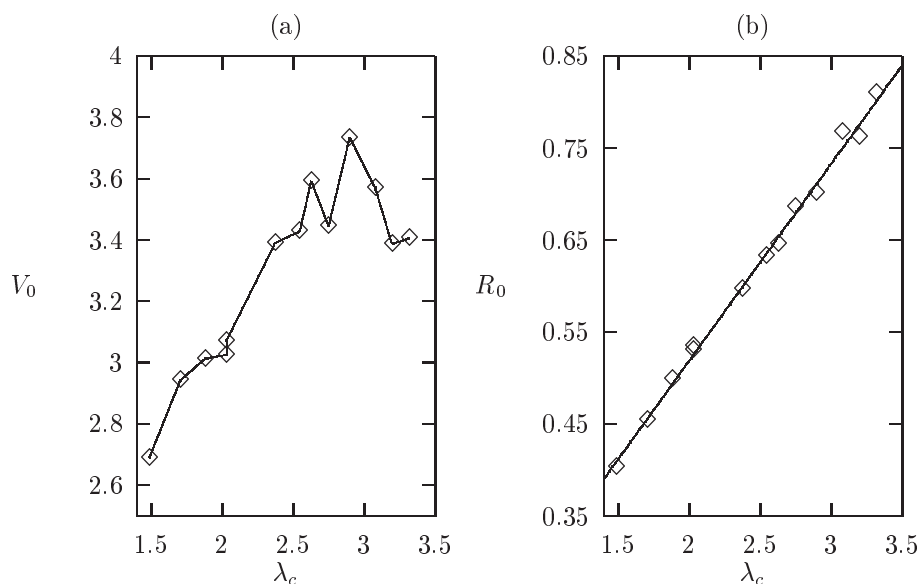


**Figura 3.5:** El potencial de fuerza medio derivado de las funciones de distribución radial de la figura 3.3, de acuerdo con la Ec.(3.2). En orden ascendente para masas crecientes.

*gotas o partículas de fluido* en sentido vago. En una simulación numérica de DPD lo natural es seleccionar como unidad de longitud la distancia típica entre dichas *partículas* (y por tanto la densidad numérica queda fijada automáticamente al valor 1 en estas unidades), como unidad de energía la barrera energética  $V_0$ , y como unidad de masa la masa típica de esas partículas disipativas (en el modelo original se toma constante e igual para todas ellas). De esta forma hemos seleccionado las unidades espacio-temporales que corresponden al nivel de descripción simplificada o de grano grueso del fluido.

El paso de tiempo utilizado en las simulaciones de DPD debe ser, en general, una pequeña fracción de esta unidad temporal que, a su vez, debe ser bastante grande comparado con el paso de tiempo típico de la Dinámica Molecular. Es más, el potencial blando permite utilizar pasos de tiempo incluso más grandes en sus unidades correspondientes comparadas con las de MD. En contraposición a los potenciales que se usan en las simulaciones MD (tipo Lennard-Jones) no se producen inestabilidades debido a que se alcancen energías potenciales demasiado altas en un único paso de tiempo. Se debe apreciar, sin embargo, que en comparación con el potencial de Lennard-Jones, este tipo de potenciales blandos son menos eficientes en el intercambio de momento en cada colisión. Por tanto, lo que ganamos al aumentar el paso de tiempo gracias al tipo de potencial blando se pierde debido a que debemos simular un mayor intervalo temporal para obtener resultados estadísticamente relevantes.

Como vemos, la verdadera ventaja de la DPD sobre MD está en el significado diferente de las escalas de espacio y tiempo que representan los modelos. Esta idea se refleja mejor si consideramos una simulación MD realista del caso de una suspensión coloidal. La escala temporal de evolución de las partículas coloidales (pesadas) es muchos órdenes



**Figura 3.6:** Parámetros de ajuste del potencial de fuerza medio, la barrera energética  $V_0$  y el rango  $R_0$ , para diferentes tamaños de cúmulos.

de magnitud mayor que la escala de evolución de las partículas atómicas (ligeras) que forman el solvente. Por el contrario, si utilizamos partículas disipativas para simular dicha suspensión, en particular, si representamos el solvente en una descripción de *grano grueso*, podemos reducir la diferencia entre las escalas de los dos tipos de partículas presentes en nuestra simulación. De esta forma, los cúmulos pesados (las partículas disipativas) evolucionan mucho más lentamente, en escalas temporales comparables a aquellas de las partículas coloidales. O sea, la diferencia entre la escala mesoscópica del solvente (partículas DPD) y las de las partículas coloidales es mucho menor que la que hay entre los átomos del solvente (partículas MD) y los coloides.

¿Cuál es el origen de la forma tan particular de la función de distribución radial  $g(R)$  mesoscópica? Es una fuerza de volumen excluido que casi no presenta dependencias importantes del potencial de interacción molecular. De hecho, para el gas ideal y el potencial WCA atómicos, se obtiene prácticamente la misma función de distribución radial mesoscópica. Es interesante resaltar que una simulación de teselas de Voronoi rigurosa, sin ninguna dinámica entre ellas reflejaría una  $g(R)$  absolutamente plana, es decir, equiprobabilidad de encontrar a cualquier tesela a cualquier distancia de otra. La dinámica mesoscópica es la responsable final de esta dificultad de interpenetración para los cúmulos. Por supuesto, es un impedimento “blando”, porque con suficiente energía se puede superar la barrera energética. Otro punto importante referente a la forma de la fun-



ción de distribución radial mesoscópica se observa en la figura 3.2: la transición micro-mesoscópica en la  $g(R)$  es inmediata, se observa la pérdida de los detalles del potencial atómico en el momento que a los cúmulos le corresponde más de un átomo.

El potencial de fuerza medio extraído de la función de distribución radial mesoscópica no coincide en general con el potencial real que actúa entre las mesopartículas, en el sentido en que es una aproximación, que involucra suposición de interacción a pares, o una teoría de campo medio. Una prueba sencilla de ello sería que si reprodujésemos la evolución de los cúmulos con este potencial, encontraríamos desviaciones o divergencias de las trayectorias de los cúmulos respecto de la simulación de la cual hemos extraído ese potencial. Simplemente esperamos que el potencial que hemos inferido capture al menos *parte* de la dinámica del sistema, aunque no con todo el detalle, por supuesto. Sabemos que cualquier procedimiento de grano grueso conlleva la presencia de disipación y ruido térmico en el nivel más simplificado como recordatorio de los grados de libertad eliminados. Sería interesante derivar analíticamente la ley de fuerza entre los cúmulos de la misma forma que en que se puede obtener en el ejemplo de la cadena armónica unidimensional (Español, 1996) anteriormente mencionado. En un análisis más riguroso, que se escapa de la intención de este trabajo, estos efectos (disipación y fluctuaciones térmicas) deberían ser incluidos adecuadamente en la descripción del fluido en términos de cúmulos, además de la interacción conservativa provocada por el potencial suave.

La DPD ofrece un esquema mesoscópico razonable en el que se reproduce el comportamiento hidrodinámico, sin embargo, la forma en que las fuerzas disipativas y aleatorias se han introducido es bastante *ad hoc*. Estos efectos de la disipación y el ruido se introducen en el modelo por argumentos de simetría y simplicidad. La fuerza disipativa es lineal en las velocidades y además es invariante bajo translaciones y transformaciones galileanas. El término de ruido está fijado por el teorema de fluctuación-disipación (Español y Warren, 1995). Todas estas fuerzas tienen un rango espacial finito fijado por una función peso. A la luz del análisis realizado en este capítulo parece natural elegir esta función peso precisamente como el mismo potencial suave que hemos inferido en este trabajo. En el algoritmo original de Hoogerbrugge y Koelman (1992) la parte conservativa está dada por un potencial lineal repulsivo que también se utiliza como la función peso de la parte disipativa. Esta función de potencial depende de la densidad de puntos a través de la condición de normalización que, aparte de factores numéricos, se puede demostrar que la satisface también el potencial de la Ec.(3.2).

En este capítulo nos hemos limitado a elegir como variables mesoscópicas las posiciones y velocidades de los cúmulos, para quedarnos en el mismo plano de descripción del modelo isoterma original de la DPD. No hemos introducido otras variables termodinámicas para caracterizar dichos cúmulos. Para una representación más completa del fluido, las ecuaciones de movimiento de los cúmulos se pueden extender tomando como variables mesoscópicas además de la posición y velocidad de los cúmulos, también su masa y su energía interna. La hipótesis de equilibrio local nos permite obtener ecuaciones cerradas para ese conjunto de variables mesoscópicas (Español, 1996). Estas ecuaciones son, evidentemente, las ecuaciones de la hidrodinámica fluctuante. Esta extensión la

realizaremos en capítulos subsiguientes. Lo que proponemos es un algoritmo bastante similar a la DPD que discretice en una malla arbitraria lagrangiana las ecuaciones de la hidrodinámica fluctuante.

Como hemos mencionado en el capítulo introductorio, la Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH) constituye una discretización lagrangiana de las ecuaciones hidrodinámicas. Es similar a la DPD excepto que en ella no están presentes las fluctuaciones térmicas. La estructura matemática del método que ofrece una solución del continuo macroscópico se parece a las ecuaciones diferenciales ordinarias del enfoque microscópico de la Dinámica Molecular atomista. En la referencia (Kum y Hoover, 1994) se muestra que para un fluido ideal con una presión que depende cuadráticamente de la densidad, las ecuaciones de la SPH son isomorfas a las ecuaciones de la Dinámica Molecular, donde la función peso (utilizada para la discretización de las ecuaciones) juega el papel del potencial interatómico. Por lo tanto, parece bastante natural utilizar como función peso en SPH el potencial de fuerza medio escalado inferido en este trabajo, tal y como ya hemos dicho para la DPD. Hay varias razones para esta propuesta:

- Primero, se ha observado que la forma de la función peso tiene efectos cualitativos en el movimiento de las mesopartículas SPH para otras funciones peso ligeramente diferentes. Por ejemplo, se ha observado en simulaciones de SPH una tendencia general en el sistema de pares de partículas próximos que se mueven continuamente de manera asociada. Este efecto a pares ocurre cuando utilizamos la función de peso de Monaghan en vez de la de Lucy (Kum *et al.*, 1995).

- Segundo, se observa un congelamiento de las partículas (lo que hace que el sistema se comporte artificialmente como un sólido) cuando la presión del sistema es suficientemente grande, lo que conduce a efectos viscoelásticos espúreos (Kum *et al.*, 1995). Este hecho precisamente limita drásticamente la técnica SPH cuando se simula los flujos subsónicos a alta presión (Kum *et al.*, 1995). Un fenómeno similar también se ha encontrado en algunos trabajos de DPD (Koelman y Hoogerbrugge, 1993; Español, 1995).

Por lo tanto, sugerimos un estudio extensivo y sistemático de la forma del potencial escalado que hemos obtenido en función del estado termodinámico del fluido microscópico. Es muy importante poder disponer de funciones peso en la SPH (y de fuerzas conservativas en la DPD) que no provoquen la inestabilidad de congelamiento (excepto, obviamente, cuando el fluido microscópico esté sufriendo una transición de fase líquido-sólido). Dicho de otro modo, pensamos que usando una función peso que sea dependiente del estado termodinámico podríamos librarnos del artefacto del congelamiento y del efecto extraño de pares de partículas con sus trayectorias altamente correlacionadas.

En realidad, con este tipo de análisis hemos conectado la DPD y la SPH. La comparación entre la DPD y la SPH sugiere mejoras en ambos algoritmos. Por un lado, la DPD tiene un estado de equilibrio bien definido y presenta fluctuaciones térmicas pero la manera de incorporar en ella las fuerzas viscosas es bastante *ad hoc*. Pero todavía no está claro como relacionar los parámetros propios del modelo con las propiedades macroscópicas (tales como los coeficientes de transporte) del fluido que queremos representar. Por el contrario, la SPH tiene definida la forma de incluir las fuerzas viscosas pero le falta in-

corporar el efecto de las fluctuaciones térmicas. Una visión unificadora, síntesis de ambos métodos, será el objetivo de los próximos capítulos.



## **Parte II**

# **GENERIC: DPD, SPH y Voronoi**



## Capítulo 4

# La SPH y la DPD bajo el prisma GENERIC

*En este capítulo analizamos la Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH) bajo el marco GENERIC y la generalizamos al incorporar las fluctuaciones térmicas correctamente. Vemos que una elección más sencilla de los términos de ruido reproduce el modelo de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). En este contexto esclarecemos el sentido físico de las fuerzas conservativas del modelo DPD. Vemos que los dos algoritmos tienen las siguientes propiedades: la masa, el momento y la energía son magnitudes conservadas, la entropía es una función no decreciente en el tiempo y ambos modelos tienen incorporadas las fluctuaciones térmicas, de forma termodinámicamente consistente.*

### 4.1 Introducción

En el capítulo anterior, hemos visto que la DPD es, en un sentido vago, similar al método conocido como SPH (Español *et al.*, 1997; Español, 1997b, 1998a). Realizando un *coarse-grainig* de un fluido, hemos obtenido un potencial de fuerza medio repulsivo entre las mesopartículas fluidas que nos da una idea de la naturaleza física de las fuerzas conservativas en la DPD: son fuerzas de volumen excluido o de origen entrópico. Sin embargo, desconocemos la forma de simular con DPD sistemas con comportamientos termodinámicos variados.

Por otra parte, sabemos que las partículas SPH deben ser entendidas como porciones de fluido que se mueven coherentemente con el flujo (como los nodos de una malla lagrangiana irregular). El problema de la SPH es que no incluye las fluctuaciones térmicas (ni en forma de un tensor de tensiones aleatorio ni a través de un flujo de calor como en la teoría de las fluctuaciones hidrodinámicas de Landau y Lifshitz (1959)). Por lo tanto, es discutible la validez del método para el estudio de fluidos complejos a escalas mesoscó-

picas donde dichas fluctuaciones son importantes. Las únicas fluctuaciones observables en SPH tienen un origen puramente numérico debido a la discretización de las ecuaciones de Navier-Stokes en términos de partículas. Obsérvese que las fluctuaciones de velocidad consideradas en la SPH, por ejemplo, en (Hoover *et al.*, 2000) no se corresponden con las fluctuaciones térmicas de la teoría de las fluctuaciones hidrodinámicas de Landau y Lifshitz (1959).

En este capítulo, utilizando el formalismo GENERIC, damos una solución a estos problemas básicos en la SPH y la DPD. Extraemos, por analogía con el análisis de la SPH y de manera natural, el sentido físico de las fuerzas conservativas en el modelo DPD. Primero presentaremos el formalismo de dos generadores (GENERIC) que garantiza la consistencia termodinámica, (Grmela y Öttinger, 1997; Öttinger y Grmela, 1997; Öttinger, 1997, 1998a,b). Posteriormente, analizaremos la SPH y la DPD dentro de dicho contexto: Formulamos el modelo lagrangiano discreto de la SPH incluyendo las fluctuaciones térmicas correctas y veremos cómo una ligera variación en la forma del ruido nos conduce al modelo DPD con *cualquier comportamiento termodinámico*.

## 4.2 El formalismo GENERIC

Por completitud del capítulo presentamos en esta sección el formalismo GENERIC, recientemente desarrollado por Grmela y Öttinger en (Grmela y Öttinger, 1997; Öttinger y Grmela, 1997).

El formalismo GENERIC (acrónimo de **General Equation for Non Equilibrium Reversible Irreversible Coupling**) establece que todas las ecuaciones de transporte relevantes en la termodinámica de no equilibrio presentan una estructura reconocible. Un gran número de ejemplos confirman esta afirmación: la termodinámica lineal irreversible, la hidrodinámica relativista y no relativista (Öttinger, 1998b), la ecuación de Boltzmann (Öttinger, 1997), la teoría cinética de polímeros (Öttinger, 1998a), por mencionar algunos, tienen todos la estructura GENERIC.

No se trata sólo de una manera de reescribir las ecuaciones de transporte tradicionales en un lenguaje transparente, sino que permite derivar de una forma bastante sencilla ecuaciones dinámicas con sentido físico para sistemas no considerados hasta ahora. La estructura garantiza la consistencia termodinámica, o sea, *asegura que se satisfacen la primera y segunda ley de la de la Termodinámica*.

Para describir un sistema, primeramente hay que realizar una buena elección de las variables. Para ello hay que saber cuáles son las características relevantes del fenómeno que nos interesa describir. Hay que decidir cuál es el nivel de descripción apropiado para ese fenómeno en concreto, y saber si el conjunto de variables seleccionado en dicho nivel es independiente y completo. GENERIC se basa en la idea de que las variables relevantes que describen al sistema en un cierto nivel, denotadas colectivamente por  $x$ , evolucionan en escalas de tiempo perfectamente separadas de las escalas de otras variables que no intervienen en dicha descripción. Es decir, las variables elegidas deben ser capaces de dar una descripción cerrada del sistema. Si es así, el estado actual del sistema depende



sólo de un pasado muy reciente y todos los efectos de memoria pueden ser despreciados. Se trata de una idea recurrente en la mecánica estadística de no equilibrio iniciada en los trabajos pioneros de Zwanzig (1961) y Mori (1965). En realidad, la estructura GENERIC puede ser *deducida* a partir de primeros principios utilizando operadores de proyección estándar (Öttinger, 1998a).

Los bloques básicos en el formalismo GENERIC son dos potenciales y dos operadores lineales. Los potenciales son la energía  $E(x)$  y la entropía  $S(x)$ , definidas como funciones de las variables  $x$  que hemos elegido para describir el estado del sistema. Los operadores lineales son  $L(x)$  y  $M(x)$ . Las ecuaciones dinámicas deterministas GENERIC repiten siempre la estructura

$$\frac{dx}{dt} = L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} + M(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x}. \quad (4.1)$$

Hay que entender que  $\partial/\partial x$  generalmente implica derivadas funcionales más que derivadas parciales, ya que  $x$  puede representar campos dependientes de la posición, tales como el campo de densidad  $\rho(\mathbf{r}, t)$ .

Reconocemos al primer sumando del lado derecho de la ecuación (4.1) como la parte *reversible* de la dinámica. El segundo es la parte *irreversible*. El punto fuerte de GENERIC surge de las exigencias concretas respecto a ciertas simetrías en las matrices  $L(x)$  y  $M(x)$  que limitan las posibilidades sobre su modelado físico.

1. La matriz  $L(x)$  es antisimétrica y satisface la identidad de Jacobi (hecho que está relacionado con la invariancia de la estructura temporal). Básicamente describe efectos cinemáticos (reversibles) y está dada principalmente por la elección de las variables y su comportamiento bajo transformaciones espaciales.
2. La matriz  $M(x)$  es simétrica y semidefinida positiva. Juega el papel de las ecuaciones constitutivas (propiedades materiales dinámicas) y responde, por tanto, de la dinámica irreversible.

Pero más importante todavía, se deben satisfacer además las condiciones de *degeneración* siguientes

$$\begin{aligned} L(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x} &= 0, \\ M(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

¿Qué están expresando estas condiciones? El requisito de que el gradiente  $\frac{\partial S(x)}{\partial x}$  esté en núcleo de  $L(x)$  expresa la naturaleza reversible de la contribución de  $L(x)$  a la dinámica: la forma funcional de la entropía debe ser tal que no puede ser afectada por el operador que genera la dinámica reversible. La condición de que el gradiente  $\frac{\partial E(x)}{\partial x}$  esté a su vez en el espacio nulo de  $M(x)$  expresa la conservación de la energía total dada por la contribución de  $M(x)$  a la dinámica.

Estas propiedades aseguran que la energía total es un invariante dinámico,  $\dot{E} = 0$ , y que la entropía es una función no decreciente del tiempo,  $\dot{S} \geq 0$ , como se puede demostrar fácilmente por simple aplicación de la regla de la cadena y de las ecuaciones de movimiento (4.1). En otras palabras, *aseguran la consistencia termodinámica al satisfacerse la primera y segunda ley de la Termodinámica*.

En el caso de que haya otros invariantes dinámicos,  $I(x)$ , en la evolución del sistema (como por ejemplo el momento lineal o angular),  $L(x)$  y  $M(x)$  deben satisfacer otras condiciones adicionales. En particular,

$$\begin{aligned}\frac{\partial I(x)}{\partial x} \cdot L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial I(x)}{\partial x} \cdot M(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x} &= 0.\end{aligned}\quad (4.3)$$

que aseguran precisamente que  $dI(x)/dt = 0$ .

Las ecuaciones deterministas (4.1) son, en realidad, una aproximación en la que se han despreciado las fluctuaciones térmicas. Pero si nuestro nivel de descripción del sistema necesita ruido, la dinámica general queda descrita por ecuaciones diferenciales estocásticas o, equivalentemente, por una ecuación de Fokker-Planck (FPE) que gobierna la función de probabilidad  $\rho = \rho(x, t)$ . Esta FPE se escribe

$$\partial_t \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[ \rho(x, t) \left[ L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} + M(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x} \right] - k_B M(x) \cdot \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right], \quad (4.4)$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La función de distribución de las variables de un sistema en equilibrio está dada por la función de distribución de Einstein. Se puede probar esta afirmación bajo la hipótesis (bastante general) del carácter *mixing* de la dinámica microscópica del sistema (Español y de la Rubia, 1992)). Si la dinámica microscópica asegura la existencia de invariantes dinámicos como la energía  $E(x)$  y, quizás otros  $I(x)$ , entonces la distribución de Einstein toma la forma

$$\rho^{\text{eq}}(x) = g(E(x), I(x)) \exp \left\{ \frac{S(x)}{k_B} \right\} \quad (4.5)$$

donde la función  $g$  queda completamente fijada por la distribución inicial de los invariantes dinámicos. Por ejemplo, si en el instante inicial se conoce con elevada precisión el valor de los invariantes  $E(x)$  e  $I(x)$ , en particular, si toman los valores  $E_0, I_0$  respectivamente, entonces, la función de distribución de Einstein se particulariza a

$$\rho^{\text{eq}}(x) = \frac{\delta(E(x) - E_0) \delta(I(x) - I_0)}{\Omega(E_0, I_0)} \exp \left\{ \frac{S(x)}{k_B} \right\}, \quad (4.6)$$

con el factor de normalización adecuado  $\Omega(E_0, I_0)$ .

Para que la ecuación de Fokker-Planck (4.4) tenga como (única) solución de equilibrio la función de distribución de Einstein las matrices  $L(x)$ ,  $M(x)$  deben verificar que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[ L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right] &= 0, \\ M(x) \cdot \frac{\partial I}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

La primera condición se puede entender como una condición de incompresibilidad sobre la dinámica reversible en el espacio de estados  $x$  y, además, ha sido derivada independientemente con operadores de proyección (Öttinger, 1998a). La segunda condición es simplemente el requisito para que la parte disipativa de la dinámica conserve la energía total y cualquier otro invariante dinámico presente.

Cuando las fluctuaciones térmicas son necesarias para la descripción de nuestro sistema, la función entropía  $S(x)$  puede ser una función *decreciente* en el tiempo. Sin embargo, esto no significa una violación de la segunda ley de la termodinámica, porque si definimos el *funcional de entropía* como

$$\mathcal{S}[\rho_t] = \int S(x)\rho(x,t)dx - k_B \int \rho(x,t) \ln \rho(x,t)dx, \quad (4.8)$$

es posible demostrar, utilizando la ecuación de Fokker-Planck (4.4), que este funcional es estrictamente creciente en el tiempo:  $\partial_t \mathcal{S}[\rho] \geq 0$ . Dicho de otra forma, el funcional de entropía juega el papel de una función de Lyapunov.

Finalmente, las ecuaciones estocásticas que son matemáticamente equivalentes a la ecuación previa de Fokker-Planck (Gardiner, 1983; Öttinger, 1996) (en la interpretación de Itô) son

$$dx = \left[ L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} + M(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x} + k_B \frac{\partial}{\partial x} \cdot M(x) \right] dt + d\tilde{x}. \quad (4.9)$$

Es interesante comparar (4.9) con las ecuaciones deterministas (4.1). En particular resaltar la aparición del término de ruido y de un término adicional, proporcional a  $k_B$ , en la dinámica determinista. El término propiamente estocástico  $d\tilde{x}$  es una combinación lineal de incrementos independientes del proceso de Wiener y satisface la regla mnemotécnica de Itô

$$d\tilde{x}d\tilde{x}^T = 2k_B M(x)dt, \quad (4.10)$$

lo que significa que  $d\tilde{x}$  es un infinitesimal de orden  $dt^{1/2}$  (Gardiner, 1983). La Ec.(4.10) es una forma compacta y formal del teorema de fluctuación-disipación.

A la hora de formular nuevos modelos es a veces conveniente especificar los ruidos  $d\tilde{x}$  directamente, en vez de la matriz  $M(x)$ , ya que, por la condición (4.10), la matriz  $M(x)$  tiene las propiedades adecuadas: es automáticamente definida simétrica y semidefinida

positiva. Para preservar la conservación de la energía y el resto de invariantes dinámicos en el tiempo, es necesario un requisito mucho más estricto para la forma concreta de  $d\tilde{x}$ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial E(x)}{\partial x} \cdot d\tilde{x} &= 0, \\ \frac{\partial I(x)}{\partial x} \cdot d\tilde{x} &= 0,\end{aligned}\tag{4.11}$$

que implican precisamente las ecuaciones (4.2) y (4.7).

Es sencillo interpretar el significado geométrico de (4.11): Los pequeños “golpes aleatorios” producidos por el ruido  $d\tilde{x}$  sobre el estado  $x$  son ortogonales a los gradientes de  $E(x), I(x)$ . Estos gradientes son vectores perpendiculares a las hipersuperficies de energía constante  $E(x) = E_0$  y de invariantes dinámicos constantes  $I(x) = I_0$ . Por tanto, las fluctuaciones mantienen siempre al estado  $x$  en la hipersuperficie de invariantes dinámicos.

Acabamos esta sección resaltando que el tamaño de las fluctuaciones está gobernado (formalmente) por la constante de Boltzmann  $k_B$ . Las fluctuaciones se pueden eliminar de dicha ecuación tomando el límite  $k_B \rightarrow 0$  (sin cambiar los elementos que constituyen la estructura GENERIC  $E(x), S(x), L(x), M(x)$ ), de tal manera que  $k_B$  puede ser considerado como un pequeño parámetro que controla las fluctuaciones. Si tomamos el límite  $k_B \rightarrow 0$ , las ecuaciones diferenciales estocásticas (4.9) se convierten en las ecuaciones deterministas (4.1) y la ecuación de Fokker-Planck (4.4) tiene sólo primeras derivadas de la misma forma que la ecuación de Liouville. Precisamente en este límite, la función de distribución  $\rho(x, t)$  no tiene dispersión y es esencialmente una función delta de Dirac evaluada en la solución de las ecuaciones deterministas. En este caso, el funcional de la entropía  $\mathcal{S}[\rho]$  se reduce, como debe ser, a la función entropía  $S(x)$  que es una función no decreciente en el tiempo.

### 4.3 Aplicaciones de GENERIC al modelo SPH

El problema básico en cualquier descripción de no equilibrio de un sistema dado es identificar el conjunto de variables relevantes de dicho sistema. Vamos a analizar el conjunto de dichas variables en la dinámica de no equilibrio para el modelo SPH. Para simplificar, comenzaremos con la SPH sin disipación. Recordemos que el método ya ha sido presentado en la sección (1.4).

Sabemos que en la SPH la masa  $m_i$  de cada una de las partículas es constante y que están situadas en las posiciones  $\mathbf{R}_i$  con momentos  $\mathbf{P}_i$ . Se define además una variable densidad  $\rho_i$  asociada a cada partícula

$$\rho_i = \sum_j m_j W(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)\tag{4.12}$$

a través de una función peso  $W(r)$  (con forma de campana de soporte finito  $h$  y normalizada a la unidad). Con esta definición se ve que si las partículas están muy cerca de

la partícula  $i$ , la densidad definida por la Ec.(4.12) es mucho mayor en esa región del espacio. A partir de la densidad podemos asignar un volumen asociado a cada partícula fluida

$$\mathcal{V}_i(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \frac{m_i}{\rho_i}. \quad (4.13)$$

(Obsérvese que, en SPH, tanto la densidad como el volumen de cada partícula son funciones del conjunto de las posiciones de las partículas del sistema). Al hablar de pseudo-partículas SPH o *partículas fluidas*, nos referimos a porciones de fluido o conjuntos de moléculas que se mueven siguiendo los movimientos colectivos. Por tanto, parece razonable considerar que estas partículas fluidas son pequeños sistemas termodinámicos con su centro de masa situado en  $\mathbf{R}_i$ , con momento  $\mathbf{P}_i$ , volumen  $\mathcal{V}_i$  definido en (4.13), masa (fija)  $m_i$ , y entropía  $S_i$  (o energía interna  $\mathcal{E}_i$ ). Aunque son sistemas termodinámicos en el sentido que se puede definir una función de entropía, se supone que las partículas fluidas son suficientemente pequeñas como para sufrir el efecto de las fluctuaciones estocásticas provocadas por las moléculas o átomos subyacentes que constituyen dicha mesopartícula fluida.

Por tanto, el estado del sistema SPH queda descrito por el conjunto de variables independientes  $x = \{\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_i, m_i, S_i, i = 1, \dots, M\}$ , siendo  $M$  el número total de partículas fluidas SPH.

Los dos elementos básicos del formalismo GENERIC son la energía y la entropía del sistema en función de las variables seleccionadas, para los que proponemos la siguientes expresiones

$$\begin{aligned} E(x) &= \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + \mathcal{E}(\mathcal{V}_i, m_i, S_i), \\ S(x) &= \sum_i S_i, \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde  $\mathcal{E}(\mathcal{V}_i, m_i, S_i)$  es la energía interna de la mesopartícula fluida  $i$  en función de sus variables extensivas. Como en el tratamiento habitual de la hidrodinámica, suponemos la hipótesis de equilibrio local (de Groot y Mazur, 1964). Por tanto, la energía interna de las partículas fluidas es la misma función de la masa, volumen y entropía que la de la energía interna total en equilibrio en función de las variables extensivas del sistema total. Podemos ahora calcular las derivadas de  $E(x)$  y  $S(x)$

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \begin{pmatrix} \sum_j \frac{\partial \mathcal{E}_j}{\partial \mathcal{V}_j} \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} \\ \mathbf{v}_i \\ 0 \\ T_i \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial S(x)}{\partial x} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.15)$$

con las definiciones termodinámicas habituales para la velocidad de las partículas fluidas, la presión y la temperatura (que son funciones de las variables extensivas  $\mathcal{V}_i, m_i, S_i$ )

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m_i},$$

$$\begin{aligned} P_j &= - \left. \frac{\partial \mathcal{E}_j}{\partial \mathcal{V}_j} \right|_{m_j, S_j}, \\ T_i &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial S_i} \right|_{m_i, \mathcal{V}_i}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Definamos ahora una cantidad relevante para el resto del desarrollo de la sección, la derivada del volumen SPH definido en (4.13) con respecto a las posiciones de las partículas. Se calcula fácilmente

$$\Omega_{ij} \equiv \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} = - \frac{m_j}{\rho_j^2} (m_i \omega_{ji} + \delta_{ij} \sum_k m_k \omega_{ik}), \quad (4.17)$$

siendo

$$\omega_{ij} = W'(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij}. \quad (4.18)$$

La prima aquí se refiere a la derivada respecto al argumento y  $\mathbf{e}_{ij}$  es el vector unitario en la línea que une las partículas  $i, j$ , ( $\omega_{ij}$  es antisimétrica en el cambio  $ij$ ). Análogamente se define

$$\Omega_{ji} \equiv \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{m_i}{\rho_i^2} (m_j \omega_{ij} - \delta_{ij} \sum_k m_k \omega_{ik}). \quad (4.19)$$

Construimos ahora la matriz  $L(x)$  del modelo SPH que representa a la hidrodinámica en versión lagrangiana para un fluido no viscoso. Imponemos que la parte reversible de las ecuaciones de movimiento debe ser

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{R}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i, \\ \dot{m}_i|_{\text{rev}} &= 0, \\ \dot{S}_i|_{\text{rev}} &= 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Es decir, la posición de la partícula fluida cambia exclusivamente de acuerdo con su velocidad (tal y como corresponde a una descripción en términos de partículas lagrangianas de masa  $m_i$ ) y, obviamente, como cualquier dinámica reversible no debe provocar ninguna variación en el contenido de entropía de la partícula fluida. Recordemos que las masas son constantes por definición en SPH.

Si analizamos el término  $L \cdot \nabla E$  en la Ec.(4.1) con las derivadas de la energía dadas en (4.15), la matriz  $L(x)$  más simple que se nos pueda ocurrir y que produce las ecuaciones deseadas tiene una estructura de  $M \times M$  bloques  $\mathbf{L}_{ij}$  de tamaño  $8 \times 8$  de la forma

$$\mathbf{L}_{ij} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{1} \delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

La última y la penúltima fila aseguran la invariancia de  $m_i$  y de  $S_i$ , (por antisimetría la última y penúltima columna quedan fijadas). La primera fila preserva la ecuación de movimiento para la posición y la primera columna también está definida obligatoriamente por antisimetría.

La matriz  $L(x)$  es antisimétrica porque  $\mathbf{L}_{ij} = -\mathbf{L}_{ji}^T$  y satisface las condiciones de degeneración Ecs.(4.2).

Tenemos que considerar también los invariantes dinámicos  $I(x)$  si queremos preservarlos en el modelo de partículas SPH. En nuestro caso, son el momento total  $\mathbf{P}_0 = \sum_i \mathbf{P}_i$ , y la masa total  $\mathcal{M}_0 = \sum_i m_i$ . Comprobemos su efecto sobre los invariantes, Ecs.(4.3). Tenemos que la masa total y el momento total cumplen la condición, debido a que  $\Omega_{ij}$  obedece

$$\sum_i \Omega_{ij} = 0. \quad (4.22)$$

Finalmente, podemos garantizar la primera condición en las ecuaciones Ecs.(4.7) ya que también se satisface la identidad siguiente

$$\sum_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i} \cdot (\Omega_{ij} P_j) = 0. \quad (4.23)$$

Las ecuación reversible resultante de aplicar  $\dot{x}|_{\text{rev}} = L \cdot \nabla E$  para el momento es

$$\dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{rev}} = \sum_j \Omega_{ij} P_j. \quad (4.24)$$

Para algunas variables dependientes interesantes, podemos aplicar la regla la cadena y obtener sus ecuaciones reversibles. En concreto, para el volumen

$$\dot{V}_i|_{\text{rev}} = \sum_j \Omega_{ji} \cdot \dot{\mathbf{R}}_j|_{\text{rev}} = \sum_j \Omega_{ji} \cdot \mathbf{v}_j \quad (4.25)$$

y para la energía interna

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{E}}_i|_{\text{rev}} &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \mathcal{V}_i} \right|_{m_i, S_i} \dot{V}_i|_{\text{rev}} + \left. \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial m_i} \right|_{\mathcal{V}_i, S_i} \dot{m}_i|_{\text{rev}} + \left. \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial S_i} \right|_{m_i, \mathcal{V}_i} \dot{S}_i|_{\text{rev}} \\ &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \mathcal{V}_i} \right|_{m_i, S_i} \dot{V}_i|_{\text{rev}} = -P_i \sum_j \Omega_{ji} \cdot \mathbf{v}_j. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Es interesante analizar las ecuaciones de evolución para las variables del momento, volumen y energía interna de las mesopartículas. Vamos a compararlas con las ecuaciones de Euler para un fluido no viscoso, en términos de campos continuos. Desde el punto de vista macroscópico del continuo, estas ecuaciones son:

- la ecuación de continuidad

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t), \quad (4.27)$$

- la ecuación de balance para el momento

$$\partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = -\nabla P(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \quad (4.28)$$

- la ecuación para la energía interna por unidad de masa

$$\partial_t \epsilon(\mathbf{r}, t) = -\frac{P(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \epsilon(\mathbf{r}, t), \quad (4.29)$$

o en versión entrópica

$$\partial_t s(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot s(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (4.30)$$

En estas ecuaciones,  $\rho(\mathbf{r}, t)$  es el campo de densidad de masa,  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  es el campo de densidad de momento (siendo, por tanto,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  el campo de velocidad),  $s(\mathbf{r}, t)$  el campo de densidad de entropía (entropía por unidad de volumen) y  $\epsilon(\mathbf{r}, t)$  el campo de energía interna por unidad de masa (también conocido como energía interna específica). El campo de presión  $P(\mathbf{r}, t)$  está dado, de acuerdo con la hipótesis de equilibrio local, por  $P(\mathbf{r}, t) = P^{\text{eq}}(\rho(\mathbf{r}, t), s(\mathbf{r}, t))$  donde  $P^{\text{eq}}(\rho, s)$  es la ecuación de estado de equilibrio que nos da la presión macroscópica en términos de la densidad de masa y entropía.

Si definimos la derivada material (también llamada total o sustancial) que nos da la tasa del cambio de alguna cantidad siguiendo la evolución de una partícula con el flujo a través de

$$\frac{d}{dt} = \partial_t + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla, \quad (4.31)$$

usando el campo de volumen específico  $\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) = m/\rho(\mathbf{r}, t)$  (donde  $m$  es una masa de referencia) y definiendo  $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$  como el campo de energía interna, las ecuaciones anteriores se escriben

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{V}}(\mathbf{r}, t) &= \mathcal{V}(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \\ m \dot{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t) &= -\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) \nabla P(\mathbf{r}, t), \\ \dot{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) &= -P(\mathbf{r}, t) \mathcal{V}(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (4.32)$$

donde el punto significa derivada material. Por simple comparación de estas ecuaciones 4.32 con las ecuaciones de movimiento reversibles para el volumen (4.25) y momento (o velocidad) (4.24) de las pseudo-partículas SPH podemos interpretarlas como versiones “discretas”, en términos de partículas lagrangianas, de las ecuaciones continuas para un fluido no disipativo bajo una descripción lagrangiana. Dicho de otra manera, tenemos una representación simplificada de los campos continuos plasmada en un conjunto finito de pseudo-partículas que transportan la masa, el momento y la energía y que interaccionan conservando dichas cantidades.

Si entendemos por la notación  $[f]_i$  el valor del campo o función escalar  $f$ ,  $[\mathbf{f}]_i$  como el valor discreto del campo vectorial y  $[f^{\mu\nu}]_i$  como el valor discreto del campo tensorial



asignado a la partícula  $i$ , entonces reconocemos que la SPH propone como versiones discretas de los operadores las aproximaciones:

$$\begin{aligned}\mathcal{V} \times \text{GRADIENTE} : [\mathcal{V} \nabla f]_i &\approx - \sum_j \Omega_{ij} f_j, \\ \mathcal{V} \times \text{DIVERGENCIA} : [\mathcal{V} \nabla \cdot \mathbf{f}]_i &\approx \sum_j \Omega_{ji} \cdot \mathbf{f}_j, \\ \mathcal{V} \times \text{DIVERGENCIA TENSOR} : [\mathcal{V} \nabla^\nu f^{\mu\nu}]_i &\approx \sum_j \Omega_{ji}^\nu f_j^{\mu\nu}.\end{aligned}\quad (4.33)$$

Si el rango  $h$  de la función interpolante SPH es mucho menor que la escala típica espacial de variación de las variables hidrodinámicas y la distancia típica entre partículas  $\lambda$  es mucho menor que  $h$ , entonces, por ejemplo, es posible probar que  $\mathcal{V}_i \nabla f(r_i) \sim - \sum_j \Omega_{ij} f(r_j)$ . De esta forma, el objeto-vector que nosotros hemos denotado por  $\Omega_{ij}$  en la ecuación (4.17) permite definir una versión discreta del operador  $\mathcal{V} \nabla$ . De igual forma podemos interpretar el resto de operadores discretos.

Para el conjunto de variables independientes, podemos sustituir la forma particular dada en la Ec.(4.17) en las ecuaciones reversibles (4.20) y (4.24) llegamos a las ecuaciones finales

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{R}}_i|_{\text{rev}} &= \mathbf{v}_i, \\ (m_i \dot{\mathbf{v}}_i)|_{\text{rev}} &= - \sum_j m_i m_j \boldsymbol{\omega}_{ij} \left[ \frac{P_j}{\rho_j^2} + \frac{P_i}{\rho_i^2} \right], \\ \dot{m}_i|_{\text{rev}} &= 0, \\ \dot{S}_i|_{\text{rev}} &= 0.\end{aligned}\quad (4.34)$$

Para el volumen y energía interna, sustituyendo en (4.25) y (4.26), tenemos

$$\begin{aligned}\dot{V}_i|_{\text{rev}} &= - \sum_j \frac{m_i}{\rho_i^2} m_j \boldsymbol{\omega}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}, \\ \dot{\mathcal{E}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j \frac{P_i m_i}{\rho_i^2} m_j \boldsymbol{\omega}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij},\end{aligned}\quad (4.35)$$

donde hemos definido la velocidad relativa  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ . Es importante darse cuenta de que obtenemos la forma simetrizada en el momento. Precisamente corresponde a las ecuaciones de la SPH en la forma preferida por Monaghan (1992). Sin embargo, la forma es no simétrica en la ecuación de la energía interna (en contradicción con su propuesta). Dichas formas surgen naturalmente de la estructura GENERIC y de la definición natural de la función de volumen, Ec.(4.13). Precisamente en la literatura sobre el tema (Serna *et al.*, 1996; Hernquist, 1993; Monaghan, 1992; Benz, 1990) existe mucha controversia sobre la gran variedad de implementaciones diferentes de la SPH y sobre las ventajas y

exactitud de unas sobre otras. En algunos de dichos trabajos se menciona que si se usa una forma simetrizada en la ecuación de evolución de la energía interna y si la densidad se calcula con el interpolante SPH, entonces la entropía no se conserva tan bien como la energía. O que si se integra la ecuación de la entropía, la energía total no se conserva exactamente, o incluso que si se utiliza una ecuación de evolución para la densidad de la partícula, la masa total no se conserva exactamente (se entiende, numéricamente en una simulación). GENERIC permite seleccionar una formulación concreta que es plenamente consistente con la primera y segunda ley de la Termodinámica.

Sin embargo, nuestra formulación no soluciona el siguiente problema que es común a todas las versiones SPH propuestas hasta la fecha: dada una partícula  $i$  cuya presión es  $P_i$ , si todas las presiones de las partículas vecinas toman exactamente el mismo valor de la presión  $P_i$ , existe todavía una fuerza remanente sobre dicha partícula  $i$  dada por

$$\dot{\mathbf{v}}_i = -P_i \sum_j m_j \omega_{ij} \left[ \frac{1}{\rho_j^2} + \frac{1}{\rho_i^2} \right], \quad (4.36)$$

que es en general diferente de cero. Esto es físicamente inaceptable porque el estado de equilibrio de un sistema SPH no está dado por una situación en la que todas las partículas están en reposo con valores idénticos para las variables intensivas (presión, potencial químico y temperatura). Sin embargo, se trata de un estado de equilibrio en el que las partículas están sometidas a fuerzas que nunca se cancelan produciendo una *agitación térmica ficticia, de origen numérico, no físico*. En presencia de disipación el sistema relaja a un estado de equilibrio con todas las velocidades nulas pero formando cristales regulares, para los cuales las fuerzas en (4.36) se anulan. Estos cristales tienen cierta elasticidad impropia de un fluido newtoniano. El hecho de que presiones iguales no produzcan fuerza nula debe ser entendido como un artefacto numérico. Este efecto se puede reducir aumentando el solapamiento, es decir, la razón  $s = h/\lambda$  entre el alcance finito  $h$  de la función peso  $W(r)$  y la distancia típica entre partículas fluidas  $\lambda$ . Cuando  $s \gg 1$ , una partícula tiene muchos vecinos. En dicha situación, para una distribución homogénea de partículas, las densidades de las partículas son típicamente las mismas. La suma en (4.36) implicará muchos vecinos, y por isotropía, la suma sobre  $\omega_{ij}$  va a ser muy pequeña. Por tanto, podemos reducir arbitrariamente el artefacto numérico al precio de aumentar el número de vecinos, y por tanto, el tiempo de cálculo computacional.

El origen físico de este artefacto numérico está relacionado con el hecho de que el volumen total, definido como la suma de los volúmenes de las partículas SPH, no es una variable conservada. Nótese que la forma SPH de  $\Omega_{ij}$  no satisface  $\sum_j \Omega_{ij} = 0$ . En realidad toma el valor

$$\sum_j \Omega_{ij} = - \sum_j m_i m_j \left( \frac{1}{\rho_j^2} + \frac{1}{\rho_i^2} \right) \omega_{ij} \neq 0. \quad (4.37)$$

y, consecuentemente, el volumen total calculado como  $\mathcal{V}_T = \sum_i \mathcal{V}_i$  no es un invariante dinámico, es decir, no se conserva. En general  $\mathcal{V}_T \neq \mathcal{V}_0$  si entendemos por  $\mathcal{V}_0$  el volumen

del contenedor en que se encuentran el fluido representado por las partículas fluidas.  $\mathcal{V}_T$  sería un invariante si los volúmenes de las partículas fuesen una verdadera partición del contenedor total. Precisamente esto es lo que se manifiesta en la característica no física arriba mencionada: si todas las partículas tienen la misma presión, existe todavía una fuerza remanente sobre cada partícula. Éste es un hecho común en todas las implementaciones de SPH hasta la actualidad (Monaghan, 1992; Takeda *et al.*, 1994; Posch *et al.*, 1995; Kum *et al.*, 1995).

En el trabajo de Flekkøy y Coveney (1999), se refleja otra posibilidad para  $\Omega_{ij}$  obtenida de la construcción de Voronoi que sí cumple  $\sum_j \Omega_{ij} = 0$ . Precisamente esta es la línea seguida en el capítulo 5.

### 4.3.1 Las fluctuaciones térmicas en SPH

En esta subsección nos centraremos en la parte irreversible del modelo SPH, es decir, en construir la matriz de disipación  $M(x)$  y en incorporar las fluctuaciones térmicas.

Para el caso de un fluido newtoniano que satisface la ley de Fourier para la conducción del calor las ecuaciones constitutivas ofrecen expresiones habituales para el tensor de tensiones y para el flujo térmico relacionadas con el tensor gradiente de la velocidad y con el gradiente de temperatura, respectivamente. Sin embargo, en presencia de fluctuaciones existen también en el fluido tensiones locales y flujos térmicos espontáneos, que no están directamente relacionados con dichos gradientes. Estos efectos se describen por el llamado tensor de tensiones aleatorio y el flujo de calor aleatorio. El problema consiste en establecer las propiedades de estas magnitudes estocásticas, tales como sus valores cuadráticos medios y las correlaciones entre sus valores en los diversos puntos del fluido y en diferentes instantes. Las fórmulas generales de esta teoría llamada *hidrodinámica fluctuante* fueron establecidas por Landau y Lifshitz (1959).

En el continuo, las fluctuaciones térmicas se introducen en las ecuaciones de la hidrodinámica para los campos intensivos (densidad de momento y de entropía) a través de la divergencia de un tensor de tensiones aleatorio y un flujo de calor aleatorio respectivamente, (Landau y Lifshitz, 1959; Español, 1998b).

En el algoritmo discreto seguimos una línea parecida. Tenemos que especificar primero dónde sucede la irreversibilidad. No queremos procesos irreversibles asociados a la evolución de la posición, volumen o masa de las partículas. Esto implica que para nuestro caso discreto, el término de ruido en la ecuación de movimiento (4.9) debe tener la estructura  $d\tilde{x}^T \rightarrow (\mathbf{0}, d\tilde{\mathbf{P}}_i, 0, d\tilde{S}_i)$ . Los términos aleatorios para las variables extensivas  $d\tilde{\mathbf{P}}_i, d\tilde{S}_i$  son, por simple analogía con la expresión del ruido aleatorio en la hidrodinámica no lineal del continuo, versiones discretas del producto del volumen por la divergencia de un flujo aleatorio (en el sentido de la Ec.(4.33)), o sea, )

$$d\tilde{\mathbf{P}}_i = \sum_j \tilde{\Omega}_{ij} \cdot d\tilde{\sigma}_j,$$

$$d\tilde{S}_i = \frac{1}{T_i} \sum_j \bar{\Omega}_{ij} \cdot d\tilde{\mathbf{J}}_j^q - \frac{1}{T_i} d\tilde{\sigma}_i : \sum_j \bar{\Omega}_{ji} \mathbf{v}_j^T. \quad (4.38)$$

Sabemos que  $\bar{\Omega}_{ij}$  debe tener las dimensiones de volumen partido por longitud. En principio, no sabemos qué objeto proponer. En ausencia de una mejor opción, elegimos  $\bar{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij}$ , con la definición de (4.17), por analogía con la parte reversible del modelo SPH anteriormente analizada. El tensor de tensiones aleatorio  $d\tilde{\sigma}_i$  y el flujo de calor aleatorio  $d\tilde{\mathbf{J}}_i^q$  se definen como

$$\begin{aligned} d\tilde{\sigma}_i &= a_i \overline{d\mathbf{W}_i^S} + b_i \frac{1}{d} \text{tr}[d\mathbf{W}_i], \\ d\tilde{\mathbf{J}}_i^q &= c_i d\mathbf{V}_i. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Los coeficientes  $a_i, b_i, c_i$  son

$$\begin{aligned} a_i &= \left( 4k_B T_i \frac{\eta_i}{\mathcal{V}_i} \right)^{1/2}, \\ b_i &= \left( 2dk_B T_i \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} \right)^{1/2}, \\ c_i &= T_i \left( 2k_B \frac{\kappa_i}{\mathcal{V}_i} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Aquí,  $d$  es la dimensión física del espacio,  $\eta_i$  es la viscosidad de cizalla de la mesopartícula  $i$ ,  $\zeta_i$  es la viscosidad de volumen, y  $\kappa_i$  es la conductividad térmica. Estos coeficientes de transporte pueden depender en general del estado termodinámico de la partícula fluida  $i$ . (Por simplicidad, consideramos que los coeficientes de transporte son constantes). A primera vista, la forma particular de los coeficientes en la Ec.(4.40) puede parecer algo arbitraria. En realidad, la forma funcional particular de estos coeficientes puede ser extraída sólo después de escribir las ecuaciones discretas finales y compararlas con los términos disipativos que aparecen en las ecuaciones en versión continua.

La matriz aleatoria simétrica de traza nula  $\overline{d\mathbf{W}_i^S}$  se define como

$$\overline{d\mathbf{W}_i^S} = \frac{1}{2} [d\mathbf{W}_i + d\mathbf{W}_i^T] - \frac{1}{d} \text{tr}[d\mathbf{W}_i] \mathbf{1}. \quad (4.41)$$

donde  $d\mathbf{W}_i$  es una matriz de incrementos independientes de Wiener. El vector  $d\mathbf{V}_i$  es también un vector de incrementos independientes de Wiener que satisfacen las reglas mnemotécnicas de Itô

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_i^{\mu\mu'} d\mathbf{W}_j^{\nu\nu'} &= \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} dt, \\ d\mathbf{V}_i^\mu d\mathbf{V}_j^\nu &= \delta_{ij} \delta_{\mu\nu} dt, \\ d\mathbf{V}_i^\mu d\mathbf{W}_j^{\nu\nu'} &= 0, \end{aligned} \quad (4.42)$$

donde los índices griegos denotan las componentes tensoriales. Obsérvese que las formas postuladas de  $d\tilde{\mathbf{P}}_i$  y  $d\tilde{S}_i$  en la Ec.(4.38) satisfacen

$$\begin{aligned}\sum_i \mathbf{v}_i \cdot d\tilde{\mathbf{P}}_i + T_i d\tilde{S}_i &= 0, \\ \sum_i d\tilde{\mathbf{P}}_i &= 0,\end{aligned}\tag{4.43}$$

y, por tanto, las Ecs.(4.11) se cumplen. Esto significa que los ruidos conservan el momento y la energía exactamente.

Es simple cuestión de álgebra sencilla construir el producto diádico  $d\tilde{x}d\tilde{x}^T$  y calcular la matriz  $M(x)$  de la Ec.(4.10). El procedimiento es bastante tedioso pero estándar. Una vez que tenemos  $M(x)$ , se pueden escribir los términos  $M(x) \cdot \partial S / \partial x$  para la dinámica irreversible de las ecuaciones de movimiento para las variables hidrodinámicas discretas. Si suponemos que los coeficientes de transporte no dependen de la densidad de entropía (pero pueden depender de la densidad de masa), las ecuaciones completas resultantes son:

$$\begin{aligned}dm_i &= 0, \\ d\mathbf{R}_i &= \mathbf{v}_i dt, \\ d\mathbf{P}_i &= \left( \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} P_j + \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}_j \right) dt + d\tilde{\mathbf{P}}_i, \\ T_i dS_i &= \left( 1 - \frac{k_B}{C_{vi}} \right) \left( 2 \frac{\eta_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i : \overline{\mathbf{G}}_i + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} D_i^2 \right) dt + \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot \mathbf{J}_j^q dt \\ &\quad - \frac{k_B}{T_i C_{vi}} \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij}^2 \frac{\kappa_j}{\mathcal{V}_j} T_j^2 dt - \frac{k_B T_i}{m_i} \left( \left( \frac{d^2 + d - 2}{2d} \right) \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} \right) \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ji}^2 dt \\ &\quad + T_i d\tilde{S}_i.\end{aligned}\tag{4.44}$$

Hemos incluido las *versiones discretas* del tensor de tensiones  $\sigma_i$ , el tensor “gradiente” de velocidad simétrico de traza nula  $\overline{\mathbf{G}}_i$ , la “divergencia”  $D_i$  y el flujo de calor  $\mathbf{J}_i^q$  como

$$\begin{aligned}\sigma_i^{\mu\nu} &= -2 \frac{\eta_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i^{\mu\nu} - \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} D_i \delta^{\mu\nu}, \\ \overline{\mathbf{G}}_i^{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \sum_k [\boldsymbol{\Omega}_{ki}^\mu \mathbf{v}_k^\nu + \boldsymbol{\Omega}_{ki}^\nu \mathbf{v}_k^\mu] - \frac{1}{d} \delta^{\mu\nu} \sum_k \boldsymbol{\Omega}_{ki} \cdot \mathbf{v}_k, \\ D_i &= \sum_k \boldsymbol{\Omega}_{ki} \cdot \mathbf{v}_k, \\ \mathbf{J}_i^q &= -T_i^2 \frac{\kappa_i}{\mathcal{V}_i} \sum_k \boldsymbol{\Omega}_{ik} \frac{1}{T_k} \left( 1 - \frac{k_B}{C_{vk}} \right).\end{aligned}\tag{4.45}$$

Finalmente, la capacidad calorífica a volumen constante para la partícula fluida  $i$  se define como

$$C_{vi} = T_i \left( \frac{\partial T_i}{\partial S_i} \right)_{V_i}^{-1}. \quad (4.46)$$

Los factores adimensionales  $k_B/C_{vi}$  son, por tanto, muy pequeños. En el límite de  $k_B \rightarrow 0$ , podemos fácilmente reconocer en las Ecs.(4.44) y (4.45) todos los términos correspondientes a las ecuaciones de la hidrodinámica del continuo (de Groot y Mazur, 1964) y los del modelo SPH (Monaghan, 1992).

#### 4.4 El modelo DPD+e en forma GENERIC

En esta sección mostraremos cómo al proponer otras formas del ruido  $d\tilde{x}$ , podemos obtener una parte irreversible que esté íntimamente relacionada con la Dinámica de Partículas Disipativas. El modelo DPD+e que presentamos aquí es una generalización natural del modelo clásico DPD (Hoogerbrugge y Koelman, 1992) en el que se incluyen una variable de energía interna (o entropía) como en las referencias Bonet y Mackie (1997); Español (1997a). Además, la *variable de volumen* asociada a las funciones peso propias de la DPD, juega un papel crucial como en el caso de la SPH en la sección anterior.

Desde el punto de vista GENERIC, este modelo DPD+e difiere del modelo SPH de la sección precedente *sólo* en la forma de los términos disipativos y aleatorios. Por lo tanto, la parte de la fuerza conservativa en la ecuación de evolución del momento de la partícula DPD queda relacionada directamente con el gradiente de presión.

En vez de la forma (4.38), proponemos los términos aleatorios  $d\tilde{x} \rightarrow (\mathbf{0}, d\tilde{\mathbf{P}}_i, 0, d\tilde{S}_i)$  “a la” DPD (Español, 1997a; Bonet y Mackie, 1997; Ripoll *et al.*, 1998)

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{P}}_i &= \sum_j \mathbf{B}_{ij} dW_{ij}, \\ d\tilde{S}_i &= \frac{1}{T_i} \sum_j A_{ij} dV_{ij} - \frac{1}{2T_i} \sum_j \mathbf{B}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} dW_{ij}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

<sup>1</sup>donde  $\mathbf{B}_{ij} = -\mathbf{B}_{ji}$ ,  $\mathbf{B}_{ii} = 0$ , y  $A_{ij} = A_{ji}$  son funciones adecuadas de la posición y quizás, de otras variables de estado. Los procesos independientes de Wiener satisfacen  $dW_{ij} = dW_{ji}$  y  $dV_{ij} = -dV_{ji}$  y las siguientes reglas mnemotécnicas de Itô

$$\begin{aligned} dW_{ii'} dW_{jj'} &= [\delta_{ij} \delta_{i'j'} + \delta_{ij'} \delta_{i'j}] dt, \\ dV_{ii'} dV_{jj'} &= [\delta_{ij} \delta_{i'j'} - \delta_{ij'} \delta_{i'j}] dt, \\ dW_{ii'} dV_{jj'} &= 0. \end{aligned} \quad (4.48)$$

<sup>1</sup>Nótese que para que el término de entropía sea más parecido al ruido SPH, podemos reemplazar  $\frac{1}{2T_i} \sum_j \mathbf{B}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} dW_{ij}$  por  $-\frac{1}{T_i} \sum_j \mathbf{B}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i dW_{ij}$ .

Debemos observar que los términos de ruido de la DPD en la (4.47) también satisfacen los requisitos exigidos (4.11), que se escriben como

$$\begin{aligned} \sum_i d\tilde{\mathbf{P}}_i &= 0, \\ \sum \mathbf{v}_i \cdot d\tilde{\mathbf{P}}_i + T_i d\tilde{S}_i &= 0. \end{aligned} \quad (4.49)$$

De nuevo, la primera ecuación asegura la conservación del momento y la segunda la de la energía. Se comprende así que la fuerza aleatoria  $d\tilde{\mathbf{P}}_i$  representa fluctuaciones en la línea que une a las partículas, y satisface la tercera ley de Newton. El primer sumando del lado derecho en la expresión para  $d\tilde{S}_i$  (4.47), asegura que se verifica la última ecuación en las Ecs.(4.49) y el segundo término en  $d\tilde{S}_i$  está dictado por nuestro deseo de modelar la conducción de calor de la forma dada por Español (1997a).

Intuitivamente, la diferencia esencial entre el ruido de la DPD, Ecs.(4.47), y el postulado en el método de SPH, Ecs.(4.38) es que en la DPD hay un ruido por *cada par* de partículas, describiendo el intercambio de momento y energía a pares. Por el contrario, en el de la SPH, hay un flujo aleatorio (un tensor de tensiones o un flujo de calor) para cada partícula individualmente y el intercambio de magnitudes se describe a través de la divergencia discreta de dichos flujos aleatorios. Por lo tanto, computacionalmente, la DPD es más eficaz en este sentido que la SPH, ya que se realizan menos cálculos en la parte estocástica del modelo. Dicho de otra manera, el ruido DPD (4.47) se puede interpretar como una caricatura de los términos de ruido (4.38) propuestos para el modelo de la SPH. Precisamente por esta razón, tomaremos las formas siguientes de  $A_{ij}$  y  $\mathbf{B}_{ij}$ , para permanecer lo más cerca como posible a la (4.38) manteniendo las simetrías correctas en  $A_{ij}$ ,  $\mathbf{B}_{ij}$ ,

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \left( 2k_B T_i T_j \frac{\kappa}{\bar{V}} \right)^{1/2} |\underline{\Omega}_{ij}|, \\ \mathbf{B}_{ij} &= \left( 4k_B \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} \frac{\gamma}{\bar{V}} \right)^{1/2} \underline{\Omega}_{ij}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Denotamos por  $\kappa$  a un parámetro con dimensiones de conductividad térmica y un coeficiente  $\gamma$  con dimensiones de viscosidad. Este modelo DPD tiene una única viscosidad en vez de las dos (cizalla y bulk) que aparecen en el modelo SPH de la sección previa. Con  $\bar{V} = \mathcal{V}_0/M$  denotamos el volumen medio por partícula.

La opción más sencilla para el objeto-vector  $\underline{\Omega}_{ij}$ , dimensionalmente correcta, que garantice las simetrías necesarias de los coeficientes  $A_{ij}$  y  $\mathbf{B}_{ij}$ ,<sup>2</sup> y que se aproxima más

<sup>2</sup>Recordemos que la  $A_{ij}$  y  $\mathbf{B}_{ij}$  tienen unas simetrías determinadas, y por esa razón no nos vale la expresión de  $\underline{\Omega}_{ij}$  definida con las ecuaciones (4.17), (4.18) en las que se considera que todas las partículas DPD tienen igual masa  $m$  y  $\underline{\Omega}_{ij} = \boldsymbol{\omega}_{ij} = W^l(R_{ij})\mathbf{e}_{ij}$  ya definido en la ecuación (4.18),  $\underline{\Omega}_{ij} = -\bar{V}^2 \frac{m_i}{m_j} \boldsymbol{\omega}_{ij}$ .

a la propuesta de Español (1997a) y Bonet y Mackie (1997) es <sup>3</sup>

$$\underline{\Omega}_{ij} = -\bar{V}^2 \omega_{ij} = -\bar{V}^2 W'(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \quad (4.51)$$

Se trata ahora de una cuestión de álgebra construir la matriz irreversible  $M(x)$  para el algoritmo DPD con el teorema fluctuación-disipación (4.10). La parte irreversible final de las ecuaciones de movimiento es

$$\begin{aligned} d\mathbf{P}_i|_{\text{irr}} &= -\sum_j \frac{\gamma_{ij}}{\bar{V}} (\mathbf{v}_{ij} \cdot \underline{\Omega}_{ij}) \underline{\Omega}_{ij} dt + d\tilde{\mathbf{P}}_i, \\ T_i dS_i|_{\text{irr}} &= \sum_j \frac{\gamma_{ij}}{2\bar{V}} (\underline{\Omega}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 dt + \frac{\kappa}{\bar{V}} \sum_j \underline{\Omega}_{ij}^2 (T_j - T_i) dt \\ &\quad - \frac{k_B}{C_{vi}} \frac{\gamma}{2\bar{V}} \sum_j \frac{T_j}{T_i + T_j} (\underline{\Omega}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})^2 dt - \frac{k_B T_i}{m} \frac{\gamma}{\bar{V}} \sum_j \frac{T_j - T_i}{T_i + T_j} \underline{\Omega}_{ij}^2 dt \\ &\quad - \frac{k_B}{C_{vi}} \frac{\kappa}{\bar{V}} \sum_{j \neq i} \underline{\Omega}_{ij}^2 T_j dt + T_i d\tilde{S}_i. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Hemos definido la viscosidad a pares como

$$\gamma_{ij} = \gamma \left( 1 - \frac{T_i T_j}{(T_i + T_j)^2} \left( \frac{k_B}{C_{vi}} + \frac{k_B}{C_{vj}} \right) \right). \quad (4.53)$$

Discutamos ahora estas ecuaciones. El momento de la partícula cambia de manera irreversible debido a una fuerza de fricción que depende de las diferencias de velocidad entre las partículas y debido al ruido térmico. Ésta es la forma convencional de la DPD excepto por el hecho de que el coeficiente de fricción (4.53) depende de las temperaturas (aunque con un pequeño prefactor de orden  $k_B/C_{vi}$ ).

Respecto a la ecuación de evolución de la entropía, el primer término modela el proceso de calentamiento viscoso, el hecho de que el movimiento de las partículas produce una fricción interna que aumenta la energía interna de las partículas. Este término viene dictado por la obligación de conservar la energía total.

El segundo término tiene en cuenta el proceso de conducción de calor y se puede entender simplemente como una discretización de la ecuación de conducción. Es importante darse cuenta de que esta forma del término de conducción es físicamente más razonable que las expresiones dadas en Bonet y Mackie (1997). Los siguientes tres términos son proporcionales a  $k_B$  y aseguran la conservación exacta de la energía, como se puede ver si calculamos explícitamente  $dE = \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial x} d\tilde{x} d\tilde{x}$ .

Las ecuaciones dinámicas resultantes tienen la misma parte reversible que las Ecs.(4.44) y las fuerzas disipativas tipo “amortiguador browniano” características del modelo DPD. Si introducimos el volumen y la variable de energía interna en el modelo estándar de la DPD, podemos derivar un modelo perfectamente admisible desde el punto de

<sup>3</sup>Obsérvese la semejanza con la ecuación (4.17)  $\underline{\Omega}_{ij} \sim \Omega_{ij}$ .



vista termodinámico en el cual se reconoce que las fuerzas conservativas DPD son realmente fuerzas debidas a los gradientes de presión. Las ecuaciones finales de este nuevo modelo son, de alguna manera, más simples que las Ecs.(4.44) y reproducen el comportamiento hidrodinámico macroscópico, aunque la identificación directa de los coeficientes de transporte es mucho menos obvia.

## 4.5 Discusión

En este capítulo hemos considerado dos algoritmos diferentes (la SPH y la DPD) dentro del formalismo llamado GENERIC. Vemos que dichos modelos pueden ser entendidos como formas discretas de la hidrodinámica mesoscópica en presencia de fluctuaciones térmicas.

El primer modelo considerado es el modelo SPH. Las ecuaciones Ecs.(4.44) son el principal resultado de este capítulo. Tienen la estructura de SPH incorporando el ruido térmico de manera consistente. Esto nos abre la puerta a las aplicaciones de la SPH a los fluidos complejos donde los efectos brownianos son importantes. Las ecuaciones conservan la masa total, el momento total y la energía total del sistema de partículas y además son invariantes galileanas. Pero pese a la simplicidad, el modelo presenta dos problemas fundamentales relacionados entre sí. Por un lado, despreciando las fluctuaciones, vemos que presiones iguales no producen fuerzas nulas entre las partículas, lo que es físicamente inaceptable. Por otro, las partículas fluidas tienen asociado un volumen que no suma al total del volumen del contenedor en el que están situadas, sino que fluctúa alrededor de él. Esto podría tener implicaciones no deseables en el estado termodinámico de equilibrio del sistema y en la evolución dinámica hacia él. En principio, ambos efectos anómalos se pueden reducir al aumentar el número de vecinos por cada partícula, al coste de incrementar el tiempo de computación.

Finalmente, hemos mostrado que una variación pequeña en la parte irreversible del modelo SPH conduce a una nueva versión del modelo DPD+e, que se diferencia de la forma convencional DPD en que además de la variable de energía se ha incluido el volumen de las partículas como variable relevante. En consecuencia, vemos que las fuerzas conservativas DPD introducidas sin base física inicial, representan verdaderas fuerzas de presión y, por tanto, presentan el mismo problema de la SPH: el volumen total calculado sumando los volúmenes de cada una de las mesopartículas no es correcto.

Por ello, estamos interesados en derivar un modelo de mesopartículas fluidas que no presente estas dificultades. Es lo que hacemos en los capítulos siguientes con la teselación de Voronoi.



## Capítulo 5

# Dinámica mesoscópica de partículas fluidas de Voronoi: Un modelo termodinámicamente consistente

*En este capítulo proponemos una discretización lagrangiana en volúmenes finitos de las ecuaciones de la hidrodinámica del continuo a través de la teselación de Voronoi. Demostremos que una modificación de dichas ecuaciones discretas respeta la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica. Esto se consigue encajando el modelo en la estructura GENERIC. Es precisamente esa estructura la que asegura la consistencia termodinámica y permite incluir en el modelo el ruido térmico correcto de manera sencilla. Obtenemos así, un modelo discreto consistente para la hidrodinámica lagrangiana fluctuante.*

### 5.1 Introducción

El trabajo desarrollado en los tres capítulos anteriores se ha encaminado hacia la comprensión más profunda del modelo DPD y a la incorporación de las fluctuaciones térmicas en la SPH con la ayuda del formalismo GENERIC (Español *et al.*, 1999). Sin embargo, como hemos mencionado, ambas técnicas presentan ciertos inconvenientes:

- En el estado de equilibrio, para la SPH con disipación, las partículas tienen tendencia a formar redes regulares con cierta componente elástica espúrea. Esto es debido a que aunque las partículas tengan igual presión y estén en reposo, existen fuerzas remanentes que sólo cancelan en una disposición en red regular. Este efecto de presiones iguales dando fuerzas espúreas está íntimamente relacionado con el hecho de que las partículas

SPH tienen asociado un *volumen* que no es el volumen físico que correspondería a una partición del contenedor.

- En la DPD se tienen severas limitaciones para modelar fluidos con diferentes ecuaciones de estado. Además, se desconocen a priori los coeficientes de transporte del fluido que se representa porque no se dispone una forma general que los relacione con los parámetros del modelo.

Todos estos problemas debieran ser resueltos para disponer de una técnica mesoscópica de partículas fluidas adecuada para la simulación de problemas hidrodinámicos en escalas mesoscópicas. En este capítulo describimos un modelo lagrangiano de volúmenes finitos basado en la teselación de Voronoi para variables hidrodinámicas discretas. El modelo conserva la masa, el momento y la energía totales, y además la entropía total es una función creciente en el tiempo. Más importante incluso, podemos incluir el ruido térmico de forma consistente, es decir, produciendo la función de distribución de Einstein. Se trata de un algoritmo que, careciendo de los problemas de la DPD y de la SPH con fluctuaciones térmicas, simula lagrangianamente la hidrodinámica fluctuante (García *et al.*, 1987; Breuer y Petruccione, 1993).

Además de la formulación del modelo, en los próximos dos capítulos se incluyen simulaciones de casos simples que aseguran que el modelo funciona correctamente. Es un paso estrictamente necesario para poder aplicarlo después a situaciones más interesantes que involucren fluidos complejos. Dos casos de estudio que tenemos previstos en un futuro son la simulación de suspensiones coloidales y el estudio de la transición de no equilibrio líquido-vapor.

En el caso de las suspensiones coloidales, la naturaleza lagrangiana del algoritmo es especialmente conveniente para adaptarse a los dominios intersticiales geoméricamente muy complicados que hay entre las partículas coloidales. Las fluctuaciones térmicas que sufre el fluido son indispensables para describir el movimiento browniano de las partículas suspendidas.

Para el segundo problema, la coexistencia de no equilibrio líquido-vapor, la interconexión entre la termodinámica y la hidrodinámica hace necesaria una formulación de la hidrodinámica discreta compatible con las leyes termodinámicas. Con el modelo mesoscópico de partículas fluidas de Voronoi es posible estudiar los efectos de las fluctuaciones térmicas en la dinámica de la separación de fases y en la dinámica de burbujas, lamelas y gotas.

Recientemente se han formulado paralelamente dos modelos de partículas fluidas basados en Voronoi para simular la hidrodinámica fluctuante. Nos referiremos a ellos como MODELO 1 el desarrollado por nuestro grupo de investigación (Serrano y Español (2001)), y presentado íntegramente en este capítulo, y MODELO 2 el del grupo formado por de Fabritiis, Coveney y Flekkøy (2002a). En el apéndice B se presenta una comparación más detallada entre ambos.

En realidad, para construir el algoritmo de volúmenes finitos nos hemos inspirado en el trabajo de Flekkøy y Coveney (1999). En dicho artículo, los autores presentan una derivación de la DPD *de abajo a arriba*, es decir, partiendo de la microdinámica.

El espacio físico se divide en celdas de Voronoi y se dan definiciones explícitas para la masa, momento y energía de las celdas en términos de los grados de libertad microscópicos (posiciones y momentos de las moléculas que constituyen el fluido). Las derivadas temporales de estas funciones tienen la estructura de *ecuaciones de balance microscópico* en forma discreta. Dichas ecuaciones tienen términos que se pueden clasificar como pertenecientes a una parte “promedio” y a otra parte “estocástica”. Para avanzar en la formulación práctica del MODELO 2, los autores proponen expresiones *fenomenológicas*, físicamente razonables, para la parte “promedio”. Requieren, además, que se cumpla el teorema de fluctuación-disipación para la parte “estocástica”. En nuestra opinión, no consideramos realmente este enfoque como *de abajo a arriba* debido, precisamente, a que se necesitan dichas expresiones fenomenológicas. Estrictamente hablando, un enfoque *de abajo a arriba* requeriría la técnica de operadores de proyección o de teoría cinética, para relacionar los coeficientes de transporte con la dinámica microscópica del sistema (en forma de fórmulas de Green-Kubo, por ejemplo). Además, se necesitarían las expresiones moleculares explícitas para las ecuaciones de estado.

Por el contrario, nosotros en este capítulo tomamos la ruta inversa para desarrollar un modelo mesoscópico de partículas fluidas (MODELO 1), es decir, partimos de un enfoque tipo *de arriba a abajo* en el que las ecuaciones del continuo deterministas de la hidrodinámica son el punto de partida, y bajamos hacia la mesoescala. Utilizando la construcción de Voronoi y la función característica suave de la celda de Voronoi, introducida por Flekkøy y Coveney, obtenemos las ecuaciones discretas a partir de las ecuaciones del continuo. Nuestro intento es más parecido al de Hietel *et al.* (2000). Sin embargo, imponemos los requisitos necesarios en la discretización para que se satisfagan las Leyes de la Termodinámica. Esto nos obliga a incluir un pequeño término en la ecuación del momento. Aplicamos el formalismo GENERIC porque además de asegurar la consistencia termodinámica, resume el teorema de fluctuación-disipación y facilita enormemente la tarea de construir las fluctuaciones térmicas adecuadas consistentes con la disipación del modelo.

La organización del contenido de este capítulo es la siguiente: empezamos con una sección introductoria a la teselación de Voronoi, presentamos la discretización de las ecuaciones hidrodinámicas en volúmenes finitos de Voronoi y, con este referente, construimos un modelo GENERIC de partículas fluidas de Voronoi. Por último se presentan las conclusiones.

## 5.2 La construcción de Voronoi

En esta sección damos una descripción general de la construcción de Voronoi. Empezamos introduciendo el diagrama de Voronoi y su teselación dual de Delanay<sup>1</sup>. Se trata de unas de las construcciones geométricas más fundamentales definidas con un conjunto de

<sup>1</sup>Se puede encontrar una introducción a la teselación de Voronoi y conceptos de geometría computacional relacionada en <http://www.voronoi.com>. Hay un applet Java interesante en <http://www.pi6.fernuni-hagen.de/Geometrie-Labor/VoroGlide/index.html>.

puntos o nodos distribuidos irregularmente, que cubren con teselas el espacio total. Definiremos la función característica suave de la tesela de Voronoi y también analizaremos algunas de las propiedades derivadas de esta definición.

Por simplicidad conceptual consideraremos el espacio euclidiano  $\mathbb{R}^2$ , aunque toda la teoría es generalizable a un espacio  $d$ -dimensional. Consideremos un conjunto de  $M$  puntos,  $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ , denominados nodos o centros, con coordenadas correspondientes  $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ . El diagrama de Voronoi de dicho conjunto es la subdivisión del plano en  $M$  regiones,  $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M\}$ , cada una asociada a un nodo, de tal manera que cualquier punto dentro de una región dada  $\chi_i$  está más cerca al centro  $n_i$  que a ningún otro centro. Esas regiones se conocen como celdas o polígonos de Voronoi (o Thiessen). Obsérvese que en dicha definición entra la noción de distancia o métrica euclidiana. Un ejemplo de lo dicho anteriormente, para el caso de 7 puntos en el plano, está representado en la imagen superior de la Fig.5.1.

La triangulación de Delanay es el dual de los diagramas de Voronoi, y se construye conectando los nodos que tienen contornos compartidos, y define, por tanto, la conectividad de las celdas. La triangulación correspondiente al ejemplo anterior está en la imagen central de la Fig.5.1.

Una propiedad interesante de la triangulación de Delanay es el *criterio del circuncírculo vacío*. Consiste en que cada triángulo de Delanay define un círculo que no contiene a ningún otro nodo. El centro de dicho círculo es el vértice que comparten los nodos que definen a dicho triángulo particular. Véase la imagen inferior de la Fig.5.1.

Siguiendo la definición dada por Flekkøy y Coveney (1999) y Flekkøy *et al.* (2000a), introducimos la función característica suavizada de la celda de Voronoi  $i$  a través de

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \frac{\Delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)}{\sum_j \Delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)}, \quad (5.1)$$

donde la función  $\Delta(r) = \exp\{-r^2/2\sigma^2\}$  es una gaussiana de anchura  $\sigma$ . Cuando  $\sigma \rightarrow 0$ , la función característica suavizada tiende a la verdadera función característica de Voronoi, esto es

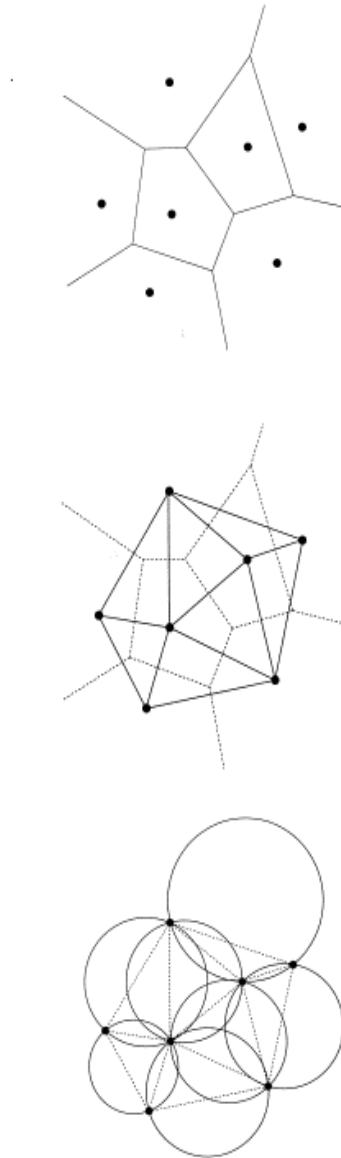
$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \chi_i(\mathbf{r}) = \prod_j \theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \quad (5.2)$$

siendo  $\theta(x)$  la función paso de Heaviside. La función característica de Voronoi (5.2) toma valor 1 si  $\mathbf{r}$  está más cerca de  $\mathbf{R}_i$  que de ningún otro  $\mathbf{R}_j$  con  $j \neq i$ . Obsérvese de (5.1) que la función característica es una partición del espacio, es decir,

$$\sum_i \chi_i(\mathbf{r}) = 1. \quad (5.3)$$

Utilizando esta función característica, el volumen de la celda de Voronoi (dependiente del conjunto de las posiciones de los centros representado por  $\{\mathbf{R}_j\}$ ) es

$$\mathcal{V}_i(\{\mathbf{R}_j\}) = \int_{\mathcal{V}_0} \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.4)$$

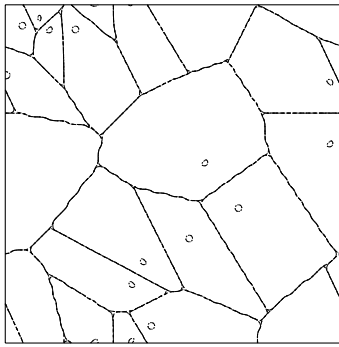


**Figura 5.1:** Superior: Diagrama de Voronoi. Central: Triangulación de Delanay. Inferior: Circuncírculos correspondientes al diagrama de Voronoi.

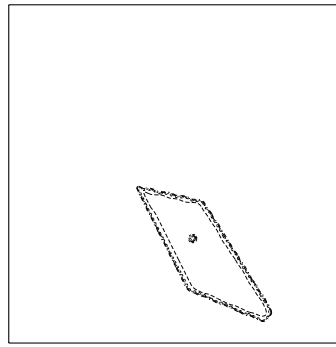
donde  $\mathcal{V}_0$  es el volumen total. Teniendo en cuenta (5.3) se satisface la condición de cierre

$$\sum_i \mathcal{V}_i = \mathcal{V}_0. \quad (5.5)$$

El ejemplo de la figura 5.1 muestra la teselación de Voronoi de 7 centros en el plano infinito. Sin embargo, el caso de interés para nuestras simulaciones corresponde a teselaciones de Voronoi periódicas. La figura 5.2(a) muestra un ejemplo de la teselación periódica en una caja bidimensional para el caso de 15 nodos distribuidos aleatoriamente en la caja, y en la Fig.5.2(b) las líneas de contorno para un centro.



(a) Líneas de contorno en  $\chi_i(\mathbf{r}) = 0.5$  para el conjunto de funciones características en una caja periódica en dos dimensiones de dimensión lineal  $L = 100$ .



(b) Líneas de contorno para la función  $\chi_i(\mathbf{r})$  para el centro  $i = 1$  de la teselación previa. El valor de  $\sigma$  es 0.03. Dentro de la región encerrada el valor de  $\chi_i(\mathbf{r})$  es 1 y fuera cero.

**Figura 5.2:** Líneas de contorno para la función  $\chi_i(\mathbf{r})$  correspondientes a la teselación de Voronoi de 15 centros situados aleatoriamente en una caja bidimensional, con condiciones de contorno periódicas. Los centros están marcados con círculos.

### 5.2.1 Propiedades de la función característica suave de Voronoi

Mencionaremos ahora algunas propiedades útiles de la función característica suavizada de Voronoi definida en la Ec.(5.1), que serán necesarias para el desarrollo de este capítulo. Primero, debido a la forma gaussiana de  $\Delta(r)$ , tenemos que

$$\nabla \Delta(r) = -\frac{1}{\sigma^2} \Delta(r) \mathbf{r}. \quad (5.6)$$



Por tanto,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \chi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \frac{1}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \sum_j \chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (5.7)$$

Utilizando la siguiente propiedad

$$\chi_i(\mathbf{r})(1 - \chi_i(\mathbf{r})) = \sum_{j \neq i} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}), \quad (5.8)$$

(que puede ser demostrada desde la definición (5.1)), podemos reescribir la Ec.(5.7) como

$$\nabla \chi_i(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \chi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sigma^2} \sum_j \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (5.9)$$

Otra relación muy útil es

$$\frac{\partial \chi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} = \delta_{ij} \sum_{j \neq i} \frac{1}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \frac{1}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (5.10)$$

En lo que sigue de esta subsección, vamos a calcular explícitamente la derivada del volumen de la celda  $i$  con respecto a la posición  $\mathbf{R}_j$  de la celda  $j$ , o sea

$$\mathbf{G}_{ij} = \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{R}_j} = \frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})(\delta_{ij} - \chi_j(\mathbf{r}))(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (5.11)$$

Es importante considerar los casos particulares  $i = j$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{ii} &= \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{R}_i} = \frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})(1 - \chi_i(\mathbf{r}))(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ &= \sum_{j \neq i} \frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ &= -\sum_{j \neq i} \mathbf{G}_{ji}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

y el caso  $i \neq j$

$$\mathbf{G}_{ij} = -\frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad j \neq i \quad (5.13)$$

que se puede reescribir como

$$\mathbf{G}_{ij} = -\frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) \left( \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} \right) - \mathbf{R}_{ij} \frac{1}{2\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) \quad (5.14)$$

siendo  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ .

La primera tarea será calcular el límite  $\sigma \rightarrow 0$  para estas dos integrales. Por esta razón, es instructivo trabajar con las formas de las funciones  $\chi_i(\mathbf{r})$  y  $\chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})$  para el caso en que sólo hay dos centros o nodos (a partir de ahora también usaremos la nomenclatura *partículas*<sup>2</sup>) en el sistema, tal y como se ha hecho en (Flekkøy y Coveney, 1999; Flekkøy *et al.*, 2000a). Con un poco de álgebra simple llegamos a

$$\begin{aligned}\chi_i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{1 + \exp\{-\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2)/\sigma^2\}}, \\ \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4 \cosh^2(\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2)/2\sigma^2)}.\end{aligned}\quad (5.15)$$

Nos damos cuenta que la función  $\chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})$  es distinta de cero sólo alrededor de la frontera compartida por las celdas de Voronoi de las partículas  $i, j$ . Para el límite de  $\sigma$  pequeño ésto es verdad en sentido estricto. Por lo tanto, las integrales de (5.14) sobre el volumen completo  $\mathcal{V}_0$  se pueden calcular sólo sobre una región  $\partial_{ij}$  “alrededor” de la frontera de las celdas  $i, j$ .

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\sigma^2} \int_{\partial_{ij}} d\mathbf{r}' \frac{1}{\cosh^2(\mathbf{r}' \cdot \mathbf{R}_{ij}/2\sigma^2)} \\ &= \frac{1}{4\sigma^2} A_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\cosh^2(xR_{ij}/2\sigma^2)} = \frac{A_{ij}}{R_{ij}}\end{aligned}\quad (5.16)$$

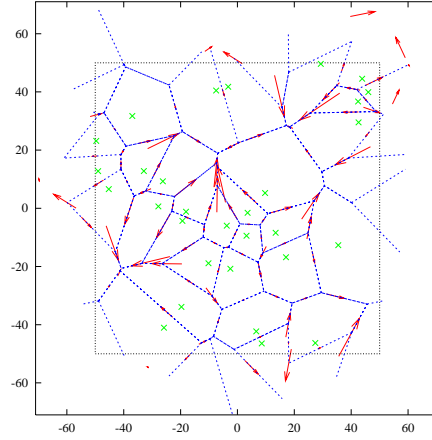
En la frontera, hemos sustituido la expresión de  $\chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})$ , que depende de la posición de todos los centros de celda, por la Ec.(5.15), que depende tan sólo de la posición de los dos centros de celda  $i, j$ . Notemos que  $\int_0^\infty \cosh^{-2}(x) dx = 1$ . Aquí,  $A_{ij}$  es el área (la longitud de un segmento de línea en dos dimensiones) de la frontera que delimita las dos celdas de Voronoi de las partículas vecinas  $i, j$ . Para llegar a la Ec.(5.16) hemos hecho una translación de  $\mathbf{r}$  a  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2$  (es decir, hemos puesto el origen exactamente en la frontera entre celdas). También hemos hecho una rotación, de tal forma que el eje  $x$  quede en la línea que une a los centros de celda.

De manera análoga, podemos calcular la integral del primer término del lado derecho de la Ec.(5.14)

$$\frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathcal{V}_0} d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) \left( \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} \right) = \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij}\quad (5.17)$$

donde el vector  $\mathbf{c}_{ij}$  es, por definición, la posición del centro de masa de la cara entre las celdas de Voronoi  $i, j$  con respecto al punto medio de ambas  $(\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2$ .

<sup>2</sup>Como se verá posteriormente en la formulación del modelo de partículas fluidas de Voronoi, otorgaremos el significado de partícula a cada una de estas regiones del espacio con una cierta masa, que procede de las moléculas o átomos del fluido que pueden moverse libremente entre estas partición del espacio.



**Figura 5.3:** Teselación de Voronoi periódica (líneas discontinuas azules) para 30 centros (en verde). Los vectores  $\mathbf{c}_{ij}$  están representados con el color rojo. La caja tiene una longitud  $L = 100$ .

Sustituyendo (5.16) y (5.17) en (5.14) llegamos a la expresión

$$\mathbf{G}_{ij} \equiv \frac{\partial \mathcal{V}_i}{\partial \mathbf{R}_j} = -A_{ij} \left( \frac{\mathbf{c}_{ij}}{R_{ij}} + \frac{\mathbf{e}_{ij}}{2} \right), \quad j \neq i \quad (5.18)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{ij} &= \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}, \\ \mathbf{R}_{ij} &= \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \\ R_{ij} &= |\mathbf{R}_{ij}|. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Obsérvese que  $\sum_j \mathbf{G}_{ij} = 0$  debido a la Ec.(5.4.1) y Ec.(5.13)  $\sum_i \mathbf{G}_{ij} = 0$  a causa de la Ec.(5.11) y de que el volumen total es constante, independientemente de las posiciones de los centros de Voronoi.

Vale la pena despejar  $A_{ij}$  y  $\mathbf{c}_{ij}$  de (5.16) y (5.17) pues se trata de dos cantidades especialmente relevantes para el resto del capítulo

$$\begin{aligned} A_{ij} &\equiv R_{ij} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}), \\ \mathbf{c}_{ij} &\equiv \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \left( \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} \right). \end{aligned} \quad (5.20)$$

En el límite  $\sigma \rightarrow 0$  la cantidad  $A_{ij}$  es el área de contacto  $ij$  entre las celdas de Voronoi  $i$  y  $j$ , mientras que el vector  $\mathbf{c}_{ij}$  nos da la posición del centro de masa de la cara  $ij$  con respecto al punto medio o “centro” de la cara  $(\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2$ .

### 5.3 Método de volúmenes finitos en celdas de Voronoi

Como primer paso para derivar las ecuaciones del modelo de partículas fluidas mesoscópicas en la forma explícita de GENERIC, vamos a considerar el método de volúmenes finitos para la integración numérica de las ecuaciones de la hidrodinámica del continuo. Basándonos en estas ecuaciones, que estrictamente no son termodinámicamente consistentes, formularemos un modelo de partículas fluidas que sí lo es.

El método de volúmenes finitos consiste en la integración de las ecuaciones del continuo sobre regiones finitas del espacio (o *volúmenes finitos*). Se obtienen así ecuaciones diferenciales ordinarias para el promedio de los campos sobre dichas regiones que son aproximaciones de las ecuaciones en derivadas parciales del continuo. En esta sección presentamos un método de volúmenes finitos que utiliza la construcción de Voronoi como herramienta matemáticamente elegante para discretizar las ecuaciones hidrodinámicas del continuo.

#### 5.3.1 Discretización en volúmenes finitos de Voronoi

Podemos realizar promedios de un campo de densidad arbitrario  $\phi(\mathbf{r}, t)$  sobre una celda de Voronoi particular  $i$  de la forma

$$[\phi]_i(t) = \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}, t) \chi_i(\mathbf{r}). \quad (5.21)$$

La función  $[\phi]_i(t)$  es una variable de celda, que aproxima el valor del campo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  a un valor constante en todo el volumen de esa celda.

En principio, los centros de celdas de Voronoi se pueden mover de manera arbitraria, y por tanto,  $\mathbf{R}_i(t)$  son funciones del tiempo. La derivada temporal de los promedios de celdas queda descrita por

$$\frac{d}{dt} [\phi]_i(t) = -\frac{\dot{\mathcal{V}}_i}{\mathcal{V}_i} [\phi]_i(t) + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(t) \partial_t \phi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}, t) \frac{d}{dt} \chi_i(\mathbf{r}), \quad (5.22)$$

donde el punto significa la derivada temporal. Observamos que  $[\phi]_i(t)$  cambia debido al movimiento de las celdas y a la dependencia intrínseca del campo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  con el tiempo.

Consideramos de ahora en adelante que el campo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  obedece a una ecuación de balance

$$\partial_t \phi(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (5.23)$$

siendo  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  una densidad de corriente apropiada. Insertando (5.23) en (5.22), integrando por partes el operador nabla ( $\nabla$ ) y utilizando las ecuaciones (5.8) y (5.9) se llega a la siguiente expresión

$$\frac{d}{dt} [\phi]_i(t) = -\frac{\dot{\mathcal{V}}_i(t)}{\mathcal{V}_i} [\phi]_i(t) + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \left( [\mathbf{J}]_{ij} - [\phi]_{ij} \frac{\dot{\mathbf{R}}_i + \dot{\mathbf{R}}_j}{2} \right)$$

$$+ \frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} [\phi]_{ij}^{\parallel} \dot{\mathbf{R}}_{ij}, \quad (5.24)$$

donde hemos incluido las definiciones para los promedios de algún campo de densidad arbitrario sobre las caras

$$\begin{aligned} [\dots]_{ij} &= \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \dots \\ [\dots]_{ij}^{\parallel} &= \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \left( \mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2} \right) \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

En el límite  $\sigma \rightarrow 0$  para las funciones características (cuando los contornos entre celdas están perfectamente delimitados),  $[\phi]_{ij}^{\parallel}$  es un vector paralelo a la cara  $ij$ , mientras que  $\mathbf{e}_{ij}$  es perpendicular a la cara.

Podemos escribir la Ec.(5.24) de otra forma

$$\frac{d}{dt} (\mathcal{V}_i [\phi]_i) = \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \left( [\mathbf{J}]_{ij} - [\phi]_{ij} \frac{\dot{\mathbf{R}}_i + \dot{\mathbf{R}}_j}{2} \right) + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} [\phi]_{ij}^{\parallel} \dot{\mathbf{R}}_{ij}, \quad (5.26)$$

la cual satisface

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_i \mathcal{V}_i [\phi]_i \right) = 0, \quad (5.27)$$

gracias a las simetrías de los promedios sobre las caras  $[\dots]_{ij} = [\dots]_{ji}$ ,  $[\dots]_{ij}^{\parallel} = [\dots]_{ji}^{\parallel}$ . La ecuación (5.27) muestra que la discretización de Voronoi de la ecuación de balance (5.23) conserva *exactamente* las variables *extensivas* (que son de la forma densidad  $\times$  volumen).

### 5.3.2 Desarrollo del gradiente

La ecuación (5.26) es rigurosa y exacta y no depende del tamaño típico de las celdas de Voronoi. Si las celdas son suficientemente pequeñas frente a la escala típica de variación de  $\phi(\mathbf{r}, t)$ , podemos aproximar la ecuación y transformarla en una ecuación *cerrada* para las variables de celda. De tal forma que podemos proponer un algoritmo computacional que en cada iteración actualice las variables de celda.

Consideremos que el campo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  tiene una escala típica de variación  $\lambda_\phi$  y que la distancia típica entre centros de celdas es  $\lambda_c$ . Definimos el parámetro de *resolución* a través del cociente  $r = \lambda_c / \lambda_\phi$ . En el caso en que  $r$  es muy pequeña, la cantidad adimensional

$$\frac{\lambda_c}{\phi(\mathbf{R}_i)} \nabla \phi(\mathbf{R}_i) \sim r, \quad (5.28)$$

también será muy pequeña. Si agrupamos en  $\mathcal{O}(\nabla)$  a todos los términos que son de tamaño relativo  $r$ , podemos escribir los promedios de celdas como

$$\begin{aligned}
[\phi]_i &\equiv \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_i) \\
&= \phi(\mathbf{R}_i) + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R}_i) + \mathcal{O}(\nabla^2) \\
&= \phi(\mathbf{R}_i) + \mathcal{O}(\nabla).
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Procediendo con expansiones de Taylor similares obtenemos fácilmente

$$[\phi]_{ij} = \phi\left(\frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2}\right) + \mathcal{O}(\nabla). \tag{5.30}$$

Además

$$\phi\left(\frac{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j}{2}\right) = \frac{\phi(\mathbf{R}_i) + \phi(\mathbf{R}_j)}{2} + \mathcal{O}(\nabla^2), \tag{5.31}$$

y, por tanto,

$$[\phi]_{ij} = \frac{[\phi]_i + [\phi]_j}{2} + \mathcal{O}(\nabla). \tag{5.32}$$

Es decir, el promedio sobre caras se aproxima como la semisuma de los valores del campo en las celdas. Después de algunos cálculos algebraicos se llega a

$$[\phi\psi]_{ij} = [\phi]_{ij} [\psi]_{ij} + \mathcal{O}(\nabla^2). \tag{5.33}$$

Finalmente,

$$[\phi]_{ij}^{\parallel} = \frac{[\phi]_i + [\phi]_j}{2} \mathbf{c}_{ij} + \mathcal{O}(\nabla). \tag{5.34}$$

Si definimos el vector área de la cara que comparten dos celdas adyacentes  $i, j$

$$\boldsymbol{\Omega}_{ij} = \frac{1}{2} A_{ij} \mathbf{e}_{ij}, \tag{5.35}$$

podemos reescribir

$$[\nabla\phi]_i = -\frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} [\phi]_j + \mathcal{O}(\nabla) \tag{5.36}$$

de manera que dicho vector  $\boldsymbol{\Omega}_{ij}$  puede entenderse como una *versión discreta del operador gradiente*. Además satisface la propiedad

$$\sum_{j \neq i} \boldsymbol{\Omega}_{ij} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} A_{ij} \mathbf{e}_{ij} = 0 \tag{5.37}$$

que es básicamente una forma de escribir el teorema de la divergencia tal y como se puede demostrar de la identidad

$$0 = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} 1 = - \int d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \chi_i(\mathbf{r}) = - \sum_{j \neq i} A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \quad (5.38)$$

donde se ha utilizado la Ec.(5.9) en la última igualdad.

Una manera elegante y alternativa de demostrar todas las aproximaciones anteriores hace uso de la aproximación “basáltica” del campo. Podemos entenderlo de esta forma:

$$\phi(\mathbf{r}, t) \approx \sum_k \chi_k(\mathbf{r}, t) \phi_k(t), \quad (5.39)$$

es decir, aproximamos el campo  $\phi(\mathbf{r}, t)$  como una “formación basáltica” en cada instante de tiempo. (Ver la Figura 5.4). En un instante dado, los centros de las celdas están



**Figura 5.4:** “Giants Causeway” es un acantilado que se encuentra en la costa North Antrim en Northurn, Irlanda. Se trata de una agrupación de columnas basálticas de origen volcánico.

situados en ciertas posiciones  $\mathbf{R}_i(t)$ , y el valor del campo toma un valor constante en todo el volumen de Voronoi asociado a dicha celda. Nótese la dependencia temporal de dichos valores  $\phi_k(t)$ .

Si en la definición de  $[\phi]_i$  aplicamos la aproximación basáltica (Ec.(5.39) en un instante de tiempo fijo tendremos

$$\begin{aligned} [\phi]_i &\equiv \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \\ &\approx \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \sum_k \chi_k(\mathbf{r}) \phi_k \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i^2(\mathbf{r}) \phi_i + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \phi_j \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \chi_i^2(\mathbf{r}) \phi_i + \frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_{j \neq i} \frac{A_{ij} \sigma^2}{R_{ij}} \phi_j. \end{aligned} \quad (5.40)$$

En el límite de  $\sigma \rightarrow 0$ , tal y como corresponde a la función característica de Voronoi,  $\int d\mathbf{r} \chi_i^2(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \chi_i^3(\mathbf{r}) = \mathcal{V}_i$  con lo cual la aproximación del campo en la tesela  $i$  queda

$$[\phi]_i \approx \phi_i, \quad (5.41)$$

es decir, que en ese límite podemos identificar la aproximación basáltica del campo como

$$\phi(\mathbf{r}, t) \approx \sum_k \chi_k(\mathbf{r}, t) [\phi]_k(t). \quad (5.42)$$

Para aproximar el valor del campo en la frontera de dos celdas de Voronoi, aplicando la definición dada en (5.25) y usando de nuevo la aproximación basáltica para el campo continuo en un instante dado tenemos

$$\begin{aligned} [\phi]_{ij} &\equiv \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \\ &\approx \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) \sum_k \chi_k(\mathbf{r}) [\phi]_k \\ &= \frac{R_{ij}}{A_{ij}} \left( [\phi]_i \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i^2(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) + [\phi]_j \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_j^2(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) \right) \\ &= \frac{[\phi]_i + [\phi]_j}{2}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

En esta expresión, los únicos sumandos no nulos serán para  $k = i$  y  $k = j$ . Es decir, recuperamos exactamente la misma aproximación de la Ec. (5.32). Gracias a la forma analítica conocida de las funciones suaves de Voronoi, en el cálculo anterior hemos podido utilizar los resultados de las integrales

$$\int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i^2(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_j^2(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) = \frac{A_{ij}}{2R_{ij}}. \quad (5.44)$$

De igual manera el gradiente del campo se aproxima con la forma basáltica. Usando la propiedad (5.9) de la función característica suave de Voronoi tenemos

$$\begin{aligned} \nabla \phi(\mathbf{r}) &\approx \sum_i \nabla (\chi_i(\mathbf{r})) [\phi]_i \\ &= \sum_i \frac{1}{\sigma^2} \sum_j \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) [\phi]_i. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Particularizando la definición (5.21) del promedio de un campo general en una tesela, para el caso en que el campo sea en realidad el gradiente de un campo continuo, y con la expresión aproximada (5.45)

$$\begin{aligned} [\nabla \phi]_i &= \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} (\nabla \phi(\mathbf{r})) \chi_i(\mathbf{r}) \\ &\approx \frac{1}{\mathcal{V}_i} \int d\mathbf{r} \sum_j \frac{1}{\sigma^2} \sum_k \chi_j(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}) (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) [\phi]_j \chi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.46)$$



Vemos que hay integrales sobre todo el espacio que involucran tres funciones características de Voronoi  $\chi_i, \chi_j, \chi_k$ . Éstas tomarán valor no nulo exclusivamente cuando  $k = i$ , ya que cuando  $k = j$  se anula el factor  $(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)$ . Obsérvese también que el vecino común a  $i, j$  contribuye exclusivamente en un punto del espacio, que es el vértice que comparten. La contribución de esta región es despreciable frente a la contribución de la cara que comparten  $i$  y  $j$ . Es decir,

$$\begin{aligned} [\nabla\phi]_i &\approx \frac{1}{V_i} \int d\mathbf{r} \sum_j \frac{1}{\sigma^2} \chi_j^2(\mathbf{r})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)[\phi]_j \chi_i(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{V_i} \sum_j \int d\mathbf{r} \frac{1}{\sigma^2} \chi_j^2 \chi_i(\mathbf{r})(\mathbf{r}) \mathbf{R}_{ij} [\phi]_j \\ &= -\frac{1}{V_i} \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} [\phi]_j, \end{aligned} \quad (5.47)$$

que es exactamente el resultado de (5.36).

Usando razonamientos y cálculos similares se puede encontrar aproximaciones en términos de promedios de los campos en las celdas para el resto de expresiones tales como  $[\phi\psi]_{ij}$  y  $[\phi]_{ij}^{\parallel}$ .

### 5.3.3 Volúmenes finitos para un fluido no viscoso

En esta subsección aplicamos el método de volúmenes finitos a las ecuaciones de la hidrodinámica del continuo. Por claridad, consideraremos primero la parte reversible de las ecuaciones, que se conoce como ecuaciones de Euler. En la próxima subsección nos centraremos en la parte irreversible.

Las ecuaciones de Euler para un fluido no viscoso son la ecuación de continuidad

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t), \quad (5.48)$$

la ecuación de balance para el momento

$$\partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = -\nabla P(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \quad (5.49)$$

y la ecuación de la entropía

$$\partial_t s(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot s(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (5.50)$$

En dichas ecuaciones,  $\rho(\mathbf{r}, t)$  es el campo de densidad de masa,  $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  es el campo de densidad de momento (siendo, por tanto,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  el campo de velocidad), y  $s(\mathbf{r}, t)$  el campo de densidad de entropía (entropía por unidad de volumen). El campo de presión  $P(\mathbf{r}, t)$  está dado, de acuerdo con la hipótesis de equilibrio local, por  $P(\mathbf{r}, t) = P^{\text{eq}}(\rho(\mathbf{r}, t), s(\mathbf{r}, t))$  donde  $P^{\text{eq}}(\rho, s)$  es la ecuación de estado de equilibrio que nos da la presión macroscópica en términos de la densidad de masa y entropía.

Particularicemos la Ec.(5.26) para el caso concreto de que el campo de densidad sea el de masa,  $\phi(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)$ . Si las celdas de Voronoi no se moviesen, entonces  $\dot{\mathbf{R}}_i = 0$  y la expresión (5.26) se simplificaría considerablemente,

$$\frac{d}{dt}m_i(t) = \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot [\rho \mathbf{v}]_{ij}, \quad (5.51)$$

donde  $m_i = \mathcal{V}_i [\rho]_i$  es la masa de la celda de Voronoi  $i$ . Esto corresponde a una discretización *euleriana* de la ecuación de continuidad (5.48). El significado físico de la ecuación Ec.(5.51) es claro:  $A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot [\rho \mathbf{v}]_{ij}$  es la masa total por unidad de tiempo que atraviesa la cara  $ij$  y la tasa del cambio total en la masa de la celda  $i$  es la suma de esta cantidad para cada cara  $ij$ .

La discretización *lagrangiana* de la ecuación de continuidad en la Ec.(5.48) se obtiene especificando el movimiento de las celdas de acuerdo con

$$\dot{\mathbf{R}}_i(t) = [\mathbf{v}]_i(t). \quad (5.52)$$

De esta forma, las celdas de Voronoi siguen o se adaptan lo mejor que pueden al campo de flujo. Aplicando la Ec.(5.26) para el campo de densidad de masa (5.48) tenemos

$$\dot{m}_i|_{\text{rev}} = \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \left( [\rho \mathbf{v}]_{ij} - [\rho]_{ij} \frac{[\mathbf{v}]_i + [\mathbf{v}]_j}{2} \right) + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} [\rho]_{ij}^{\parallel} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j). \quad (5.53)$$

La ecuación de balance del momento (5.49) se puede tratar de manera análoga y se obtiene la siguiente ecuación en volúmenes finitos de Voronoi

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} [P]_{ij} + \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \left( [\mathbf{g} \mathbf{v}]_{ij} - [\mathbf{g}]_{ij} \frac{[\mathbf{v}]_i + [\mathbf{v}]_j}{2} \right) \\ &+ \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} [\mathbf{g}]_{ij}^{\parallel} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j), \end{aligned} \quad (5.54)$$

donde hemos introducido el momento total de la celda  $i$ , calculado como  $\mathbf{P}_i = \mathcal{V}_i [\mathbf{g}]_i$ .

Por último, la ecuación de la entropía, Ec.(5.50), en versión lagrangiana discretizada queda

$$\dot{S}_i|_{\text{rev}} = \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \left( [s \mathbf{v}]_{ij} - [s]_{ij} \frac{[\mathbf{v}]_i + [\mathbf{v}]_j}{2} \right) + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} [s]_{ij}^{\parallel} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j), \quad (5.55)$$

donde  $S_i = \mathcal{V}_i s_i$  es la entropía total de la celda  $i$ .

En todas estas ecuaciones de evolución, el subíndice  $|_{\text{rev}}$  denota la parte reversible de las ecuaciones completas que representan la dinámica de un fluido viscoso. Las ecuaciones (5.53), (5.54), y (5.55) son rigurosas y exactas y no dependen del tamaño típico de las celdas de Voronoi.

Usando las aproximaciones de Taylor de la subsección 5.3.2 en las ecuaciones previas, se llega a las ecuaciones discretas de volúmenes finitos de Voronoi para el fluido no viscoso en forma final,

$$\begin{aligned}
\dot{m}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{[\rho]_i + [\rho]_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j), \\
\dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{[P]_i + [P]_j}{2} + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{[\rho]_i + [\rho]_j}{2} \frac{[\mathbf{v}]_i + [\mathbf{v}]_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j), \\
\dot{S}_i|_{\text{rev}} &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{[s]_i + [s]_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot ([\mathbf{v}]_i - [\mathbf{v}]_j).
\end{aligned} \tag{5.56}$$

Estas ecuaciones son un conjunto de ecuaciones cerradas para  $m_i, \mathbf{P}_i, S_i$  si utilizamos

$$\begin{aligned}
[\rho]_i &= \frac{m_i}{V_i}, \\
[s]_i &= \frac{S_i}{V_i}, \\
[P]_i &= P^{\text{eq}}([\rho]_i, [s]_i),
\end{aligned} \tag{5.57}$$

donde hemos usado en la última ecuación una expansión de Taylor para la presión despreciando los términos de orden  $\mathcal{O}(\nabla)$ .

### 5.3.4 Volúmenes finitos para un fluido viscoso

Después de haber estudiado el caso no viscoso, en el que no aparece ninguna contribución disipativa a la descripción del fluido, volvemos al caso general del fluido viscoso. Las ecuaciones del continuo están dadas por (de Groot y Mazur, 1984)

$$\begin{aligned}
\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \cdot \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \\
\partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla P(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot (\overline{\Pi} + \Pi \mathbf{1}), \\
\partial_t s(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \cdot s(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{T(\mathbf{r}, t)} \nabla \cdot \mathbf{J}^q + \frac{2\eta}{T(\mathbf{r}, t)} \overline{\nabla \mathbf{v}} : \overline{\nabla \mathbf{v}} + \frac{\zeta}{T(\mathbf{r}, t)} (\nabla \cdot \mathbf{v})^2,
\end{aligned} \tag{5.58}$$

donde, por comparación con las ecuaciones (5.48), (5.49), (5.50) podemos reconocer los términos puramente irreversibles en las ecuaciones del momento y entropía. El campo de temperatura  $T(\mathbf{r}, t)$ , al igual que la presión, es una función de  $\rho, s$  a través de la hipótesis de equilibrio local. Los dos puntos representan la contracción doble de dos tensores. Estas ecuaciones deben ser complementadas con las ecuaciones constitutivas para la parte simétrica de traza nula del tensor de tensiones viscoso  $\overline{\Pi}$ , la traza del tensor de tensiones  $\Pi$ , y el flujo de calor  $\mathbf{J}^q$ . Suponemos las ecuaciones constitutivas tradicionales para un

fluido simple, la de Newton para el tensor de tensiones, y la ley de Fourier para el flujo de calor

$$\begin{aligned}\bar{\Pi} &= -2\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}, \\ \Pi &= -\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}, \\ \mathbf{J}^q &= -\kappa\nabla T = \kappa T^2\nabla\frac{1}{T}.\end{aligned}\quad (5.59)$$

Se define la parte simétrica de traza nula del tensor gradiente de velocidad como

$$\bar{\nabla}\mathbf{v} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^T) - \frac{1}{d}\nabla\cdot\mathbf{v}.\quad (5.60)$$

Aquí,  $d$  es la dimensión del espacio físico en el que estudiamos al fluido. En principio, la viscosidad de cizalla  $\eta$ , la viscosidad de volumen  $\zeta$  y la conductividad térmica  $\kappa$  pueden depender del estado termodinámico del fluido a través de  $\rho$ ,  $s$ . De esta forma, también se pueden definir unos coeficientes de transporte asignados a cada celda de Voronoi.

Por el mismo procedimiento que hemos seguido para obtener las ecuaciones discretas para el fluido no viscoso, encontramos que los términos viscosos (irreversibles) en la ecuación de balance del momento son

$$\dot{\mathbf{P}}_i \Big|_{\text{irr}} = \sum_j A_{ij}\mathbf{e}_{ij}\cdot[\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}]_{ij} + \sum_j A_{ij}\mathbf{e}_{ij}[\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_{ij}.\quad (5.61)$$

Podemos ahora considerar la expansión en gradientes de cada término. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}[\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}]_{ij} &= \frac{[\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}]_i + [\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}]_j}{2} + \mathcal{O}(\nabla), \\ [\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_{ij} &= \frac{[\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_i + [\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_j}{2} + \mathcal{O}(\nabla).\end{aligned}\quad (5.62)$$

Así que, la Ec.(5.61) (con la aproximación (5.36)) se escribe

$$\dot{\mathbf{P}}_i \Big|_{\text{irr}} = \sum_j \Omega_{ij}\cdot[\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}]_j + \sum_j \Omega_{ij}[\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_j + \mathcal{O}(\nabla).\quad (5.63)$$

Las componentes  $\alpha, \beta$  del tensor en el primer término del lado derecho de (5.63) son

$$\begin{aligned}[\eta\bar{\nabla}\mathbf{v}^{\alpha\beta}]_i &= [\eta]_i[\bar{\nabla}\mathbf{v}^{\alpha\beta}]_i + \mathcal{O}(\nabla) \\ &= -\frac{[\eta]_i}{\mathcal{V}_i} \left( \frac{1}{2} \sum_j \left( \Omega_{ij}^\alpha[\mathbf{v}^\beta]_j + \Omega_{ij}^\beta[\mathbf{v}^\alpha]_j \right) - \frac{1}{d}\delta^{\alpha\beta} \sum_j \Omega_{ij}\cdot[\mathbf{v}]_j \right) + \mathcal{O}(\nabla).\end{aligned}\quad (5.64)$$

De manera análoga,

$$[\zeta\nabla\cdot\mathbf{v}]_i \approx -\frac{[\zeta]_i}{\mathcal{V}_i} \sum_j \Omega_{ij}\cdot[\mathbf{v}]_j.\quad (5.65)$$

Si introducimos las siguientes versiones discretas de las cantidades  $\overline{\Pi}$ ,  $\Pi$ ,  $\overline{\nabla \mathbf{v}}$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  en las Ecs.(5.59)

$$\begin{aligned}\overline{\Pi}_i &= -\frac{2[\eta]_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i, \\ \Pi_i &= -\frac{[\zeta]_i}{\mathcal{V}_i} D_i, \\ \overline{\mathbf{G}}_i^{\alpha\beta} &= -\left[ \frac{1}{2} \sum_j \left( \Omega_{ij}^\alpha [\mathbf{v}]_j^\beta + \Omega_{ij}^\beta [\mathbf{v}]_j^\alpha \right) - \frac{1}{d} \delta^{\alpha\beta} \sum_j \Omega_{ij} \cdot [\mathbf{v}]_j \right], \\ D_i &= -\sum_j \Omega_{ij} \cdot [\mathbf{v}]_j,\end{aligned}\tag{5.66}$$

podemos escribir la parte irreversible de la ecuación del momento como

$$\dot{\mathbf{P}}_i \Big|_{\text{irr}} = \sum_j \Omega_{ij} \cdot (\mathbf{\Pi}_j + \Pi_j \mathbf{1}).\tag{5.67}$$

Después de un procedimiento similar, la parte irreversible de la dinámica en la ecuación para la entropía se puede poner de la forma

$$T_i \dot{S}_i \Big|_{\text{irr}} = \sum_j \Omega_{ij} \cdot [\mathbf{J}^q]_j + \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i : \overline{\mathbf{G}}_i + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} D_i^2,\tag{5.68}$$

con

$$[\mathbf{J}^q]_i = -\frac{[\kappa]_i}{\mathcal{V}_i} [T]_i^2 \sum_j \Omega_{ij} \frac{1}{[T]_j}.\tag{5.69}$$

Añadiendo las partes irreversibles de las Ecs.(5.67), (5.68) a las reversibles de Ecs.(5.56) conseguimos tener una expresión final que corresponde a una discretización lagrangiana en volúmenes finitos de la hidrodinámica del continuo.

La solución numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias finales deben producir resultados que son exactos hasta orden  $r$  (resolución). No obstante, debemos ser conscientes de que estas ecuaciones discretas aproximadas no conservan exactamente la energía en contraste con las ecuaciones originales de Navier-Stokes. Para solucionar este problema y asegurar la consistencia termodinámica del modelo discreto, presentamos en la próxima sección un modelo GENERIC de partículas fluidas.

## 5.4 Un modelo GENERIC de partículas fluidas

Hemos presentado en el capítulo 4 una descripción de un fluido newtoniano en términos de *partículas fluidas* discretas tal y como se entienden en los modelos DPD y SPH. En

esta sección, presentamos otro modelo de partículas fluidas inspirados en la discretización en volúmenes finitos de Voronoi descrito en la sección previa.

Hemos visto en el capítulo anterior, que en los modelos de partículas de la DPD y la SPH, entendemos las partículas como sistemas termodinámicos que se mueven con el flujo. El estado del sistema queda descrito por el conjunto de variables  $x = \{\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_i, m_i, S_i, \quad i = 1, \dots, M\}$ , donde  $M$  es el número de partículas fluidas,  $\mathbf{R}_i$  es la posición,  $\mathbf{P}_i$  es el momento,  $m_i$  la masa y  $S_i$  la entropía de la partícula fluida  $i$ -ésima. Seguiremos una ruta muy parecida, salvo que para nuestro nuevo modelo consideramos que el volumen de la partícula  $i$  es el volumen de la celda de Voronoi  $\mathcal{V}_i$  correspondiente a dicha posición  $\mathbf{R}_i$  en el sistema global de posiciones, esto es, el dado por la Ec.(5.4) que es una función implícita del conjunto de todas las posiciones de las partículas fluidas. Las funciones de energía y entropía se postulan como

$$\begin{aligned} E(x) &= \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + \mathcal{E}(m_i, S_i, \mathcal{V}_i), \\ S(x) &= \sum_i S_i. \end{aligned} \quad (5.70)$$

siendo  $\mathcal{E}(m_i, S_i, \mathcal{V}_i)$  la función energía interna. Cada partícula fluida tiene una ecuación fundamental termodinámica porque la entendemos como un subsistema termodinámico bien definido. Dicha ecuación fundamental relaciona la energía interna  $\mathcal{E}_i$  de dicha partícula con su masa  $m_i$ , volumen  $\mathcal{V}_i$  y entropía  $S_i$ , o sea, sus variables extensivas  $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}(m_i, \mathcal{V}_i, S_i)$ .

Los únicos invariantes dinámicos presentes en la dinámica del sistema son la masa total  $M(x) = \sum_i m_i$  y el momento total  $\mathbf{P}(x) = \sum_i \mathbf{P}_i$ . La conservación del momento angular precisaría la inclusión de variables de *spin* en el modelo discreto, ver por ejemplo (Español, 1998a).

Los gradientes de la energía y entropía son

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \begin{pmatrix} -\sum_\gamma \frac{\partial \mathcal{V}_\gamma}{\partial \mathbf{R}_j} P_\gamma \\ \mathbf{v}_j \\ -\frac{\mathbf{v}_j^2}{2} + \mu_j \\ T_j \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial S(x)}{\partial x} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.71)$$

y hemos definido la velocidad  $\mathbf{v}_j$ , la presión  $P_j$ , el potencial químico por unidad de masa  $\mu_j$ , y la temperatura  $T_j$

$$\mathbf{v}_j = \frac{\mathbf{P}_j}{m_j},$$

$$\begin{aligned}
-P_j &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_j}{\partial \mathcal{V}_j} \right|_{m_j, S_j}, \\
\mu_j &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_j}{\partial m_j} \right|_{S_j, \mathcal{V}_j}, \\
T_j &= \left. \frac{\partial \mathcal{E}_j}{\partial S_j} \right|_{m_j, \mathcal{V}_j},
\end{aligned} \tag{5.72}$$

de acuerdo con las definiciones habituales.

### 5.4.1 Dinámica reversible

En esta sección consideramos la parte reversible de la dinámica de nuestro modelo de partículas fluidas de Voronoi. La matriz  $L(x)$  está formada por  $M \times M$  bloques  $\mathbf{L}_{ij}$  de tamaño  $8 \times 8$ . La antisimetría de  $L(x)$  se traduce en  $\mathbf{L}_{ij} = -\mathbf{L}_{ji}$ .

$$\left( \begin{array}{c} \dot{\mathbf{R}}_i \\ \dot{\mathbf{P}}_i \\ \dot{m}_i \\ \dot{S}_i \end{array} \right) \Big|_{\text{rev}} = \sum_j \mathbf{L}_{ij} \left( \begin{array}{c} -\sum_\gamma \frac{\partial \mathcal{V}_\gamma}{\partial \mathbf{R}_j} P_\gamma \\ \mathbf{v}_j \\ -\frac{\mathbf{v}_j^2}{2} + \mu_j \\ T_j \end{array} \right), \tag{5.73}$$

Además, la matriz  $L(x)$  debe cumplir una serie de requisitos. Queremos que la parte reversible de la dinámica produzca las siguiente ecuación de movimiento lagrangiana para las posiciones (que esencialmente actualiza las posiciones de partículas con el campo de velocidad promediado en esa celda de Voronoi)

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{v}_i. \tag{5.74}$$

La opción más sencilla no trivial para el bloque  $\mathbf{L}_{ij}$  que genera la ecuación previa es

$$\mathbf{L}_{ij} = \left( \begin{array}{cccc} \mathbf{0} & \mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{1}\delta_{ij} & \mathbf{\Lambda}_{ij} & \mathbf{\Delta}_{ij} & \mathbf{\Gamma}_{ij} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{\Delta}_{ji} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & -\mathbf{\Gamma}_{ji} & 0 & 0 \end{array} \right). \tag{5.75}$$

La primera fila de  $\mathbf{L}_{ij}$  asegura la ecuación de movimiento (5.74). La primera columna queda fijada por la antisimetría de  $L(x)$ . Obsérvese que la antisimetría de  $\mathbf{L}_{ij}$  (que,

además garantiza la conservación de la energía), implica que  $\Lambda_{ij}^T = -\Lambda_{ji}$ . Realizando la multiplicación de matrices en la Ec.(5.73), llegamos a que la parte reversible de la dinámica es de la forma

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{v}_i, \\ \dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} P_j + \sum_j \Lambda_{ij} \cdot \mathbf{v}_j + \sum_j \Delta_{ij} \left( -\frac{\mathbf{v}_j^2}{2} + \mu_j \right) + \Gamma_{\mu_j} T_j, \\ \dot{m}_i &= -\sum_j \Delta_{ji} \mathbf{v}_j, \\ \dot{S}_i &= -\sum_j \Gamma_{ji} \mathbf{v}_j.\end{aligned}\quad (5.76)$$

Podemos desarrollar el término de presión haciendo uso de las ecuaciones (5.18) y ()

$$\begin{aligned}\sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} P_j &= \sum_{j \neq i} \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} (P_j - P_i) \\ &= \sum_{j \neq i} \int \frac{d\mathbf{r}}{\sigma^2} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) (P_i - P_j) \\ &= \sum_{j \neq i} A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{P_i + P_j}{2} + \sum_{j \neq i} \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} (P_i - P_j),\end{aligned}\quad (5.77)$$

y donde también hemos utilizado la propiedad (5.37)<sup>3</sup>.

La ecuación del momento queda entonces

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{P_i + P_j}{2} + \sum_j \left( \Lambda_{ij} \cdot \mathbf{v}_j - \Delta_{ij} \frac{\mathbf{v}_j^2}{2} \right) \\ &+ \sum_j \left( \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} (P_i - P_j) + \Delta_{ij} \mu_j + \Gamma_{ij} T_j \right).\end{aligned}\quad (5.78)$$

Ahora la pregunta básica que surge es, ¿qué formas particulares de  $\Lambda_{ij}$ ,  $\Delta_{ij}$  y  $\Gamma_{ij}$  debemos poner para que las Ecs.(5.76) sean consideradas como una versión discreta de la hidrodinámica? Propondremos formas particulares de estas magnitudes para que las ecuaciones Ecs.(5.76) y las Ecs.(5.56) sean lo más parecidas posible.

Los vectores  $\Delta_{ij}$  y  $\Gamma_{ij}$  son fácilmente identificables por comparación con las ecuaciones de masa y entropía, ((5.56) y (5.76)). La matriz  $\Lambda_{ij}$  se obtiene por simple inspección de la comparación entre la ecuación de momento de (5.56) y (5.76). Nuestras propuestas

<sup>3</sup>En realidad el término proporcional a  $\mathbf{e}_{ij}$  es  $(-P_i + P_j)$  pero es idéntico a  $(P_i + P_j)$ , ya que estamos sumando/restando una cantidad que tiene valor cero.



finales son:

$$\begin{aligned}
\Delta_{ij} &= \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \mathbf{c}_{ij} - \delta_{ij} \sum_k \frac{A_{ik}}{R_{ik}} \frac{\rho_i + \rho_k}{2} \mathbf{c}_{ik}, \\
\Gamma_{ij} &= \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{s_i + s_j}{2} \mathbf{c}_{ij} - \delta_{ij} \sum_k \frac{A_{ik}}{R_{ik}} \frac{s_i + s_k}{2} \mathbf{c}_{ik}, \\
\Lambda_{ij} &= -\frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \left[ \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \mathbf{c}_{ij} - \mathbf{c}_{ij} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \right] \\
&\quad + \delta_{ij} \sum_k \frac{A_{ik}}{R_{ik}} \frac{\rho_i + \rho_k}{2} \left[ \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_k}{2} \mathbf{c}_{ik} - \mathbf{c}_{ik} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_k}{2} \right].
\end{aligned} \tag{5.79}$$

Notemos que  $\Lambda_{ij}^T = -\Lambda_{ij} = -\Lambda_{ji}$  y, por tanto, la antisimetría de  $L(x)$  está asegurada. Obsérvese también que  $\sum_j \Gamma_{ij} = 0$  y que la condición de degeneración  $L \cdot \partial S / \partial x = 0$  también se satisface.

Si sustituimos (5.79) en (5.76) llegamos a las ecuaciones GENERIC para la parte reversible de la evolución de nuestro sistema de variables  $\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_i, m_i, S_i$ , o sea,

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{v}_i, \\
\dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{P_i + P_j}{2} + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \\
&\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \left( (P_i - P_j) - \frac{\rho_i + \rho_j}{2} (\mu_i - \mu_j) - \frac{s_i + s_j}{2} (T_i - T_j) \right), \\
\dot{m}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j), \\
\dot{S}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{s_i + s_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j).
\end{aligned} \tag{5.80}$$

Aquí,  $\mathbf{v}_i = \mathbf{P}_i / m_i$ ,  $\rho_i = m_i / \mathcal{V}_i$  y  $s_i = S_i / \mathcal{V}_i$ . Analicemos el resultado: Estas ecuaciones GENERIC (5.80) para la parte reversible de la dinámica son idénticas a la versión discreta en volúmenes finitos de las ecuaciones no viscosas de la hidrodinámica, Ecs.(5.56), excepto por el siguiente término en la ecuación del momento

$$\sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \left( (P_i - P_j) - \frac{\rho_i + \rho_j}{2} (\mu_i - \mu_j) - \frac{s_i + s_j}{2} (T_i - T_j) \right). \tag{5.81}$$

Este término nos recuerda mucho la relación de Gibbs-Duhem que en forma diferencial es  $dP - \rho d\mu - s dT = 0$ . Por esta razón, se espera que este nuevo término (5.81) sea pequeño, aunque no estrictamente nulo. Esto será además comprobado numéricamente. De esta forma, las Ecs.(5.80) se pueden considerar como una verdadera discretización de

las ecuaciones del continuo para la hidrodinámica no viscosa. La masa total, el momento y la energía se conservan *exactamente* y la entropía total no cambia en el tiempo debido a que se trata de una dinámica puramente reversible.

### 5.4.2 Dinámica irreversible

En esta subsección consideramos la parte irreversible de la dinámica  $M(x) \cdot \partial S / \partial x$ . Partiendo del ruido  $d\tilde{x}$  postulado para las ecuaciones discretas, construiremos la matriz  $M(x)$  a través del teorema de fluctuación-disipación (4.10), y con ella, la parte irreversible de la dinámica. Si proponemos correctamente los términos aleatorios, las ecuaciones discretas resultantes deberían reproducir consistentemente la parte disipativa de la dinámica correcta.

De acuerdo con Landau y Lifshitz (1959), (y según lo mencionado en la sección 4.3.1 del capítulo anterior), las fluctuaciones térmicas se introducen en las ecuaciones del continuo de la hidrodinámica a través de la divergencia de un tensor de tensiones aleatorio y un flujo de calor aleatorio. Para nuestro caso discreto, el término de ruido en las ecuación de movimiento (4.9) se postula de la forma  $d\tilde{x}^T \rightarrow (\mathbf{0}, d\tilde{\mathbf{P}}_i, 0, d\tilde{S}_i)$ , donde los términos aleatorios  $d\tilde{\mathbf{P}}_i$  y  $d\tilde{S}_i$  son las divergencias discretas (en el sentido de la Ec.(5.36)) de un cierto flujo aleatorio, o sea,

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{P}}_i &= \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot d\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_j, \\ d\tilde{S}_i &= \frac{1}{T_i} \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot d\tilde{\mathbf{J}}_j^q - \frac{1}{T_i} d\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i : \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ji} \mathbf{v}_j^T. \end{aligned} \quad (5.82)$$

Obsérvese en estas expresiones la aparición de  $\boldsymbol{\Omega}_{ij}$  definida en (5.35). La razón de elegir (5.35) viene dada a posteriori: las ecuaciones que resultarán son idénticas a la versión discretizada en volúmenes finitos de Voronoi de la parte disipativa, es decir, ecuaciones (5.67) y (5.68)).

Usando las definiciones necesarias de la subsección 4.3.1 para el tensor de tensiones aleatorio  $d\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i$ , el flujo de calor aleatorio  $d\tilde{\mathbf{J}}_i^q$  (ecuaciones (4.39)), los coeficientes  $a_i, b_i, c_i$ <sup>4</sup> (4.40), los coeficientes de transporte  $\eta_i, \zeta_i$ , y  $\kappa_i$  asociados a la mesopartícula  $i$ , y las propiedades de las matrices y vectores de incrementos independientes del proceso de Wiener, podemos comprobar que las formas postuladas de  $d\tilde{\mathbf{P}}_i, d\tilde{S}_i$  en la Ec.(5.82) satisfacen las Ecs.(4.11). Esto significa que los ruidos conservan el momento y la energía exactamente.

A partir del producto diádico  $d\tilde{x}d\tilde{x}^T$  y la Ec.(4.10) se obtiene la matriz  $M(x)$ . Así se pueden escribir finalmente los términos  $M(x) \cdot \partial S / \partial x$  para la dinámica irreversible de las ecuaciones de movimiento. Si suponemos que los coeficientes de transporte no dependen de la densidad de entropía (pero pueden depender de la densidad de masa), las ecuaciones

<sup>4</sup>La forma funcional particular de los coeficientes en la Ec.(4.40) se puede extraer después de escribir las ecuaciones discretas finales y compararlas con las ecuaciones de volúmenes finitos (5.67), (5.68).

resultantes son

$$\begin{aligned}
d\mathbf{P}_i|_{\text{irr}} &= \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot (\boldsymbol{\Pi}_j + \Pi_j \mathbf{1}) dt + d\tilde{\mathbf{P}}_i, \\
T_i dS_i|_{\text{irr}} &= \left(1 - \frac{k_B}{C_{vi}}\right) \left[ \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i : \overline{\mathbf{G}}_i + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} D_i^2 \right] dt + \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij} \cdot \mathbf{J}_j^q dt \\
&\quad - \frac{k_B}{T_i C_{vi}} \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij}^2 \frac{\kappa_j}{\mathcal{V}_j} T_j^2 dt - \frac{k_B T_i}{m_i} \left( \left( \frac{d^2 + d - 2}{2d} \right) \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} \right) \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ij}^2 dt \\
&\quad + T_i d\tilde{S}_i. \tag{5.83}
\end{aligned}$$

En estas ecuaciones, hemos usado las cantidades ya definidas en la Ec.(5.66) y para el flujo de calor  $\mathbf{J}_i^q$  tomamos  $\mathbf{J}_i^q = -T_i^2 \frac{\kappa_i}{\mathcal{V}_i} \sum_j \boldsymbol{\Omega}_{ji} \frac{1}{T_j} \left(1 - \frac{k_B}{C_{vj}}\right)$  con  $C_{vi}$  la capacidad calorífica a volumen constante para la partícula fluida  $i$  (ver Ec.(4.46)).

Reuniendo la parte reversible en la Ec.(5.80) y la irreversible en la Ec.(5.83), completamos las ecuaciones de movimiento finales para las variables hidrodinámicas discretas

$$\begin{aligned}
d\mathbf{R}_i &= \mathbf{v}_i dt, \\
d\mathbf{P}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} (P_i + P_j) dt + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) dt \\
&\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \left( (P_i - P_j) - \frac{\rho_i + \rho_j}{2} (\mu_i - \mu_j) - \frac{s_i + s_j}{2} (T_i - T_j) \right) dt \\
&\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \cdot (\boldsymbol{\Pi}_j + \Pi_j \mathbf{1}) dt \\
&\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \cdot d\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_j, \\
dm_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) dt, \\
T_i dS_i &= T_i \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{s_i + s_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) dt \\
&\quad + \left(1 - \frac{k_B}{C_{vi}}\right) \left[ \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} \overline{\mathbf{G}}_i : \overline{\mathbf{G}}_i + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} D_i^2 \right] dt \\
&\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{J}_j^q dt - \frac{k_B}{T_i C_{vi}} \sum_j \frac{A_{ij}^2}{4} \frac{\kappa_j}{\mathcal{V}_j} T_j^2 dt \\
&\quad - \frac{k_B T_i}{m_i} \left( \left( \frac{d^2 + d - 2}{2d} \right) \frac{2\eta_i}{\mathcal{V}_i} + \frac{\zeta_i}{\mathcal{V}_i} \right) \sum_j \frac{A_{ij}^2}{4} dt
\end{aligned}$$

$$+ \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \cdot d\tilde{\mathbf{J}}_j^q + d\tilde{\sigma}_i : \sum_j \frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{v}_j^T. \quad (5.84)$$

Es importante resaltar el hecho de que las ecuaciones escritas arriba reproducen exactamente, en el límite de  $k_B \rightarrow 0$ , la parte irreversible de las ecuaciones correspondientes a la discretización en volúmenes finitos de Voronoi de la hidrodinámica del continuo presentada en la sección 5.3. Hemos mostrado, por tanto, que las ecuaciones (5.83) son en realidad una discretización de la parte irreversible de la hidrodinámica con el ruido térmico incluido de manera consistente.

## 5.5 Discusión y conclusiones

En este capítulo hemos formulado un modelo mesoscópico de partículas fluidas de Voronoi. Se trata de un algoritmo construido con el formalismo termodinámicamente consistente llamado GENERIC.

Una discretización lagrangiana en volúmenes finitos de Voronoi de la hidrodinámica del continuo muestra que las ecuaciones discretas “casi” encajan en la estructura GENERIC. Para restablecer en dicho modelo esta estructura es necesario añadir un término pequeño en la parte reversible de la dinámica. Así las ecuaciones conservan la masa, el momento y la energía. La entropía es una función estrictamente creciente en el tiempo en ausencia de fluctuaciones. Las fluctuaciones térmicas están consistentemente incorporadas, lo cual implica el aumento estricto del funcional de la entropía y la función de distribución de Einstein como solución de equilibrio.

Hay que mencionar que el enfoque presentado en este trabajo tiene una gran similitud con el método de simulación de Yuan y Doi también basado en la teselación de Voronoi en forma lagrangiana (Yuan y Doi, 1998; Yuan *et al.*, 1993, 1994; Yuan y Ball, 1994; Yuan y Edwards, 1995). Ellos han utilizado su método para simular emulsiones concentradas sometidas a un flujo y también se mencionan otras muchas aplicaciones a fluidos complejos. La principal diferencia entre nuestro método y el de Yuan y Doi (1998) es el cuidado especial que hemos tomado para asegurar una consistencia con la termodinámica (usando el formalismo GENERIC), lo que permite, entre otras muchas cosas, incluir correctamente el ruido térmico y describir los aspectos difusivos del movimiento browniano en objetos mesoscópicos. Otra diferencia importante es que nosotros tratamos con un fluido compresible en el que la presión se da como una ecuación de estado en función de las densidades de masa y entropía, en contraposición con la del trabajo de Yuan y Doi (1998) donde la presión se obtiene de la condición de incompresibilidad.

Un enfoque similar es el propuesto por Hietel *et al.* (2000) ya que es una manera similar de entender el problema de volúmenes finitos. Sin embargo, estos autores no consideran el límite Voronoi de  $\sigma \rightarrow 0$  sino que toman una anchura finita para la función  $\Delta(r)$ , lo que les da un valor del coeficiente de solapamiento típico de 1.4. Como ellos no consideran la construcción de Voronoi, se encuentran con el problema de evaluar integrales parecidas a las de las Ecs.(5.20). En una dimensión, ésto se puede resolver con un

método numérico de integración, pero es bastante inviable en dimensiones superiores.

La noción de celdas de Voronoi permite de forma muy clara tratar el problema del acoplamiento de las ecuaciones continuas con la Dinámica Molecular. Este acoplamiento es relevante cuando la descripción continua falla debido a los detalles moleculares complejos en ciertas regiones tales como la línea de contacto entre dos fluidos y un sólido, o en la singularidad que presenta la punta en la dinámica de la fractura de materiales rígidos. Un trabajo muy prometedor en esa dirección es el realizado por Flekkøy, Wagner y Feder (2000b)<sup>5</sup>.

En este capítulo se demuestra teóricamente que el modelo mesoscópico de Voronoi es capaz de simular correctamente la hidrodinámica en presencia de fluctuaciones térmicas. Los resultados de simulación que justifican dicha afirmación, correspondientes tanto a la parte de la dinámica determinista como a la estocástica, se presentan en los próximos capítulos.

---

<sup>5</sup>Este tipo de enfoque se conoce como métodos híbridos.



## **Parte III**

# **Resultados deterministas y estocásticos del modelo de mesopartículas fluidas de Voronoi**





## Capítulo 6

# Dinámica determinista del modelo de partículas fluidas de Voronoi

*En este capítulo presentamos los detalles de las simulaciones del modelo de mesopartículas fluidas de Voronoi (MODELO 1) detallado en el capítulo anterior. En particular, analizaremos cuestiones referentes a la parte geométrica y topológica de la construcción de Voronoi en dos dimensiones con condiciones de contorno periódicas, a la ecuación de estado y a las unidades y parámetros utilizados en nuestras simulaciones. Nos centraremos en la discusión de los resultados deterministas de simulación que confirman la validez del modelo para tratar problemas hidrodinámicos en escalas mesoscópicas. Estudiaremos la respuesta del modelo a pequeñas perturbaciones (onda transversal y onda de cizalla), el decaimiento de inhomogeneidades de temperatura, y someteremos al sistema a una expansión irreversible. Por último comentaremos cómo implementar condiciones de contorno diversas.*

### 6.1 Detalles de las simulaciones

Hemos implementado un código donde se simula el MODELO 1, es decir, las ecuaciones (5.84). De acuerdo con la construcción de Voronoi, se ha teselado una caja bidimensional con condiciones de contorno periódicas. Debido a que en este trabajo no imponemos condiciones de contorno que fuercen al sistema, los experimentos típicos consistirán en el decaimiento de un estado inicial de no equilibrio hacia el estado de equilibrio. En esta sección describimos con más detalle la parte relativa a los cambios topológicos de la construcción de Voronoi, definimos el tipo de fluido con las ecuaciones de estado y presentamos las unidades y parámetros elegidos en nuestras simulaciones.

### 6.1.1 Detalles sobre la topología y geometría de Voronoi

Como ya hemos descrito, la teselación de Voronoi se define como una subdivisión del espacio determinada por un conjunto finito de puntos distintos: cada punto (centro) tiene asociada la región del espacio más cercana a ese punto que a ningún otro. En el caso bidimensional, la malla de Voronoi es un conjunto de celdas poligonales en el plano que rodean a cada centro de tal manera que los lados de estos polígonos son los bisectores perpendiculares de las líneas que unen cada par de puntos vecinos. Por lo tanto, los vértices de una celda de Voronoi son los circuncentros de los triángulos definidos por los tripletes de centros adyacentes y que forman la triangulación de Delanay. Si estamos interesados en un mallado lagrangiano (que se mueve con el flujo), la malla de Voronoi presenta propiedades que la hacen de especial utilidad:

- El conjunto de los polígonos rellenan sin solapamiento el espacio de manera única.
- El área y la longitud los lados de los polígonos cambia de manera continua a medida que los puntos se mueven.

Consideraremos a cada centro de Voronoi como una partícula fluida o como un elemento fluido. Cuando movamos los centros después de cada paso de tiempo, las celdas de Voronoi se deforman y sus vecinos próximos pueden cambiar. Como resultado, la configuración de la malla de Voronoi cambia de manera continua. Nótese que cambios pequeños en las posiciones de los centros puede provocar grandes cambios en la situación de los vértices.

Existen varias fases importantes relativas a la teselación de Voronoi en el cálculo de la evolución temporal de las variables hidrodinámicas que representan estas porciones de fluido:

#### 1) Construcción de la topología

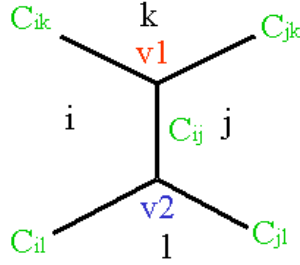
El teorema de Euler,  $M - B + V = 0$ , relaciona el número de celdas o centros ( $M$ ), de vértices ( $V$ ) y lados o bordes ( $B$ ) en una red plana sometida a condiciones de contorno periódicas. Para la teselación de Voronoi  $B/V = 3/2$  y, por lo tanto,  $V = 2M$ .

El número de caras en una teselación plana periódica de  $M$  centros es constante e igual a  $3M$ , el de vértices también es constante e igual a  $2M$ . Por ello, hemos construido una matriz de vértices ( $M_{\text{vertex}(a,b)}$ ) y otra de caras ( $M_{\text{faces}(c,d)}$ ) que llevan toda la *información topológica* de los centros de Voronoi. Todas las caras y los vértices están clasificados numéricamente con estas matrices. Gracias a ello podemos reconstruir la topología de la malla. Recurriendo a las coordenadas de los centros para una configuración particular de la teselación de Voronoi podemos calcular todos los demás datos geométricos relacionados. Veamos el ejemplo siguiente representado esquemáticamente: Las partículas o centros  $i$  y  $j$  comparten la cara  $C_{ij}$  delimitada por los vértices  $v1$  y  $v2$ . El vértice  $v1$  está en el punto de intersección de las caras  $C_{ij}$ ,  $C_{ik}$ ,  $C_{jk}$  y el  $v2$  el relativo a las caras  $C_{ij}$ ,  $C_{il}$  y  $C_{jl}$ .

Algunos de los elementos de estas matrices referentes a la figura 6.1 que definen la topología se dan en las Tablas 6.1.1 y 6.1.1

#### 2) Construcción de la geometría:

En esta fase, con ayuda de la topología calculada anteriormente y de las posiciones



**Figura 6.1:** Configuración de Voronoi relativa a 4 centros  $i, j, k, l$ . Se muestran los dos vértices  $v1, v2$  y las cinco caras implicadas ( $C_{ij}, C_{ik}, C_{il}, C_{jk}, C_{jl}$ ). Entiéndase que sobre las etiquetas  $i, j, k, l$  se encuentran situados exactamente dichos centros de Voronoi.

$a$	$b = 1$	$b = 2$	$b = 3$	$b = 4$	$b = 5$	$b = 6$
$v1$	$i$	$j$	$k$	$C_{ij}$	$C_{ik}$	$C_{jk}$
$v2$	$i$	$j$	$l$	$C_{ij}$	$C_{il}$	$C_{jl}$
.	.	.	.	.	.	.

**Tabla 6.1:** Matriz de vértices:  $M_{\text{vertex}(a,b)}$  ( $a=1,2M$ ), ( $b=1,6$ ). En la tabla se muestran algunos elementos de esta matriz relativos al ejemplo del dibujo 6.1. Cada fila corresponde a uno de los  $2M$  vértices del sistema. Las tres primeras columnas contienen las etiquetas de los centros de las celdas que confluyen en dicho vértice. Las tres columnas siguientes contienen el nombre o etiqueta de las caras que interseccionan en dicho vértice.

de los centros de celdas, se calculan las coordenadas de los vértices, las áreas (longitud de las caras de los polígonos de Voronoi  $A_{ij}$ ), los vectores  $\mathbf{c}_{ij}$  y  $\mathbf{e}_{ij}$ , y el volumen de las teselas  $\mathcal{V}_i$  (área del polígono) comprobando siempre que  $\sum_i \mathcal{V}_i = \mathcal{V}_0$ .

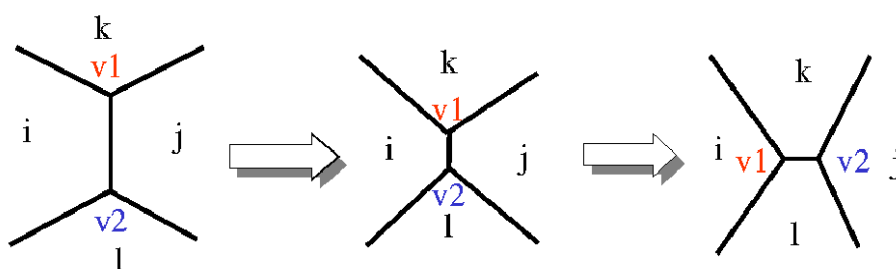
### 3) Recombinación de la topología:

El hecho de que el número de caras y vértices en la teselación de Voronoi periódica se mantienen constante, permite recalculer las conectividades de la malla a medida que los centros se mueven con la dinámica lagrangiana. El proceso esencial en la modificación de la topología es el de recombinación de vértices. En la figura 6.2 se muestra una secuencia de dicho proceso.

Haciendo una comprobación por cada una de las caras, se decide si la topología antigua, una vez realizado un movimiento de los centros lagrangianos, es válida o si por el contrario hay que efectuar un cambio topológico. Dada una cara particular, en el ejemplo de la figura 6.2 la delimitada por las partículas  $ij$ , recalculamos la posición de los supuestos vértices  $v1$  (delimitado por las celdas  $ijk$ ) y  $v2$  (formado por las celdas  $ijl$ ) suponiendo válida la topología antigua, es decir la correspondiente a la parte izquierda

$c \backslash d$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{ij}$	i	j	k	l	v1	v2	$C_{ik}$	$C_{il}$	$C_{jk}$	$C_{jl}$
$C_{ik}$	i	k	j	.	v1	.	$C_{ik}$	$C_{ij}$	$C_{j.}$	$C_{j.}$
$C_{il}$	i	l	j	.	v2	.	$C_{il}$	$C_{ij}$	$C_{lj}$	$C_{l.}$
$C_{jl}$	j	l	i	.	v2	.	$C_{ji}$	$C_{j.}$	$C_{li}$	$C_{l.}$
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

**Tabla 6.2:** Matriz de caras:  $M_{\text{faces}(c,d)}$  ( $c=1,3M$ ), ( $d=1,10$ ). En la tabla se muestran algunos elementos de esta matriz relativos al dibujo 6.1. Algunos elementos de la matriz no están definidos debido a que esa información excede de la que aparece en la figura 6.1.



**Figura 6.2:** Recombinación topológica entre 4 celdas de Voronoi.

de la figura. Se trazan los circuncírculos para comprobar si la distancia del vértice  $v1$  al co-vecino  $k$  es menor o mayor que la distancia del  $v1$  al centro co-vecino  $l$ . Si sigue siendo menor, la topología antigua sigue siendo correcta, pero en caso contrario, se produce una recombinación. En ese caso es necesario recalcular la topología y se modifican consecuentemente las matrices de caras y de vértices. En la recombinación las celdas  $ij$  han dejado de ser vecinas, para que lo sean las celdas  $kl$ , la “etiqueta” de la cara permanece pero ahora conecta a otras celdas. Se producen cambios en las 4 caras implicadas  $C_{ik}, C_{il}, C_{jk}, C_{jl}$ . Hay dos caras que no modifican los nombres de sus vértices  $C_{ik}, C_{jl}$  y otras 2 que sí,  $C_{il}, C_{jk}$ . De igual manera, la etiqueta de los vértices se mantiene pero después de la recombinación conectan a celdas diferentes.

### 6.1.2 Gas ideal

Por lo que respecta a la termodinámica de nuestro fluido, supondremos que está descrita por las ecuaciones de estado del gas ideal. Si  $N$  es el número de moléculas (de tal manera que  $Nm_0$  es la masa total del sistema y  $m_0$  es la masa de una única molécula), dentro de

un volumen  $\mathcal{V}$ , la ecuación fundamental de la energía para un gas ideal en equilibrio se puede escribir en función de la entropía  $S$ , como

$$\mathcal{E}(N, \mathcal{V}, S) = \frac{dN h^2}{4\pi m_0} \left( \frac{N}{\mathcal{V}} \right)^{\frac{2}{d}} \exp \left\{ \frac{2}{d} \left( \frac{S}{N k_B} - \frac{d+2}{2} \right) \right\} \quad (6.1)$$

siendo  $h$  la constante de Planck y  $d$  es el número de dimensiones espaciales. Las ecuaciones de estado que definen la temperatura, el potencial químico por partícula y la presión están dadas por

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S} \right)_{N, \mathcal{V}} = \frac{2}{d N k_B} \mathcal{E}, \\ \mu^* &= \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\mathcal{V}, S} = \mathcal{E} \left( \frac{2+d}{d} \frac{1}{N} - \frac{2S}{d N^2 k_B} \right), \\ P &= - \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N, S} = \frac{N}{\mathcal{V}} k_B T. \end{aligned} \quad (6.2)$$

El calor específico a volumen constante será

$$C_v = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{N, \mathcal{V}} = \frac{d}{2} N k_B. \quad (6.3)$$

Se debe resaltar que consideramos que *cada celda* tiene asociada una ecuación fundamental (6.1) porque cada partícula está considerada como un pequeño subsistema termodinámico de gas ideal y, por tanto, se pueden definir en ella los parámetros intensivos (6.2). El valor de  $N$  en la Ec.(6.1) se refiere al número de moléculas en la celda. Estos parámetros intensivos de mesopartícula son los que se necesitan en las ecuaciones de movimiento del sistema (5.84). Nótese que *no estamos suponiendo* que el sistema total se comporta como un gas ideal, sólo que las mesopartículas fluidas tienen las ecuaciones de estado de un gas ideal. Aunque físicamente sea de esperar, debemos comprobar con simulaciones que el *sistema total se comporta como un gas ideal* (véase los resultados en la subsección 6.2.3).

### 6.1.3 Unidades reducidas

Las cuatro unidades básicas seleccionadas son la de masa  $m_u = N_{\text{mic}} m_0$ , la unidad de entropía  $S_u = N_{\text{mic}} k_B$ , la unidad de longitud  $L_u = N_{\text{mic}}^{1/d} \lambda$  y la unidad de temperatura  $T_u = T_e$ . Donde  $N_{\text{mic}}$  es un número arbitrario. Cualquier otra unidad se puede derivar de estas cuatro fundamentales. Por ejemplo, la unidad de energía  $E_u$ , la de tiempo  $t_u$ , la de presión  $P_u$  y la de volumen  $\mathcal{V}_u$  son

$$\begin{aligned} E_u &= T_u S_u = k_B T_e N_{\text{mic}} \\ t_u &= L_u \sqrt{\frac{m_u}{E_u}} = L_u \sqrt{\frac{m_0}{k_B T_e}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_u &= \frac{m_u L_u}{t_u^2 L_u^{d-1}} s = \frac{k_B T_e N_{mic}}{L_u^2} \\
V_u &= L_u^d = L_u^2.
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Aquí  $m_0$  es la masa de una molécula (o átomo) del gas ideal,  $\lambda$  es la distancia típica entre moléculas en condiciones ambiente y  $T_e = 273K$  es la temperatura ambiente. En estas unidades y si elegimos  $N_{mic}$  igual al número total de moléculas en la muestra a simular, la masa total del sistema toma valor unidad; si el sistema está a temperatura ambiente, entonces la temperatura reducida será  $\tilde{T} = 1$ , la densidad de masa es 1 y también el lado de la caja. Hemos elegido las unidades referidas a las cantidades globales de la muestra de fluido que queremos simular. Podríamos seleccionar unidades referidas a la celda de Voronoi, para que la masa típica de la celda tuviese valor unidad, pero esto implicaría que simulaciones con distinto número de celdas corresponderían a muestras de tamaños distintos más que a la misma muestra con diferente resolución.

Con dichas unidades definimos las magnitudes reducidas denotadas con una tilde:

$$\begin{aligned}
\tilde{T} &= \frac{T}{T_e}, \\
\tilde{P} &= \frac{P L_u^2}{k_B N_{mic} T_e}, \\
\tilde{\mu} &= \frac{\mu}{k_B N_{mic} T_e}, \\
\tilde{S} &= \frac{S}{k_B N_{mic}}, \\
\tilde{E} &= \frac{\mathcal{E}}{k_B N_{mic} T_e}, \\
\tilde{V} &= \frac{V}{L_u^2}.
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Como  $N_i$  es el número de moléculas en la celda mesoscópica  $i$  (se cumple  $\sum_{i=1}^M N_i = N_{mic}$ ), la masa adimensional de la celda  $i$  es

$$\tilde{m}_i = \frac{m_i}{m_u} = \frac{N_i m_0}{N_{mic} m_0} = \frac{N_i}{N_{mic}}, \tag{6.6}$$

es decir, es la fracción de moléculas o átomos de la muestra total que están dentro de la celda  $i$ . Con estas unidades reducidas, las relaciones termodinámicas adimensionales (6.1) y (6.2) se escriben como

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{E}}(\tilde{m}, \tilde{S}, \tilde{V}) &= \tilde{m} \tilde{T}(\tilde{m}, \tilde{S}, \tilde{V}), \\
\tilde{T}(\tilde{m}, \tilde{S}, \tilde{V}) &= \frac{1}{\alpha} \frac{\tilde{m}}{\tilde{V}} \exp \left\{ \frac{\tilde{S}}{\tilde{m}} - 2 \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{P} &= \frac{\tilde{m}\tilde{T}}{\tilde{v}}, \\ \tilde{C}_v &= \tilde{m}.\end{aligned}\tag{6.7}$$

El potencial químico adimensional por unidad de masa es

$$\tilde{\mu} = \left( \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial \tilde{m}} \right)_{\tilde{v}, \tilde{S}} = \tilde{\mathcal{E}} \left( \frac{2}{\tilde{m}} - \frac{\tilde{S}}{\tilde{m}^2} \right).\tag{6.8}$$

En las Ecs.(6.7), hemos introducido la constante adimensional  $\alpha$  que depende exclusivamente de parámetros microscópicos

$$\alpha = \left( \frac{\lambda}{\Lambda} \right)^2 = \frac{\lambda^2 2\pi m_0 k_B T_e}{h^2}\tag{6.9}$$

siendo  $\Lambda = \sqrt{\frac{h}{2\pi m_0 k_B T_e}}$  la longitud de onda térmica.

Con estas cantidades adimensionales, las ecuaciones de movimiento son idénticas a (5.80) y (5.83) con una tilde sobre cada variable.

### 6.1.4 Parámetros utilizados en las simulaciones

Estamos interesados en simular una muestra de argón, suponiendo que es un gas ideal. Cada átomo tiene una masa de  $m_0 = 6.6325 \times 10^{-26} kg$  y suponemos que la temperatura de equilibrio es  $T_e = 273K$ .

El número de partículas o átomos en la muestra elegida es  $N_{mic} = 4 \times 10^4$ . Utilizamos  $M = 400$  celdas de Voronoi mesoscópicas para discretizar la caja bidimensional, lo cual corresponde a una cantidad promedio de 100 átomos de argón por cada celda. La distancia típica entre átomos en un gas ideal a la temperatura y presión ambiente en 3 dimensiones está alrededor de  $3 \times 10^{-9} m$ . Para mantener esa distancia típica en 2 dimensiones, la longitud del lado de nuestra caja de simulación es  $L = N_{mic}^{\frac{1}{2}} 3 \times 10^{-9} m = 6.67 \times 10^{-7} m$ .

Para este caso, el valor de la constante  $\alpha$  definida en (6.9) es  $\alpha = 3.98713893 \times 10^4$ . Por simplicidad, tomaremos los valores adimensionales de las viscosidades de cizalla y volumen, así como de la conductividad térmica iguales  $\tilde{\eta} = \tilde{\zeta} = \tilde{\kappa} = 0.01$ .

## 6.2 Resultados deterministas

Como primera comprobación de nuestro modelo, hemos realizado simulaciones en las que todos los términos proporcionales a  $k_B$  en las Ecs.(5.83) han sido despreciados. Esto nos limita al caso de ecuaciones *deterministas* que describen la hidrodinámica del continuo convencional.

El integrador temporal que hemos usado en este caso meramente determinista es un Runge-Kutta de cuarto orden. También hemos desarrollado una generalización del algoritmo temporalmente reversible conocido como Velocity-Verlet (que conserva la energía total). Dicha generalización se ha construido aplicando el formalismo de Tuckermann, que utiliza de manera extensiva la expansión de Trotter (Tuckerman *et al.*, 92). El método de Runge-Kutta tiene orden de precisión cuarto frente al segundo orden del Velocity-Verlet generalizado. Aunque el método de Runge-Kutta es más lento se pueden usar pasos de tiempos mayores para conseguir el mismo orden de precisión. La mayoría de los resultados aquí presentados se han obtenido con el método de Runge-Kutta con un paso de tiempo de  $\Delta t = 0.01$ .

Consideraremos la evolución hidrodinámica del gas ideal bidimensional representado por un conjunto de partículas fluidas de Voronoi sometido a condiciones de contorno periódicas, es decir, no impondremos condiciones de contorno que fuercen al sistema. Los experimentos típicos consistirán en el decaimiento de un estado inicial de no equilibrio hacia el estado de equilibrio. En primer lugar, comprobaremos que realmente nuestras ecuaciones discretas representan adecuadamente a la hidrodinámica del continuo. En particular estamos interesados en controlar el modelo, ajustándolo lo mejor posible a las ecuaciones del continuo para que su respuesta sea la adecuada a los diferentes problemas hidrodinámicos. Vamos a realizar mediciones de las viscosidades y velocidades del sonido a partir de la simulación que realmente representa este modelo de partículas fluidas y a compararlos con los datos de las viscosidades de entrada en las simulaciones.

En concordancia con los resultados de las ecuaciones de la hidrodinámica linealizada, la evolución de las transformadas de Fourier de pequeñas perturbaciones respecto al equilibrio para el campo de densidad de masa  $\rho(\mathbf{k}, t)$  y momento  $\mathbf{g}(\mathbf{k}, t)$  toman la forma

$$\begin{aligned} c\rho(\mathbf{k}, t) &= -i \exp\{-\Gamma k^2 t\} \sin ckt \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{k}, 0) \\ \mathbf{g}(\mathbf{k}, t) &= \exp\{-\Gamma k^2 t\} \cos ckt \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{k}, 0) + \exp\{-\nu k^2 t\} [1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}] \cdot \mathbf{g}(\mathbf{k}, 0) \end{aligned} \quad (6.10)$$

donde  $\hat{\mathbf{k}}$  es el vector unitario en la dirección del vector de ondas,  $c$  es la velocidad del sonido,  $\Gamma$  es el coeficiente de absorción sónica y  $\nu = \eta/\rho$  es la viscosidad de cizalla cinemática. Si las perturbaciones iniciales se producen exclusivamente en el campo de velocidad

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, 0) &= 0, \\ \mathbf{g}(\mathbf{r}, 0) &= \exp\{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}\} \mathbf{g}_0, \end{aligned} \quad (6.11)$$

entonces, en el espacio de Fourier son

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}, 0) &= 0, \\ \mathbf{g}(\mathbf{k}, 0) &= \frac{(2\pi)^d}{2} [\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_0)] \mathbf{g}_0, \end{aligned} \quad (6.12)$$



siendo  $d$  la dimensión de nuestro sistema y  $\mathbf{g}_0 = \rho \mathbf{v}_0$ .

Eligiendo  $\mathbf{v}_0 = (v_0, 0)$  como condiciones iniciales en las Ecs.(6.10) vemos que los únicos resultados no nulos son para  $\mathbf{k} = \pm \mathbf{k}_0$ . Si seleccionamos los vectores de onda longitudinal (con respecto a la perturbación de velocidad)  $\mathbf{k}^L = (k_0, 0)$  y transversal  $\mathbf{k}^T = (0, k_0)$ , es posible desacoplar los efectos de la difusión de la vorticidad y de la propagación del sonido. Para el caso longitudinal tenemos

$$\begin{aligned} c\rho(\mathbf{k}^L, t) &= -i \exp\{-\Gamma k_0^2 t\} \sin ck_0 t \frac{(2\pi)^d}{2} \rho \hat{\mathbf{k}}^L \cdot \mathbf{v}_0, \\ \mathbf{g}(\mathbf{k}^L, t) &= \exp\{-\Gamma k_0^2 t\} \cos ck_0 t \frac{(2\pi)^d}{2} \rho \hat{\mathbf{k}}^L \hat{\mathbf{k}}^L \cdot \mathbf{v}_0, \end{aligned} \quad (6.13)$$

y para el transversal

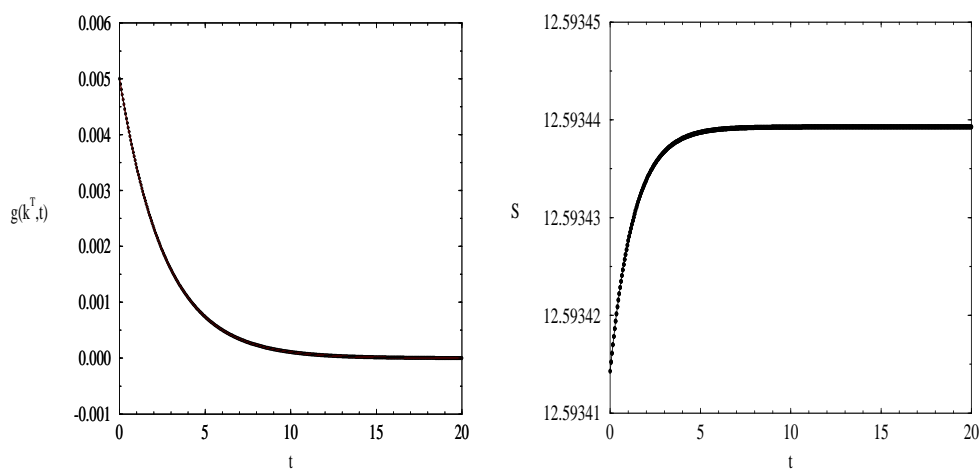
$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}^T, t) &= 0, \\ \mathbf{g}(\mathbf{k}^T, t) &= \exp\{-\nu k_0^2 t\} \frac{(2\pi)^d}{2} \rho \mathbf{v}_0. \end{aligned} \quad (6.14)$$

En las simulaciones, la temperatura reducida se inicializa a  $\tilde{T} = 1$  y la densidad reducida a  $\tilde{\rho} = 1$ . El valor inicial de las velocidades de cada celda viene determinado por la pequeña perturbación dada por la onda plana longitudinal o transversal, (según sea el caso) con una amplitud inicial de la velocidad de  $\tilde{v}_0 = 0.01$ , y un vector de onda  $\tilde{k}_0 = 2\pi/\tilde{L}$ . Medimos en el curso de la simulación los campos de densidad de masa y momento en el espacio de Fourier y ajustamos su evolución a las predicciones teóricas (6.13) y (6.14). De estos ajustes, podemos extraer una medida numérica de la viscosidad cinemática, de la velocidad del sonido y del coeficiente de absorción sónica.

### 6.2.1 Onda transversal

En la Fig.(6.3(a)) hemos reflejado el campo de momento transversal en el espacio de Fourier en función del tiempo. Encontramos un excelente acuerdo con el decaimiento teórico exponencial predicho por la ecuación (6.14).

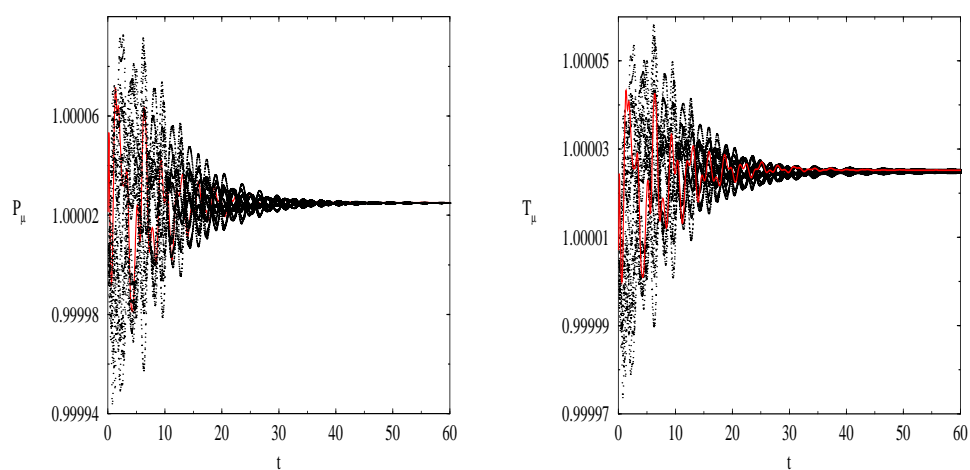
En el caso de la perturbación transversal, hemos recogido la evolución temporal de la energía total del sistema en función del tiempo y hemos comprobado que se conserva con un error que es  $10^{-8}$  veces el valor total. La evolución de la entropía total se muestra en la Fig.(6.3(b)). Se observa claramente que es una función no decreciente en el tiempo. También hemos analizado la presión (Fig.(6.4(a))), el potencial químico y la temperatura (Fig.(6.4(b))) individual de cada partícula fluida en su camino al equilibrio termodinámico. En las gráficas representamos el comportamiento de dichas magnitudes, para un subconjunto de 20 de partículas, en función del tiempo. Podemos ver que el sistema alcanza el equilibrio cuando todas las partículas toman exactamente el mismo valor para esas variables intensivas.



(a) Los puntos corresponden al resultado de simulación del campo de momento transversal en el espacio de Fourier en función del tiempo. El ajuste teórico (en línea continua) corresponde a un valor de  $\tilde{\nu} = 0.0097$  (el valor de entrada en la simulación es  $\tilde{\nu} = 0.01$ ). Este ejemplo que mostramos corresponde a una resolución de unas 20 celdas por longitud de caja  $L$ .

(b) Evolución temporal de la entropía total de un sistema sometido a una perturbación transversal. Es una función estrictamente creciente en el tiempo.

**Figura 6.3:** Perturbación transversal: campo de densidad y entropía total.



(a) Evolución temporal de las presiones individuales de 20 partículas sometidas a una perturbación transversal. Se muestra en puntos la historia de 19 de ellas y en línea continua la de una partícula. En equilibrio todas las partículas tienen la misma presión.

(b) Evolución temporal de las temperaturas individuales de 20 partículas para la perturbación transversal. En línea continua la de una partícula en concreto. En el estado de equilibrio todas las partículas tienen el mismo valor de la temperatura final. Igualmente ocurre para los potenciales químicos que convergen todos a un único valor en equilibrio.

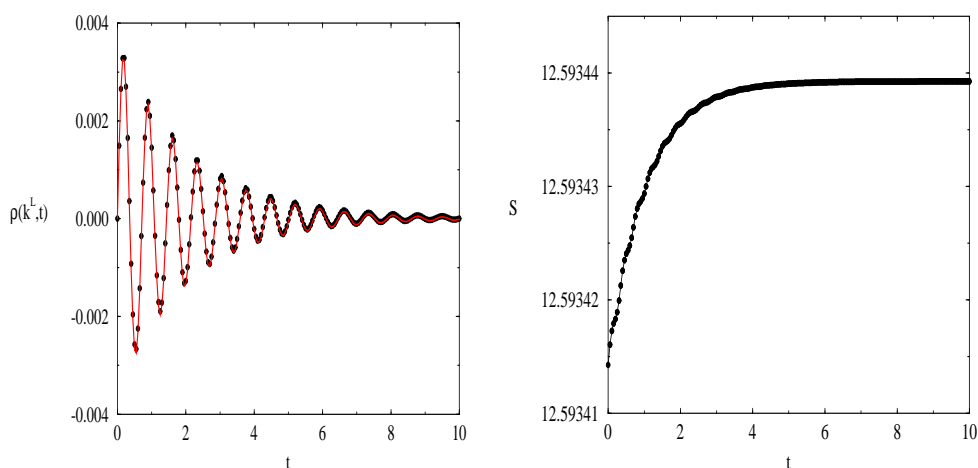
**Figura 6.4:** Perturbación transversal: presiones y temperaturas de un conjunto de partículas.

### 6.2.2 Onda longitudinal

En el caso de la perturbación longitudinal, representamos en la Fig.6.5(a) el resultado de simulación de la parte imaginaria del campo de densidad en el espacio de Fourier en función del tiempo. El trazo continuo corresponde al ajuste de la predicción teórica (6.13) y los puntos a la simulación.

Hemos medido también la energía total (calculada como la suma de la energía interna y cinética de las partículas) y vemos que se conserva con un error de  $10^{-8}$ . La entropía es, de nuevo, una función estrictamente creciente, como se ve en la Fig.6.5(b).

Analizamos de nuevo la evolución temporal de las presiones (Fig.6.6(a)) y de las temperaturas termodinámicas (Fig.6.6(b)) para un conjunto de 20 partículas. El estado de equilibrio queda establecido cuando todas las partículas toman idénticos valores para estas variables (así como para los potenciales químicos).

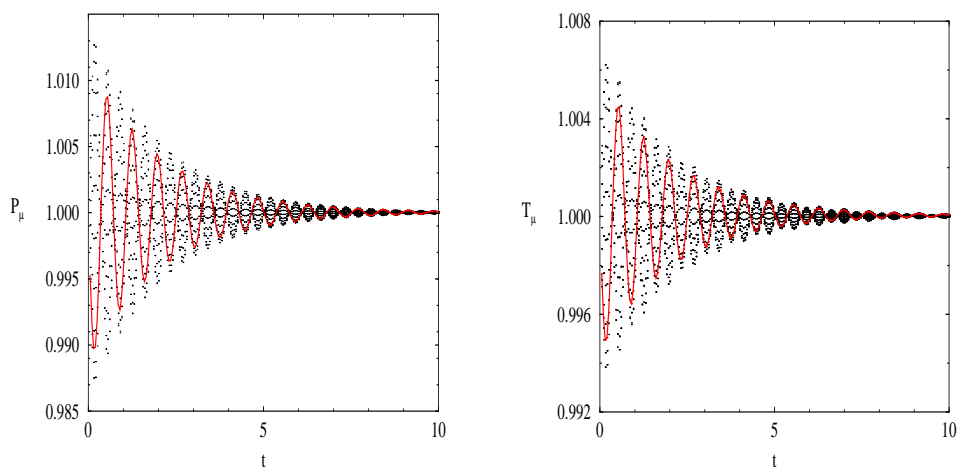


(a) En puntos, la parte imaginaria del campo de densidad longitudinal en espacio de Fourier en función del tiempo. La línea continua es el ajuste teórico a la expresión con  $\tilde{\Gamma} = 0.01227$  y  $\tilde{c} = 1.3937$ . Corresponde a una resolución típica de 20 celdas por longitud de caja  $L$ .

(b) Evolución temporal de la entropía total del sistema para el experimento de la perturbación longitudinal. A pesar de las ligeras oscilaciones, es una función estrictamente creciente en el tiempo.

**Figura 6.5:** Perturbación longitudinal: campo de densidad y entropía total.

Es muy interesante realizar un estudio sistemático de los coeficientes de transporte en términos de la *resolución*. Definimos la resolución como el número de celdas por longitud de caja  $(M^{\frac{1}{d}}/L)$ . En la Fig.(6.7(a)) hemos mostrado la viscosidad de cizalla cinemática numérica medida en la simulación con el decaimiento de las ondas transversales para dis-



(a) Evolución temporal de las presiones individuales de 20 partículas seleccionadas del sistema total para el experimento de la perturbación longitudinal. Una de ellas en línea continua. En el equilibrio todas las presiones son idénticas.

(b) Evolución temporal de las temperaturas individuales de 20 partículas elegidas del sistema total para el experimento de la perturbación longitudinal. Una de ellas en línea continua. En el equilibrio todas las presiones son idénticas.

**Figura 6.6:** Perturbación longitudinal: presiones y temperaturas de un conjunto de partículas.

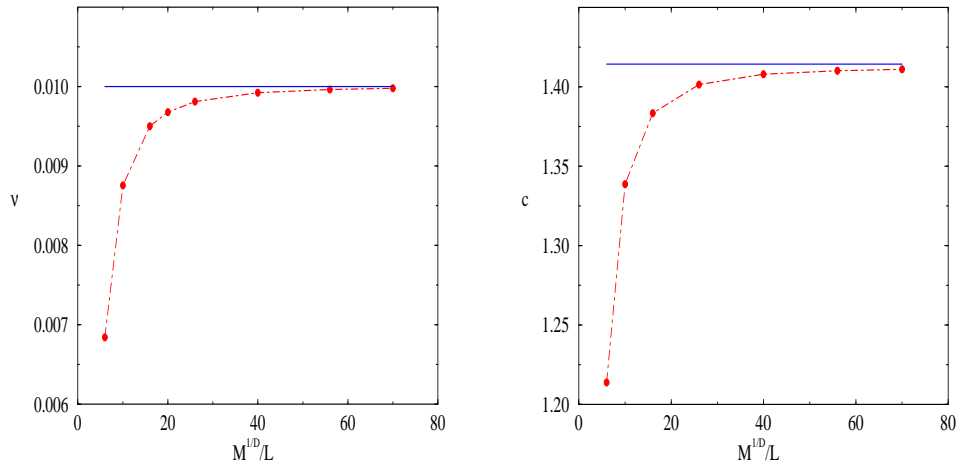
tintas resoluciones. La línea continua corresponde a la viscosidad que queríamos simular y que es un dato de entrada para empezar la simulación. A medida que se aumenta la resolución obtenemos un excelente acuerdo entre los valores medidos y los introducidos al inicio de la simulación.

La velocidad del sonido se define como

$$c = \sqrt{-\mathcal{V} \left( \frac{\partial P}{\partial \mathcal{V}} \right)_S} \quad (6.15)$$

y para un gas ideal en nuestras unidades reducidas es  $\tilde{c} = \sqrt{2\tilde{T}}$ . En la Fig.(6.7(b)) se representa la velocidad del sonido numérica y la que queremos simular (valor de entrada).

Los resultados de simulación están en muy buen acuerdo con las soluciones lineales de las ecuaciones de la hidrodinámica y demuestran que con nuestra técnica, una resolución típica de  $M = 25$  partículas por longitud de caja  $L$  obtenemos un error del 2% en la viscosidad de entrada y un 1% en la velocidad del sonido entrada. Estos resultados son, pues, una prueba satisfactoria para nuestro código determinista.



(a) Los puntos corresponden a la viscosidad de cizalla cinemática  $\tilde{\nu}$  medida con el decaimiento exponencial del campo de momento en espacio de Fourier para diferentes resoluciones  $a(M^{\frac{1}{d}}/\tilde{L})$ . La línea continua es la viscosidad de cizalla cinemática de entrada en el código.

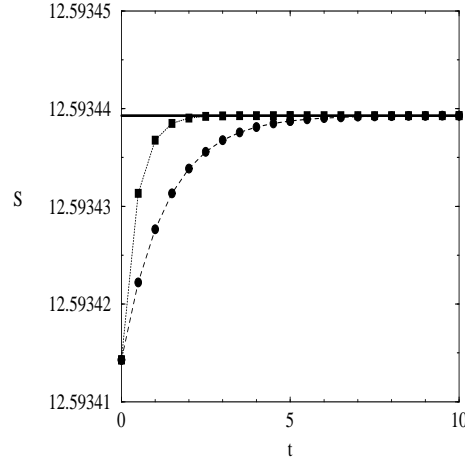
(b) Representamos con puntos la velocidad del sonido  $\tilde{c}$  medida a través de la oscilación de la parte imaginaria del campo de densidad en espacio de Fourier en función de distintas resoluciones  $(M^{\frac{1}{d}}/\tilde{L})$ , o sea, del número de partículas mesoscópicas  $M$  por longitud de caja  $\tilde{L}$ . El valor predicho es  $\tilde{c} = \sqrt{2\tilde{T}}$ , representado con la línea continua.

**Figura 6.7:** Viscosidad de cizalla cinemática y velocidad del sonido en función de la resolución.

### 6.2.3 Demostración de la hipótesis de equilibrio local

Una observación muy interesante extraída de las simulaciones anteriores de ondas de cizalla y de compresión es que el valor de equilibrio de la entropía total para todas esas simulaciones (en las Figs. 6.3(b) y 6.5(b)) es exactamente el mismo. El valor inicial de la entropía total está fijado (por la aditividad) con las condiciones iniciales impuestas sobre cada partícula individual. Como la única diferencia en las condiciones iniciales está en la perturbación del campo de velocidad (para la perturbación transversal o longitudinal) y la entropía total es independiente de la velocidad, el valor de la entropía total inicial es idéntico para los dos tipos de simulaciones. A la vez, ambas simulaciones tienen condiciones iniciales tales que las cantidades conservadas (masa, volumen y energía) son exactamente las mismas. Por tanto, el valor final de la entropía total se ve que depende exclusivamente de las cantidades extensivas globales conservadas y no de la forma particular en la que el sistema llegue al equilibrio. Que la entropía total sea una función de estado es, por supuesto, un requisito de la Termodinámica de Equilibrio. Para clarificar este punto, re-

presentamos en la figura 6.8 la evolución temporal de la entropía total en el decaimiento de una onda de cizalla para dos simulaciones que se diferencian únicamente en los coeficientes de transporte. Observamos que ambas simulaciones comienzan en el mismo valor (porque las condiciones iniciales son idénticas) y que se aproximan a un mismo valor final de la entropía. La línea horizontal es el valor de la entropía calculada de la función  $S(\mathcal{M}_0, \mathcal{V}_0, E_0)$  siendo  $\mathcal{M}_0, \mathcal{V}_0, E_0$  los valores de la masa, volumen y energía *totales* del sistema global. La función  $S(\mathcal{M}_0, \mathcal{V}_0, E_0)$  es la inversa de la Ec.(6.1).



**Figura 6.8:** La entropía total  $\tilde{S} = \sum_i \tilde{S}_i$  en función del tiempo. Los círculos son para coeficientes de transporte  $\tilde{\eta} = \tilde{\zeta} = \tilde{\kappa} = 0.01$ , y los cuadrados para 0.03. La línea sólida es la entropía evaluada de la ecuación de estado del gas ideal para los valores de las cantidades extensivas del sistema total (masa, volumen y energía), inversa de la Ec.(6.1).

El hecho de que la entropía total aumente hacia el valor predicho por la termodinámica *no es en absoluto un resultado trivial*. Físicamente, esperábamos que la entropía total *en equilibrio* fuese una función de estado que dependiese exclusivamente de las variables extensivas del sistema entero. El hecho de que nuestra técnica de simulación satisfaga este requisito físico es un resultado que no se esperaba de antemano. Otra forma de explicar esto es la siguiente: Aunque en el método sólo especificamos el comportamiento termodinámico de cada mesopartícula (o subsistema), la dinámica postulada es tal que, el comportamiento termodinámico de equilibrio del *sistema global* es el mismo que el de los subsistemas. En otras palabras, nuestra técnica *valida* la hipótesis de equilibrio local. Una vez que hemos comprobado esta propiedad, tenemos una ruta para especificar la función energía interna de cada celda si sabemos la ecuación fundamental del sistema entero.

Nótese además que el valor final de la entropía en la Fig.6.8 no depende del valor concreto de los coeficientes de transporte. A mayor disipación, más rápidamente el sistema alcanza al *mismo* estado de equilibrio. Si la disipación disminuye, el tiempo de equili-

brado del sistema aumenta. En el límite de disipación nula, la entropía es una constante del movimiento, idéntica al valor inicial, y el sistema nunca llegará al estado de equilibrio predicho por la Termodinámica. Las ecuaciones de Euler para un fluido no viscoso son, claramente, inconsistentes con la Termodinámica de Equilibrio. Se necesita algo de disipación, no importa su magnitud, para que el sistema relaje al estado de equilibrio predicho por la Termodinámica.

#### 6.2.4 El decaimiento de las inhomogeneidades de temperatura

Estamos interesados en cuantificar el tamaño del término Gibbs-Duhem (5.81). En las simulaciones anteriores de ondas de cizalla y sonido, las variaciones de los parámetros intensivos era muy pequeñas (ver Figs. 6.4(a), 6.4(b) y 6.6(a), 6.6(b)) y consecuentemente el término Gibbs-Duhem también es muy pequeño. Por esta razón, consideramos en esta subsección una situación en la que potencialmente este término es grande. Recordemos que dicha contribución es la responsable de la conservación exacta de la energía del modelo fluido GENERIC. Por eso, comparamos las simulaciones de una configuración de dos temperaturas distintas en el sistema *con* y *sin* el término Gibbs-Duhem (5.81) en la ecuación del momento. Las simulaciones de las que hablamos imponen como condición inicial un perfil de temperaturas y velocidades para las celdas, dependiendo de su coordenada vertical  $y$  dentro de la caja. Las celdas de la mitad superior están inicialmente a la temperatura  $\tilde{T} = 1$  mientras que las de la mitad inferior están a la temperatura  $\tilde{T} = 2$ . Una onda inicial de cizalla asigna unos perfiles iniciales en las velocidades de las partículas. Más que atender a las medidas de las conductividades térmicas, nos interesa la relevancia del término Gibbs-Duhem. En la Fig.6.9, representamos la evolución instantánea de la desviación de la energía total del valor inicial, es decir,

$$\Delta E(t) = \frac{E(t) - E(0)}{E(0)} \quad (6.16)$$

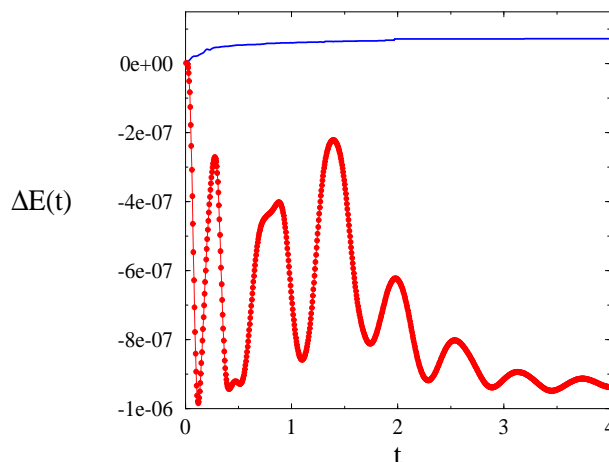
para los dos casos *con* y *sin* el término Gibbs-Duhem.

Observamos que en las simulaciones del modelo *sin* el término Gibbs-Duhem no se conserva la energía. Sin embargo, también en el modelo GENERIC hay un ligero aumento de la energía debido a los errores de la integración numérica. Para cuantificar dichos errores en función del paso de tiempo de integración,  $\Delta t$ , medimos la cantidad

$$\Delta \hat{E}(\Delta t) = \frac{1}{N_{\text{step}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{step}}} \left| \frac{E(k\Delta t) - E(0)}{E(0)} \right| \quad (6.17)$$

fijando para dicho estudio un tiempo total de  $N_{\text{step}}\Delta t = 4$ . En la Fig.6.10 se refleja la dependencia de  $\Delta \hat{E}$  con el paso de tiempo  $\Delta t$  para los dos modelos. El resultado es revelador: Para el modelo GENERIC, conseguimos mejorar la conservación numérica de la energía total a medida que el paso de tiempo tiende a cero. Para el modelo *sin* el término Gibbs-Duhem, no se mejora la conservación energética, sino que converge a un valor típico que para este ejemplo particular es de  $10^{-6}$ .





**Figura 6.9:** Evolución instantánea del error relativo de la energía total en el tiempo. Los puntos corresponden al modelo *sin* el término de Gibbs-Duhem (5.81) y la línea continua al modelo GENERIC, para un paso de tiempo de  $\Delta t = 0.005$ .

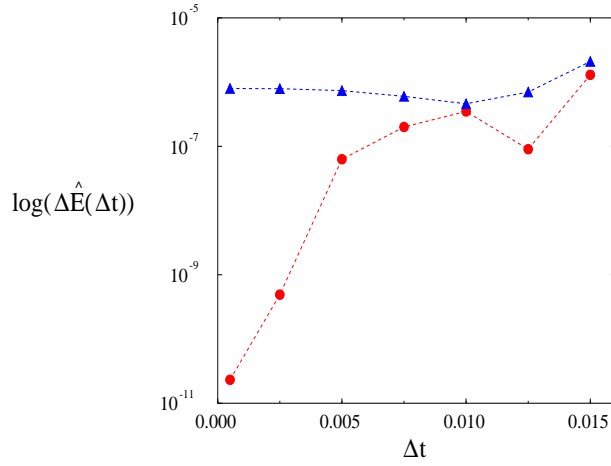
Nótese que la energía generada por el término Gibbs-Duhem es muy pequeño, tal y como indican dichas figuras.

### 6.2.5 Expansión irreversible

En esta subsección se presentan resultados de la simulación de la evolución temporal de la expansión irreversible de un gas ideal cuyo estado inicial corresponde a un campo de densidad muy alejado del equilibrio.

En un artículo reciente de Hoover, Posch, Castillo y Hoover (2000), se explica que el problema del equilibrado de un perfil de densidad sinusoidal utilizando una ecuación de estado simple *politrópica* (ley de potencia)  $P \propto \rho^2$ , es buena forma de comprobar la calidad de los distintos algoritmos numéricos que resuelven la Dinámica de Fluidos Computacional. Durante el transcurso de este proceso, se generan una cantidad de ondas de sonido a través de las interacciones convectivas no lineales. La capacidad de describir correctamente este experimento, durante un período de tiempo de varias ondas transversales da una idea sobre la fiabilidad de la técnica elegida. Por esta razón simulamos la expansión irreversible con nuestro modelo GENERIC y comparamos con los resultados obtenidos por Hoover *et al.* (2000) con la SPH.

Debemos mencionar algo importante sobre la ecuación de estado elegida en las simulaciones. En el artículo de Hoover *et al.* (2000) se menciona que la ecuación de estado politrópica se puede entender como una versión isoentrópica de la ecuación de estado del



**Figura 6.10:** La conservación de la energía en función del paso de tiempo, para el modelo *sin* el término Gibbs-Duhem (triángulos) y para el modelo completo GENERIC (círculos).

gas ideal. Esto ocurre cuando la presión es proporcional al cuadrado de la densidad de masa. Consideramos que esta elección particular no es consistente termodinámicamente, en el sentido que no se puede definir una temperatura asociada. Estrictamente hablando, la temperatura de cada una de las partículas es cero,  $T_i = 0$ . En este caso, la ecuación de evolución de la energía es equivalente a la de continuidad de la masa (con un factor de proporcionalidad adecuado), por lo tanto, la conducción térmica no se simula y no es necesario dar ningún valor para el coeficiente de conductividad térmica  $\kappa$ . En cambio, nosotros hemos llevado a cabo simulaciones para el gas ideal completo (definido consistentemente) cuyas ecuaciones de estado, unidades, formas adimensionales y parámetros hemos descrito con detalle en la sección 6.1.2.

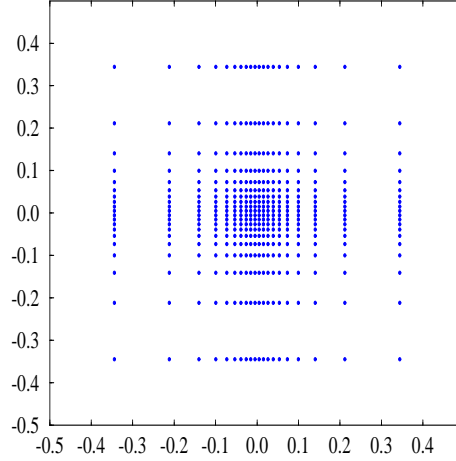
Simulamos un sistema de átomos de argón en reposo con un perfil de densidad inicial particular que relaja al equilibrio. Ya que la SPH describe ecuaciones de movimiento meramente deterministas, en este *test* numérico hemos eliminado las fluctuaciones.

La condición inicial consiste en la siguiente distribución de masa periódica, continua y altamente no lineal:

$$\tilde{\rho}(x, y) = \tilde{\rho}_0(1 + 0.9 \cos(\tilde{k}_0 x))(1 + 0.9 \cos(\tilde{k}_0 y)), \quad (6.18)$$

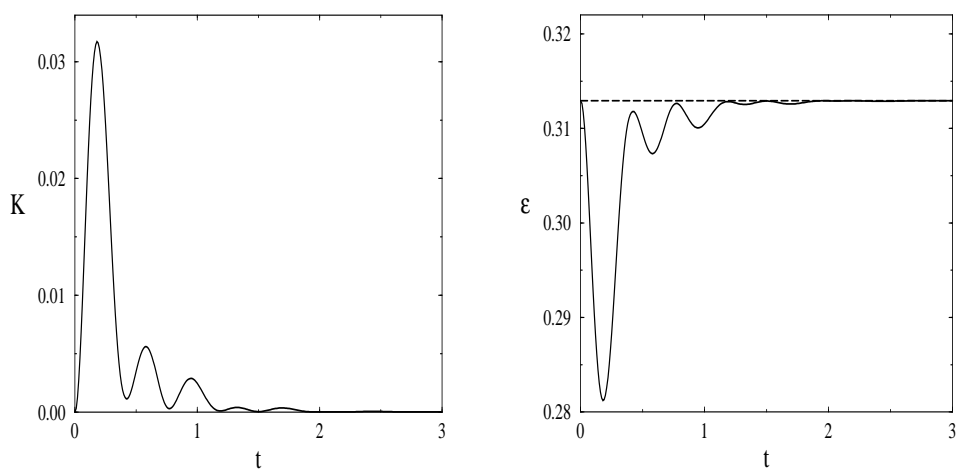
donde la constante  $\tilde{k}_0 = 2\pi/\tilde{L}$ ,  $\tilde{L}$  es la longitud de la caja de la celda periódica, y  $\tilde{\rho}_0$  es la amplitud de la distribución de densidad inicial. Tal y como se explica en (Hoover *et al.*, 2000), hemos preparado la malla lagrangiana inicial para prevenir las distorsiones, pero esto no es esencial para nuestra técnica, porque permite partir de una malla regular aunque las deformaciones de cizalla y la concentración de celdas en algunas regiones

puede provocar una disminución considerable de las distancias típicas entre partículas, y consecuentemente se necesitaría disminuir el paso de tiempo. En la figura 6.11 mostramos una configuración típica inicial para un sistema de  $M = 400$  celdas de Voronoi adaptadas a la distorsión inicial provocada por el anterior perfil de densidad.



**Figura 6.11:** Situación de los centros de las celdas de Voronoi para la caja de lado  $\tilde{L}=1$  en una configuración típica inicial para la perturbación no lineal del campo de densidad.

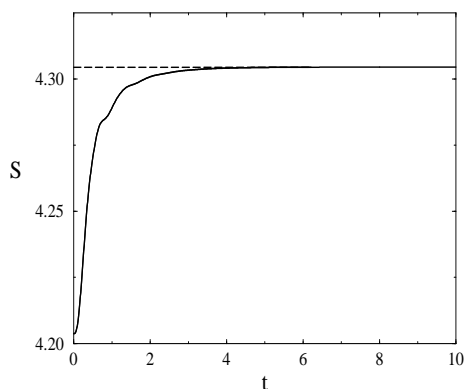
El ejemplo aquí mostrado corresponde, de nuevo, a una simulación con condiciones de contorno periódicas de  $N_{mic} = 4 \times 10^4$  átomos de argón representadas por  $M = 400$  mesopartículas de Voronoi, que daría en una distribución de densidad homogénea unos 100 átomos de argón por celda. La amplitud inicial de la distribución de densidad elegida es  $\tilde{\rho}_0 = 1$ . Las viscosidades de cizalla y bulk y la conductividad térmica reducidas son  $\tilde{\zeta} = \tilde{\eta} = \tilde{\kappa} = 0.01$ . El paso de tiempo reducido inicial se elige  $\tilde{dt} = 1. \times 10^{-5}$  y para la configuración particular inicial, el sistema (pese a las fuertes distorsiones que sufre la malla) llega al equilibrio sin tener que reducir el paso de tiempo. En las figuras siguientes se presenta la dependencia temporal de algunos observables relevantes en forma reducida: la energía cinética total  $K$  (Fig.6.12(a)), la energía interna total  $\epsilon$  junto con la energía total conservada  $E$  (Fig.6.12(b)), y la entropía total  $S$  (Fig.6.13). Hemos comprobado que la energía, el momento, el volumen y la masa totales se conservan numéricamente a lo largo de la simulación.



(a) Evolución temporal de la energía cinética total del sistema. Podemos observar las oscilaciones que corresponden a las expansiones y contracciones del gas ideal. Es un fenómeno que refleja la compresibilidad del gas, con zonas de densidad alta y de enrarecimiento.

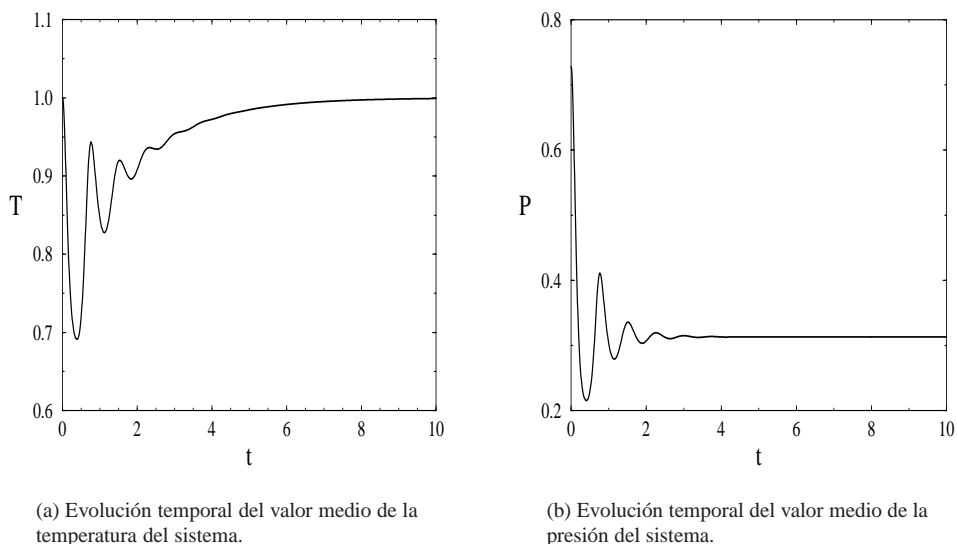
(b) Evolución temporal de la energía interna total del sistema. En línea discontinua hemos representado la energía total del sistema que se conserva a lo largo de la simulación.

**Figura 6.12:** Energía cinética, interna y total del sistema en función del tiempo.



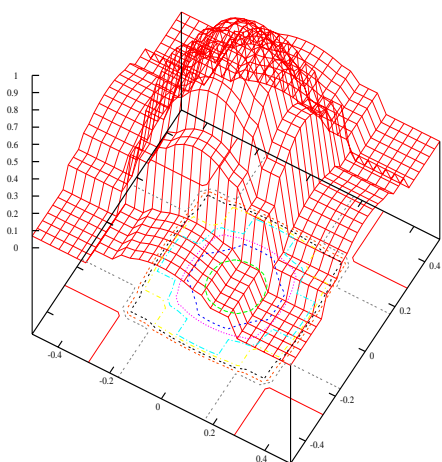
**Figura 6.13:** Evolución temporal de la entropía total del sistema. Tal y como era esperado por la termodinámica de equilibrio, para un proceso irreversible, se trata de una función estrictamente creciente con el tiempo. El valor de equilibrio es el valor máximo al que llega (en línea discontinua) y corresponde a la función entropía del gas ideal evaluada sobre los valores de la masa, energía y volumen totales del sistema. El acuerdo entre nuestra simulación y el predicho por la hipótesis de equilibrio local es manifiestamente bueno.

Hemos definido la temperatura y la presión media del sistema como la media aritmética correspondiente, esto es,  $\tilde{T} = \sum_{i=1, M} \tilde{T}_i / M$ . El resultado se refleja en las figuras (Fig.6.14(a), Fig.6.14(b)).

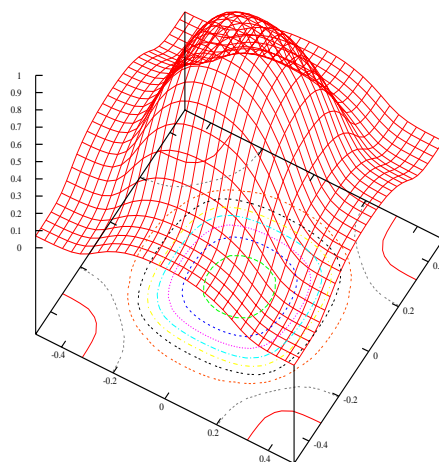


**Figura 6.14:** Temperatura y presión medias del sistema en función del tiempo.

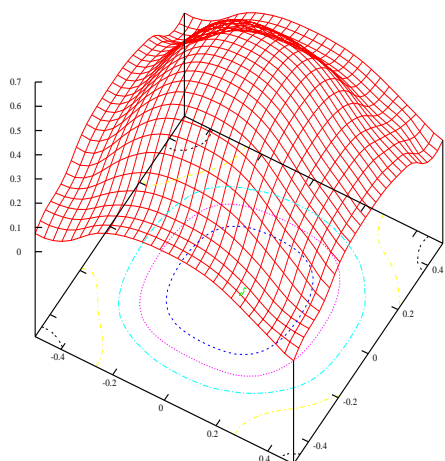
Los perfiles de densidad mostrados en esta subsección han sido calculados con la función característica de la celda de Voronoi  $\chi_i(\mathbf{r})$ , Ec.(5.1), recordando que la función  $\Delta(r) = \exp\{-r^2/2\sigma^2\}$  es una gaussiana de anchura  $\sigma$ . Cuando  $\sigma \rightarrow 0$ , la función característica suavizada tiende a la verdadera función característica de Voronoi. Obsérvese la dependencia de dichos perfiles con el parámetro  $\sigma$ . En las figuras Fig.6.15(a) y 6.15(b) reflejamos el campo de densidad inicial para dos valores diferentes de  $\sigma$ . Las figuras 6.15(c) y 6.15(d) representan las superficies de densidad del sistema en tiempos correspondientes al primer máximo y primer mínimo de la energía cinética de acuerdo con nuestra simulación (ver figura 6.12(a)).



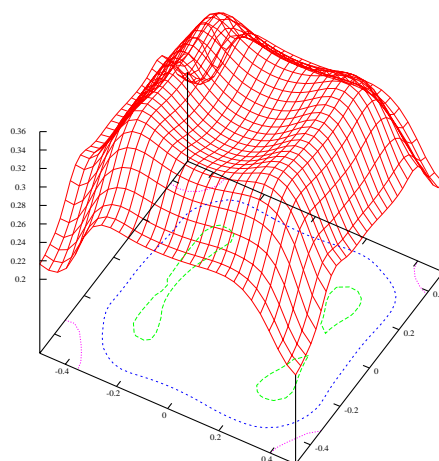
(a) Campo de densidad en el tiempo  $\tilde{t} = 0.0$  con  $\sigma = 0.01$



(b) Campo de densidad en el tiempo  $\tilde{t} = 0.0$  con  $\sigma = 0.1$



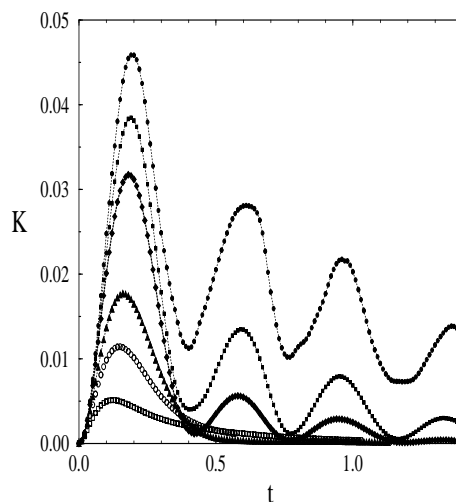
(c) Campo de densidad en el tiempo reducido  $\tilde{t} = 0.18$ , que corresponde al primer máximo de la energía cinética para un valor de  $\sigma = 0.1$ .



(d) Campo de densidad en el tiempo reducido  $\tilde{t} = 0.42$ , que corresponde al primer mínimo de la energía cinética para un valor de  $\sigma = 0.1$ .

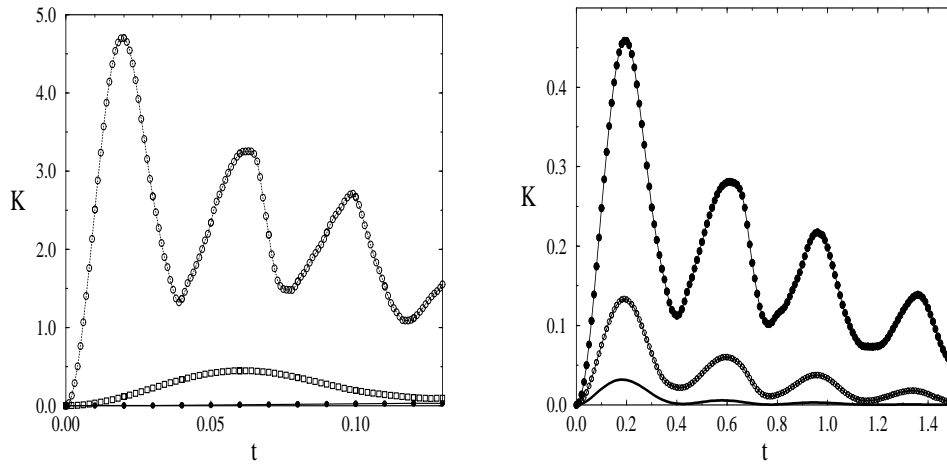
**Figura 6.15:** Campo de densidad inicial para distintas  $\sigma$  (anchura de la gaussiana con la que se define la función característica suave de Voronoi) y en el primer máximo y mínimo de la energía cinética total.

En la Fig.6.16 se muestran los resultados para distintos valores de los coeficientes de transporte. Se observa que para coeficientes de transporte mayores que 0.03 (en unidades reducidas) la energía cinética no presenta oscilaciones, esto es, el sistema relaja muy rápidamente al estado de equilibrio sin presentar las de ondas de compresión y enrarecimiento (ondas de choque- *shock waves*).



**Figura 6.16:** Evolución temporal de la energía cinética total del sistema para valores distintos de los coeficientes de transporte: 0.1, 0.05, 0.03, 0.01, 0.005, 0.001. La curva superior corresponde al menor valor de los coeficientes de transporte, y la curva inferior al valor más alto. Para este conjunto de experimentos,  $\zeta = \tilde{\eta} = \tilde{\kappa}$ , y la densidad de masa toma valores entre  $[0, 1]$ .

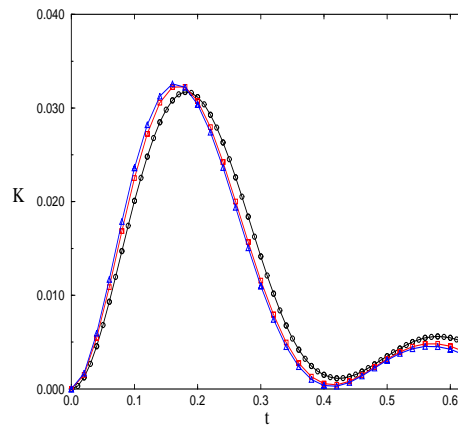
Hemos analizado también el comportamiento del sistema en diferentes puntos termodinámicos. La dependencia con la temperatura inicial del sistema queda reflejada en la Fig.6.17(a) y la dependencia con de la densidad media del sistema  $\tilde{\rho}_0$  se muestra en la figura 6.17(b) para tres experimentos con los mismos coeficientes de transporte. Otra prueba interesante es conocer la dependencia de los resultados numéricos con la resolución espacial elegida para resolver el problema, o sea, con la cantidad de partículas utilizadas en la simulación, (ver la Fig.6.18). Estos resultados muestran una ligera dependencia con la resolución, pero demuestran que incluso con  $M = 400$ , que es el número más pequeño de partículas de Voronoi utilizado, se describe adecuadamente el comportamiento. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las pequeñas desviaciones en la energía cinética son debidas a ligeras diferencias en la energía total causadas por las diferentes mallas iniciales (perfil de densidad inicial) para cada resolución. Mantener el valor de la energía total idéntico para estos tres casos es sólo una dificultad técnica que puede ser resuelta.



(a) Evolución temporal de la energía cinética total del sistema para diferentes valores del perfil de temperatura inicial. La curva superior corresponde a un valor de  $\tilde{T} = 100$ , la intermedia a  $\tilde{T} = 10$  y la inferior a  $\tilde{T} = 1$ . Obsérvese la dependencia de la velocidad del sonido con la temperatura.

(b) Evolución temporal de la energía cinética total para tres densidades medias diferentes y el mismo perfil de temperatura inicial  $\tilde{T} = 1$ . El mayor valor  $\tilde{\rho}_0 = 10$  corresponde a la curva superior,  $\tilde{\rho}_0 = 3.2$  a la curva central y  $\tilde{\rho}_0 = 1$  a la inferior. En las tres simulaciones  $\tilde{\zeta} = \tilde{\eta} = \tilde{\kappa} = 0.01$ .

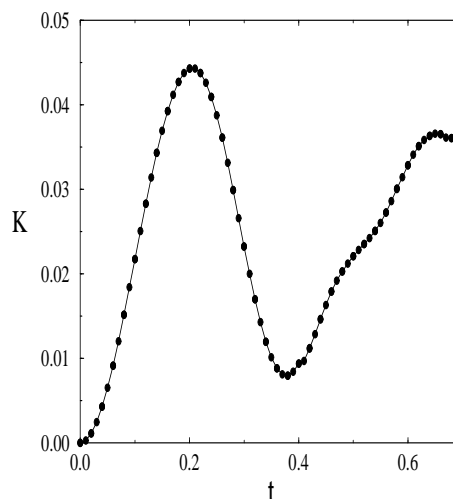
**Figura 6.17:** Evolución temporal de la energía cinética total del sistema para diferentes condiciones iniciales de temperatura y diferentes densidades medias iniciales.



**Figura 6.18:** Evolución temporal de la energía cinética total para tres resoluciones diferentes del mismo problema:  $M = 400$  (círculos),  $M = 1024$  (cuadrados),  $M = 2500$  (triángulos), para  $\tilde{\zeta} = \tilde{\eta} = \tilde{\kappa} = 0.01$ .

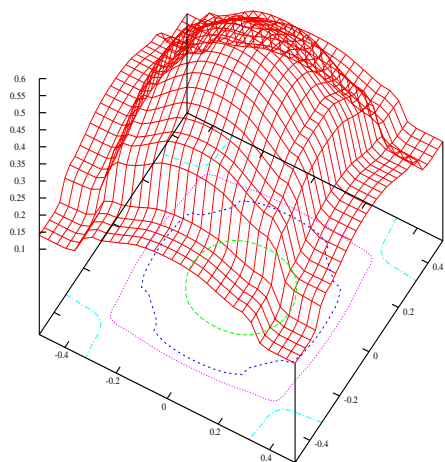


También hemos realizado simulaciones de las ecuaciones de Euler (con coeficientes de transporte nulos), o dicho de otra forma, de las ecuaciones reversibles sometiendo al sistema al mismo tipo de perturbación inicial que en las demás simulaciones descritas en esta sección. La evolución temporal de la energía cinética  $K$  se muestra en la Fig.6.19. En este límite, la entropía total del sistema es estrictamente constante en el tiempo, pero el sistema es inestable. En las figuras 6.20(a), 6.20(b), 6.20(b) hemos caracterizado los campos de densidad en varios tiempos relevantes. En particular, en el primer máximo y mínimo de  $K$ .

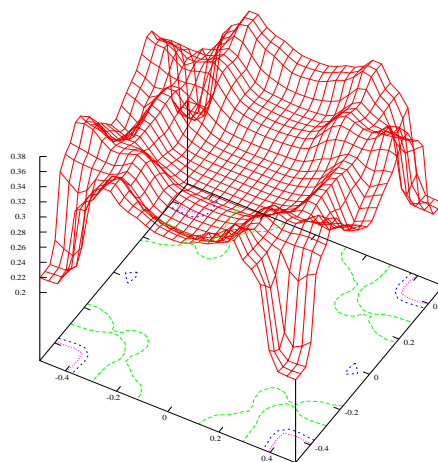


**Figura 6.19:** Evolución temporal de la energía cinética total para el caso de coeficientes de transporte nulos. La entropía total es constante en este caso. Eventualmente el sistema se hace inestable.

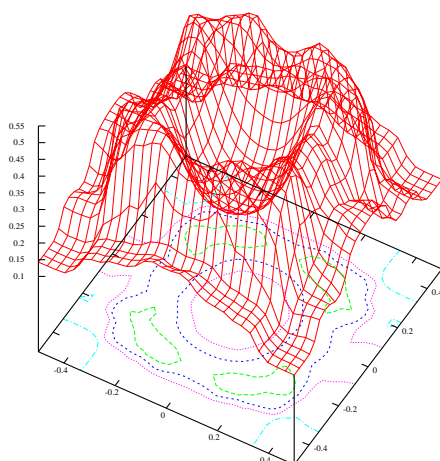
Hoover *et al.* (2000) realizan estas simulaciones con SPH y dicen que el aumento rápido de entropía en la expansión irreversible confinada de un gas ideal en ausencia de coeficientes de transporte es un hecho sorprendente. Otro inconveniente de sus simulaciones es que las partículas se interpenetran libremente unas a otras. Es un artefacto intrínseco a los métodos de partículas debido a la pobre representación de los contornos e interfases. En principio dos fluidos de partículas suavizadas convencionales que colisionen con velocidades sónicas se interpenetran. Sin embargo, en cualquier contorno razonable entre dichos fluidos se debería descartar dicha interpenetración. La SPH convencional degrada el campo de flujo hidrodinámico a medida que las partes del flujo que se expanden penetran en las regiones de baja densidad. Está claro que el problema de la interpenetración es una característica no deseada de la técnica SPH. De todos modos, se han hecho algunos intentos *ad hoc* para evitarla (Monaghan, 1989).



(a) Campo de densidad en el tiempo  $\tilde{t} = 0.2$  que es el primer máximo en la energía cinética  $K$ . El valor del parámetro es  $\sigma = 0.05$ .



(b) Campo de densidad en el tiempo  $\tilde{t} = 0.38$  que es el primer mínimo en la energía cinética  $K$ . El valor del parámetro es  $\sigma = 0.05$ .



(c) Campo de densidad en el tiempo  $\tilde{t} = 0.56$ . El valor del parámetro es  $\sigma = 0.05$ .

**Figura 6.20:** Instantáneas del campo de densidad para el caso de viscosidad nula.

Pensamos que todos estos efectos espúreos e incorrectos a la hora de representar un fluido con SPH son debidos a la incompleta interpretación de las partículas SPH como subsistemas termodinámicos, añadiendo además el hecho de que la ecuación de estado politrópica no está termodinámicamente bien definida. Ya hemos mencionado en el capítulo precedente que en la formulación general de la SPH no se considera el volumen  $\mathcal{V}_i$  como una variable termodinámica asociada a la partícula. El *cuasi-volumen* SPH es algo relacionado con el volumen de partícula *suavizada*, (que incluso presenta dependencia con el alcance finito de la función peso), pero no es una subdivisión del volumen total<sup>1</sup>. Por consiguiente, las funciones presión  $P(m_i, \mathcal{V}_i, S_i)$  y temperatura  $T(m_i, \mathcal{V}_i, S_i)$  de cada partícula transfieren este error a las ecuaciones dinámicas del momento y de la entropía. Precisamente este punto es crucial para describir la dinámica correcta de no equilibrio del sistema así como para las propiedades y estado final de equilibrio.

Nuestro método mesoscópico, sin embargo, se comporta correctamente en un proceso reversible, es decir, mantiene la entropía constante. Esto es probablemente debido a que es un modelo termodinámicamente consistente y a que las partículas fluidas son subsistemas termodinámicos de volumen determinado por la teselación de Voronoi, siendo ésta una verdadera partición de la caja de simulación.

### 6.2.6 Condiciones de contorno

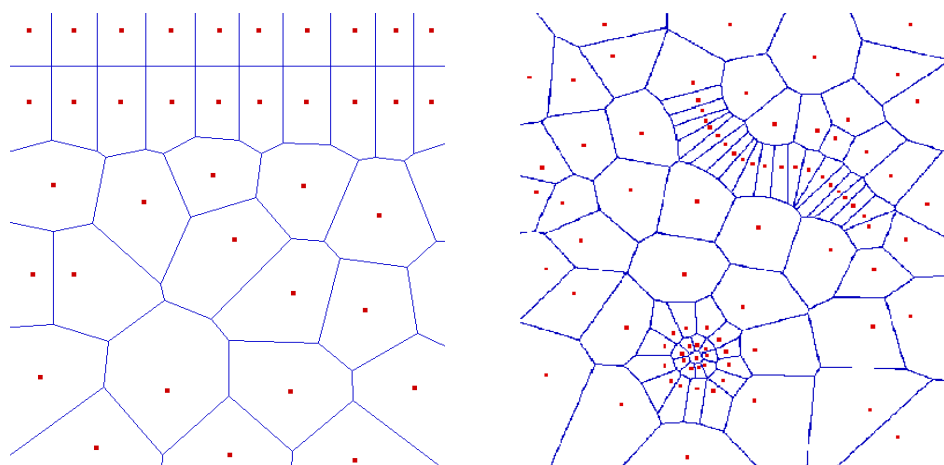
En las simulaciones de este capítulo sólo consideramos sistemas con condiciones de contorno periódicas. Sin embargo, es bastante fácil implementar otras condiciones de contorno sobre contornos sólidos. El primer punto a resolver es la teselación del espacio para que se respeten geoméricamente los contornos. En la Fig.6.21(a) mostramos cómo reuniendo pares de centros de celdas limítrofes y fijándolos, podemos construir paredes lisas. Cada par tiene un centro en el seno del fluido y otro fuera, perteneciente al contorno.

Si las condiciones de contorno son de tipo von Neumann, se necesita especificar los flujos en dichos contornos. En este caso, para cada centro de celda que define el contorno y que está en el fluido se tiene que la interacción con su partícula correspondiente del contorno está determinada por el flujo prescrito.

En el caso de condiciones de contorno de Dirichlet (como en la condición de contorno de no deslizamiento), se impone que los valores de los campos hidrodinámicos en cada par de centros (fuera y dentro) tomen los valores prescritos. Tenemos proyectado en un próximo futuro realizar simulaciones que incorporen condiciones de contorno no periódicas.

En el caso de condiciones de contorno sobre objetos flotantes como partículas coloidales o moléculas poliméricas, una forma de proceder que implica una mínima modificación del código es añadir interacciones elásticas entre ciertas partículas Voronoi. Una forma de hacerlo es conectando los pares de celdas vecinas con muelles elásticos de constantes recuperadoras elevadas, de tal manera que éstas se encuentren típicamente a distancias

<sup>1</sup>La suma de los volúmenes de las partículas no es el volumen del contenedor del experimento, ( $\sum_i \mathcal{V}_i \neq \mathcal{V}_0$ )



(a) Cómo tratar una pared lisa horizontal con la teselación de Voronoi usando pares de puntos en el contorno.

(b) Representación de una cadena polimérica y de una micela en un solvente simulado con teselas de Voronoi.

**Figura 6.21:** Condiciones de contorno diversas: una pared lisa y geometrías para fluidos complejos.

que corresponden con la longitud natural del muelle. Otras formas geométricas se pueden tratar de manera análoga. En la imagen 6.21(b) tenemos una representación con teselas de Voronoi de una cadena polimérica y una micela disueltas en el solvente.

### 6.3 Discusión y conclusiones

En este capítulo hemos presentado resultados de simulación para la parte determinista del MODELO 1 mesoscópico de partículas fluidas de Voronoi. Todas las pruebas a las que lo hemos sometido han sido satisfactorias.

La construcción de Voronoi es relativamente difícil de implementar, en particular en tres dimensiones, en comparación con la sencillez de la SPH que es fácilmente extrapolable de dos a tres dimensiones. No obstante, una implementación tridimensional del MODELO 1 ha sido recientemente llevada a cabo utilizando la librería CGAL<sup>2</sup>. Sin embargo, la cantidad de vecinos necesarios para calcular las interacciones, es mucho menor. Por ejemplo, en 2 dimensiones, en la construcción de Voronoi se necesitan típicamente 6 que frente a los 30 – 40 necesarios en SPH. Creemos que esta es una razón muy po-

<sup>2</sup>Comunicación personal con Gianni de Fabritiis. CGAL es el acrónimo de Computational Geometry Algorithms Library, <http://www.cgal.org>

derosa para explotar este modelo en problemas donde la consistencia termodinámica sea importante (por ejemplo problemas con coexistencia de fases).

En el capítulo 5 se demuestra teóricamente que el modelo mesoscópico de Voronoi, MODELO 1 es capaz de simular correctamente la hidrodinámica en presencia de fluctuaciones térmicas. Los resultados correspondientes a la parte estocástica que lo justifican se presentan en el próximo capítulo.



## Capítulo 7

# Las fluctuaciones en la dinámica mesoscópica de partículas fluidas de Voronoi

*En este capítulo discutimos las fluctuaciones en el modelo de partículas fluidas basado en la teselación de Voronoi bidimensional que ha sido desarrollado en el capítulo anterior. El modelo puede describir el comportamiento de un fluido newtoniano a escalas mesoscópicas, precisamente aquellas en las que las fluctuaciones térmicas son importantes. La consistencia termodinámica del modelo, garantizada con su estructura GENERIC, hace que la función de distribución de equilibrio del sistema sea la función de distribución de Einstein. Precisamente de esta función de equilibrio, se calcula la función de distribución de equilibrio para las variables de cada partícula individual. Veremos que los resultados de las simulaciones del modelo estocástico completo muestran un acuerdo perfecto con las funciones de distribución teóricas.*

### 7.1 Introducción

Las ecuaciones de la hidrodinámica fluctuante (*Fluctuating Hydrodynamics*, FH) (Landau y Lifshitz, 1959) capturan, en el límite continuo, el régimen *mesoscópico* de un fluido newtoniano simple. Este régimen corresponde a escalas de longitud pequeñas donde, aunque el fluido sigue estando adecuadamente representado por la hidrodinámica (no es necesaria todavía una descripción cinética), su naturaleza molecular comienza a ser apreciable. Generalmente se modela dicho efecto incluyendo nuevos términos de ruido aleatorio en las ecuaciones hidrodinámicas. El ruido aparece como la divergencia de un tensor de tensiones aleatorio y de un flujo de calor estocástico, y la estructura de estos flujos aleatorios está directamente determinada por el teorema de fluctuación-disipación

(Landau y Lifshitz, 1959; Español, 1998b). Este régimen mesoscópico de la hidrodinámica es relevante no sólo en fluidos simples cuando interesan las escalas de longitud cortas, (como por ejemplo es el caso de los experimentos de dispersión de luz), sino también es crucial en la dinámica de los fluidos complejos. En particular en el estudio del movimiento browniano difusivo de objetos pequeños en suspensión (como partículas coloidales) (Bedeaux y Mazur, 1974) generado por la naturaleza estocástica del solvente. Es obvia, por tanto, la relevancia de los efectos provocados por las fluctuaciones en el estudio de la dinámica difusiva de los fluidos complejos.

Recientemente se han desarrollado paralelamente dos modelos de partículas fluidas (basados en una malla de Voronoi lagrangiana) para simular la hidrodinámica fluctuante: MODELO 1 (Serrano y Español (2001)) y presentado íntegramente en el capítulo 5, y MODELO 2 elaborado por el grupo de Fabritiis, Coveney y Flekkøy (2002a). Las principales diferencias entre estos dos modelos son el uso de la entropía (MODELO 1) o de la energía interna (MODELO 2) como variable independiente y, algo mucho más esencial, la manera de discretizar los gradientes de temperatura y las divergencias de velocidad. Desde un punto de vista metodológico, los dos modelos obtienen de forma diferente (aunque los resultados son equivalentes y complementarios) las fuerzas estocásticas preservando el teorema de fluctuación-disipación:

- El MODELO 1 de mesopartículas fluidas basa su construcción en el formalismo GENERIC (Grmela y Öttinger, 1997; Öttinger y Grmela, 1997) para codificar de manera sencilla la física que está tras de la primera y segunda ley de la Termodinámica y del teorema de fluctuación-disipación. Se debe insistir en que el formalismo GENERIC no aporta ninguna física nueva, pero permite identificar muy rápidamente si el modelo es termodinámicamente consistente y, en caso contrario, sugiere modificaciones para restablecer la consistencia termodinámica.

- El MODELO 2 (Flekkøy y Coveney, 1999; Flekkøy *et al.*, 2000a; de Fabritiis *et al.*, 2002a) consiste en escribir la distribución de equilibrio del conjunto de variables, haciendo una conjetura sobre la estructura del ruido aleatorio y calculando el operador de Fokker-Planck que corresponde a las ecuaciones de Langevin, se extraen los coeficientes del ruido al hacer un balance entre las partes difusivas y de arrastre o deriva (*drift*) del operador de Fokker-Planck actuando sobre la distribución de equilibrio.

En el apéndice B haremos una revisión de ambos modelos discutiendo, las similitudes y diferencias (Serrano *et al.*, 2002). Mostraremos que la parte de la dinámica reversible del MODELO 2 tiene una pequeña producción de entropía y también se demuestra que la parte irreversible de la dinámica de ese modelo se puede ajustar al marco de GENERIC asegurando, por tanto, una producción positiva de entropía.

Por lo tanto, el contenido de este capítulo se centra en los resultados de equilibrio obtenidos con el MODELO 1 estocástico. En la sección 7.2 discutiremos cómo se puede derivar, partiendo de la función de distribución de Einstein de M-partículas, la función de distribución de equilibrio de una partícula. Presentamos los resultados de simulación en la sección 7.3 y los comparamos con las expresiones teóricas, lo que nos permite discutir la validez de nuestro modelo mesoscópico para simular la hidrodinámica fluctuante.



## 7.2 Distribuciones de equilibrio para el MODELO 1

En el capítulo 5 hemos descrito las ecuaciones deterministas para el modelo discreto de mesopartículas que representa a un fluido newtoniano. Si las celdas de Voronoi son de tamaño mesoscópico, serán susceptibles de sufrir los efectos de las fluctuaciones termodinámicas. Dichas fluctuaciones se pueden incorporar de manera muy sencilla siguiendo cualquiera de las dos rutas marcadas por el MODELO 1 ó por el MODELO 2. De hecho, en el apéndice B se explica cómo entender en términos de GENERIC las fluctuaciones del MODELO 2. Las ecuaciones diferenciales estocásticas resultantes son matemáticamente equivalentes a una ecuación de Fokker-Planck que gobierna la función de distribución de probabilidad  $\rho = \rho(x, t)$  en la que cada mesopartícula tiene una realización particular del conjunto de variables de estado que hemos denotado de forma global con  $x$ . En notación GENERIC, esta ecuación toma la forma (Grmela y Öttinger, 1997; Öttinger y Grmela, 1997; Öttinger, 1997, 1998a,b)

$$\partial_t \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[ \rho(x, t) \left[ L(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} + M(x) \cdot \frac{\partial S(x)}{\partial x} \right] - k_B M(x) \cdot \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right], \quad (7.1)$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann.

En la sección 4.2 ya discutimos cómo la función de distribución de las variables de un sistema dado en equilibrio estará dada por la función de distribución de Einstein. Esta afirmación se puede probar bajo hipótesis bastantes generales sobre el carácter mezcla (*mixing*) de la dinámica microscópica del sistema (Español y de la Rubia, 1992). Si en el instante inicial se conoce con elevada precisión el valor de los invariantes  $E(x)$  e  $I(x)$ , en particular, si toman los valores  $E_0, I_0$  respectivamente, entonces recordemos que la función de distribución de Einstein se escribe como

$$\rho^{\text{eq}}(x) = \frac{\delta(E(x) - E_0) \delta(I(x) - I_0)}{\Omega(E_0, I_0)} \exp\{k_B^{-1} S(x)\}, \quad (7.2)$$

con el factor de normalización adecuado  $\Omega(E_0, I_0)$ . Es bastante sensato pedir que la ecuación de Fokker-Planck (7.1) tenga como (única) solución de equilibrio la función de distribución de Einstein. Como vimos, esto se puede conseguir si las matrices  $L(x)$  y  $M(x)$  cumplen las propiedades

$$\frac{\partial}{\partial x} \cdot \left[ L(x) \cdot \frac{\partial E}{\partial x} \right] = 0, \quad M(x) \cdot \frac{\partial I}{\partial x} = 0. \quad (7.3)$$

La segunda condición es simplemente el requisito para que la parte disipativa de la dinámica conserve la masa total, la energía y cualquier otro invariante dinámico presente como, por ejemplo, el momento del sistema. La primera condición se puede entender como una condición de incompresibilidad sobre la dinámica reversible en el espacio de estados  $x$ . Debemos decir, sin embargo, que esta ecuación de incompresibilidad se satisface sólo aproximadamente en nuestra dinámica reversible. Sin embargo, como mostraremos más adelante, la función de distribución de Einstein es, con todo, una aproximación muy buena para la solución de equilibrio de la ecuación de Fokker-Planck.

### 7.2.1 La función de distribución de equilibrio de $M$ -partículas

En esta sección discutiremos la función de distribución de equilibrio  $\rho^{\text{eq}}(x)$  correspondiente a las ecuaciones de movimiento de nuestro modelo discreto MODELO 1. Sin embargo, es importante darse cuenta que la función de distribución de equilibrio es la misma para los dos modelos, independientemente de la forma elegida para la parte irreversible de la dinámica. La razón estriba en que los dos conjuntos de ecuaciones respetan “esencialmente” la estructura GENERIC, en realidad hay que hacer algunas pequeñas modificaciones en el MODELO 2<sup>1</sup>, de tal manera que se garantiza que la función de distribución de equilibrio para esas variables esté dada por la distribución de Einstein en presencia de los invariantes dinámicos necesarios, Ec.(7.2). Como la masa total  $\mathcal{M}(x)$ , la energía total  $E(x)$  y el momento total  $\mathbf{P}(x)$  son cantidades que se conservan en la dinámica, la función de distribución de equilibrio será para los dos modelos

$$\rho^{\text{eq}}(x) = \frac{1}{\Omega} \delta(\mathcal{M}(x) - \mathcal{M}_0) \delta(E(x) - E_0) \delta(\mathbf{P}(x) - \mathbf{P}_0) \exp\{k_B^{-1} S(x)\}, \quad (7.4)$$

donde presuponemos que conocemos con absoluta precisión los valores de la masa total  $\mathcal{M}_0$ , energía  $E_0$  y momento  $\mathbf{P}_0$  en el instante inicial. Precisamente éste es el caso en una simulación numérica, entendiéndose por precisión *absoluta* la precisión numérica. Por supuesto,  $\Omega$  es un factor que asegura la normalización correcta de  $\rho^{\text{eq}}(x)$ . La energía total y la entropía de nuestros modelos se escriben como  $E(x) = \sum_i (\mathbf{P}_i^2/2m_i + \mathcal{E}_i)$  y  $S(x) = \sum_i S_i$ , donde  $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}(m_i, S_i, \mathcal{V}_i)$ .

El **estado más probable** en equilibrio, de acuerdo con la ecuación (7.4), es el que maximiza la entropía total  $S(x)$  sometida a las restricciones  $\mathcal{M}(x) = \mathcal{M}_0$ ,  $E(x) = E_0$ , y  $\mathbf{P}(x) = \mathbf{P}_0$ . Si utilizamos la técnica de los multiplicadores de Lagrange  $\beta$ ,  $\lambda$  y  $\mathbf{V}$ , el estado más probable es el que maximiza la función

$$f(\{\mathbf{R}, \mathbf{P}, m, S\}) = k_B^{-1} S(x) - \beta (E(x) - \mathbf{V} \cdot \mathbf{P}(x) - \lambda \mathcal{M}(x))$$

sin ningún tipo de restricciones. Igualando las derivadas parciales con respecto a cada variable a cero, llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones implícitas para los valores más probables de las variables  $x^* = \{\mathbf{R}_i^*, \mathbf{P}_i^*, m_i^*, S_i^*\}$  denotados por el símbolo \*

$$\begin{aligned} \left( \sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} P_j \right) (x^*) &= 0, \\ \frac{\mathbf{P}_i^*}{m_i^*} &= \mathbf{V}, \\ \mu_i^* \equiv \mu(x_i^*) = \mu_i(x^*) &= \lambda + \frac{d}{2} \mathbf{V}^2, \\ T_i^* \equiv T(x_i^*) = T_i(x^*) &= \frac{1}{k_B \beta}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

<sup>1</sup>Véase el apéndice B.

La segunda igualdad indica que en el estado más probable todas las partículas se mueven a la misma velocidad  $\mathbf{V}$ . Se puede tomar igual a cero  $\mathbf{V} = \mathbf{0}$  sin pérdida de generalidad. Las últimas dos ecuaciones indican, respectivamente, que el potencial químico por unidad de masa y la temperatura de todas las mesopartículas en el estado más probable es idéntico al valor más probable de dichas variables termodinámicas discretas. Precisamente esto implica que la presión debe ser también la misma para todas las mesopartículas (en un fluido simple los parámetros intensivos no son independientes (Callen, 1960)).

Recordando el cálculo realizado en (5.77) la primera ecuación de (7.5)

$$\sum_j \frac{\partial \mathcal{V}_j}{\partial \mathbf{R}_i} P_j = \sum_{j \neq i} \left( -\frac{A_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij} + \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \right) (P_i^* - P_j^*) = 0 \quad (7.6)$$

se satisface de manera trivial, siempre que las presiones en el estado más probable sean idénticas para todas las partículas del sistema  $P_i^* = P_j^* = P^*$ .

Una característica interesante referente al volumen total es que *cualquier* configuración de posiciones  $\mathbf{R}_i$  (y por tanto de volúmenes de Voronoi) de las mesopartículas tiene la propiedad de que el volumen total se conserva  $\sum_i \mathcal{V}_i = \mathcal{V}_0$ . Dicho de otro modo, aunque el volumen sea una cantidad conservada, no supone una restricción reflejada como tal en forma de una función delta extra en la Ec.(7.4).

Para nuestro modelo, es mucho más conveniente considerar la probabilidad de una realización particular del conjunto total de variables  $\{\mathcal{V}, \mathbf{P}, m, S\}$  en equilibrio en lugar de  $\{\mathbf{R}, \mathbf{P}, m, S\}$ . Estas funciones de distribución se relacionan de la forma

$$\mathcal{P}(\{\mathcal{V}, \mathbf{P}, m, S\}) = \int \{d\mathbf{R}\} \delta^M(\mathcal{V} - \mathcal{V}(\{\mathbf{R}\})) \rho^{\text{eq}}(x). \quad (7.7)$$

Como  $\rho^{\text{eq}}(x)$  depende de las posiciones sólo a través de las variables de volumen, tenemos

$$\mathcal{P}(\{\mathcal{V}, \mathbf{P}, m, S\}) = \mathcal{F}(V_1, \dots, V_M) \rho^{\text{eq}}(\{V, \mathbf{P}, m, S\}), \quad (7.8)$$

donde hemos definido  $\{V\} = \{V_1, \dots, V_M\}$  y

$$\mathcal{F}(V_1, \dots, V_M) = \int d\{\mathbf{R}\} \prod_i^M \delta(V_i - \mathcal{V}_i(\{\mathbf{R}\})). \quad (7.9)$$

Esta función  $\mathcal{F}$  es proporcional a la densidad de probabilidad de que las partículas tengan una distribución de volúmenes concreta  $V_1, \dots, V_M$  siendo uniforme la función de distribución de posiciones. Es interesante darse cuenta de que como  $\mathcal{F}(V_1, \dots, V_M)$  no contiene ninguna información sobre la ubicación de los volúmenes, se espera que la probabilidad de que una celda tenga un cierto volumen sea independiente de la gran mayoría de los volúmenes del resto de las celdas. De esta forma, aceptamos como buena la aproximación de que los volúmenes son estadísticamente independientes en una distribución aleatoria de celdas, sobre todo si el número total de celdas  $M$  es muy grande. Sin embargo, existe una correlación global que debe ser obligatoriamente respetada, en concreto,

preservar el volumen total. Por lo tanto, esperamos que

$$\mathcal{F}(V_1, \dots, V_M) \propto F(V_1) \cdots F(V_M) \delta \left( \sum_i V_i - \mathcal{V}_0 \right), \quad (7.10)$$

siendo  $F(V)$  la densidad de probabilidad de que, dada una distribución aleatoria de puntos, el volumen de una celda sea exactamente  $V$ , independientemente de los valores de los volúmenes de las otras celdas.

El cálculo analítico exacto de la función  $F(V)$  es difícil, pero una expresión fenomenológica ya se propuso en Wejchert *et al.* (1986). Como la única escala en una distribución aleatoria de puntos es el volumen medio de cada celda, la función de distribución de volumen debe tener una forma escalada del tipo

$$F(V) = \frac{1}{\bar{V}} \mathcal{G} \left( \frac{V}{\bar{V}} \right), \quad (7.11)$$

donde  $\bar{V}$  representa el valor medio del volumen de cada celda y  $\mathcal{G}(x)$  es la función de distribución Gamma definida como

$$\mathcal{G}(x) = \frac{\vartheta^\vartheta}{\Gamma(\vartheta)} x^{\vartheta-1} \exp\{-\vartheta x\}, \quad (7.12)$$

adecuadamente normalizada a la unidad ( $\int_0^\infty \mathcal{G}(x) dx = 1$ ). Además,  $\vartheta$  es un parámetro constante.

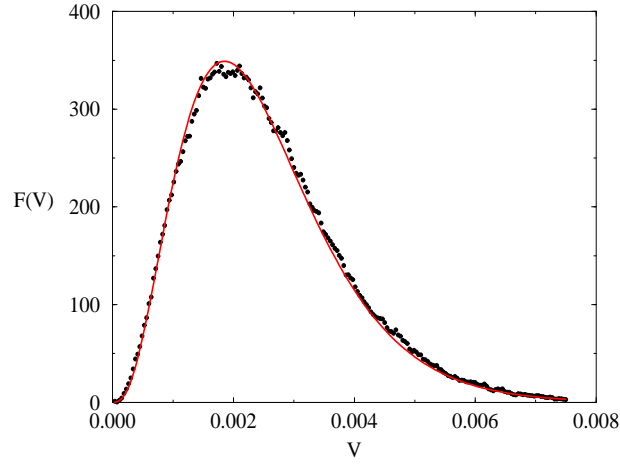
En la Fig.7.1 reflejamos (en puntos) el resultado de la distribución de volumen de una celda para una teselación de Voronoi en dos dimensiones, dado un conjunto aleatorio uniforme de puntos, junto con el buen ajuste a la función de distribución Gamma para un valor del parámetro  $\vartheta = 3.8420$  y con volumen medio de  $\bar{V} = 0.0025$ .

## 7.2.2 La función de distribución de equilibrio de una partícula

Para poder comparar los resultados de las simulaciones con la teoría, es necesario que consideremos la función de distribución de una única partícula, en lugar de la función de distribución multidimensional de  $M$ -partículas. Por esta razón, como primer paso, integraremos todas las variables de momento excepto los de la primera partícula. El resultado es que habremos convertido la distribución “microcanónica” (7.4) en una distribución “canónica”. Después, integraremos sobre todos los volúmenes, masas y entropías de todas las partículas excepto sobre los de la primera. Denotamos el estado por  $x = (y, \{\mathbf{P}\})$  siendo  $y = (\{V\}, \{m\}, \{S\})$  el conjunto formado por los volúmenes, masas y entropías de todas las mesopartículas del sistema. Obsérvese que la entropía total y la energía interna no dependen de los momentos.

Si integramos la función de distribución  $\rho^{\text{eq}}(x)$  sobre todos los momentos excepto el  $\mathbf{P}_1$ , tendremos la probabilidad  $\rho(\mathbf{P}_1, y)$

$$\rho^{\text{eq}}(\mathbf{P}_1, y) = \frac{(\prod_i F(V_i))}{\Omega_0} \exp \left\{ \frac{S(y)}{k_B} \right\} \delta \left( \sum_i^M m_i - \mathcal{M}_0 \right) \delta \left( \sum_i^M V_i - \mathcal{V}_0 \right)$$



**Figura 7.1:** Función de distribución del volumen de Voronoi dada una distribución aleatoria de puntos en una simulación de  $M = 400$  mesopartículas dentro de una caja bidimensional de longitud  $L = 1$  con condiciones de contorno periódicas. La línea continua corresponde al ajuste de la función de la Ec.(7.11) con un valor de parámetro  $\vartheta = 3.8420$  y con un volumen medio  $\bar{V} = 0.0025$ .

$$\times \left( \prod_{i=2}^M (2m_i)^{d/2} \right) \frac{\Upsilon_{d(M-2)}}{2} \left[ E_0 - \sum_i \mathcal{E}_i(y) - \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} \right]^{\frac{d(M-2)}{2} - 1} \quad (7.13)$$

donde hemos utilizado la siguiente ecuación, (demostrada en el apéndice VII de la referencia Español (2001)),

$$\int d^{dM} \mathbf{P} \delta \left( \sum_i^M \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} - E_0 \right) \delta^d \left( \sum_i^M \mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0 \right) = \frac{\Upsilon_{d(M-1)}}{2} U_0^{\frac{d(M-1)-2}{2}} \prod_i^M (2m_i)^{d/2} \quad (7.14)$$

donde  $d$  es la dimensionalidad del espacio,  $U_0 = E_0 - \mathbf{P}_0^2/2\mathcal{M}_0$ , y

$$\Upsilon_\varsigma = 2 \frac{\pi^{\varsigma/2}}{\Gamma(\varsigma/2)}. \quad (7.15)$$

Si nos damos cuenta de que esta probabilidad debe estar muy picada sobre el estado más probable, podemos encontrar una aproximación conveniente a la ecuación Ec.(7.13). Por tanto, para aquellos valores de  $\mathcal{E}_i(y)$  para los cuales  $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{P}_1, y)$  tome un valor apreciablemente distinto de cero, la expresión aproximada será proporcional <sup>2</sup> a una exponencial

$$\left[ E_0 - \sum_i \mathcal{E}_i - \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} \right]^q \propto \exp \left\{ -\beta^* \left( \sum_i \mathcal{E}_i + \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} \right) \right\}, \quad (7.16)$$

<sup>2</sup>Con un factor con dimensiones de energía elevado a  $q$ .

siendo  $\mathcal{E}_i^*$  el valor más probable de  $\mathcal{E}_i$  y  $q = d(M-2)/2 - 1 \gg 1$ . Hemos incluido una definición para el parámetro  $\beta^*$

$$\beta^* = \frac{d(M-1)/2 - 1}{E_0 - \sum_j \mathcal{E}_j^*} \approx \frac{dM/2}{E_0 - \sum_j \mathcal{E}_j^*}, \quad (7.17)$$

que es inversamente proporcional al valor más probable de la energía cinética del sistema total (y será, por tanto, inversamente proporcional a la temperatura de equilibrio del sistema). Incluyendo esta aproximación, podemos escribir la Ec.(7.13) como

$$\begin{aligned} \rho^{\text{eq}}(\mathbf{P}_1, y) &= \prod_i \frac{F(V_i)}{\Omega_0} \delta \left( \sum_i m_i - \mathcal{M}_0 \right) \delta \left( \sum_i V_i - \mathcal{V}_0 \right) \\ &\times \exp \left\{ \frac{S(y)}{k_B} - \beta^* \sum_i \mathcal{E}_i(y) - \beta^* \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} \right\} \end{aligned} \quad (7.18)$$

donde reinterpretemos bajo el mismo símbolo  $\Omega_0$  la constante adecuada de normalización. En la Ec.(7.18) hemos despreciado en la exponencial el término  $d/2 \sum_i \ln m_i$  porque es pequeño frente a  $\sum_i \mathcal{E}_i(y)$ . Para esto, es necesario notar que  $\mathcal{E}_i$  es una función de primer orden de sus argumentos  $S_i, m_i, V_i$  y, por tanto, de orden  $m_i$ .

En concreto, estamos interesados en la función de distribución  $\mathcal{P}(V_1, \mathbf{P}_1, m_1, S_1)$  que nos da la probabilidad de que una partícula concreta tome unos ciertos valores de las variables  $V_1, \mathbf{P}_1, m_1, S_1$ , independientemente de los valores del resto de variables del sistema. Para llegar a esa expresión primeramente es necesario que definamos la función

$$\begin{aligned} \Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V}) &= \int d^{(M-1)}\{V\} d^{(M-1)}\{m\} d^{(M-1)}\{S\} \prod_{i=2}^M F(V_i) \delta \left( \sum_{i=2}^M m_i - \mathcal{M} \right) \\ &\times \delta \left( \sum_{i=2}^M V_i - \mathcal{V} \right) \exp \left\{ \sum_{i=2}^M \left( \frac{S_i}{k_B} - \beta^* \mathcal{E}(m_i, S_i, V_i) \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.19)$$

y analicemos sus derivadas con respecto a las variables  $\mathcal{M}$  y  $\mathcal{V}$ . Cuando el número de variables o de mesopartículas  $M$  es muy grande, el integrando es prácticamente nulo salvo en su valor más probable y tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V})}{\partial \mathcal{M}} &\approx -\beta^* \lambda' \Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V}) \\ \frac{\partial \Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V})}{\partial \mathcal{V}} &\approx \beta^* \Pi' \Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V}), \end{aligned} \quad (7.20)$$

siendo  $\Pi'$  y  $\lambda'$  ciertos multiplicadores de Lagrange adecuados que provienen de las restricciones impuestas por las deltas de Dirac en el integrando (la conservación de la masa y del volumen totales). Por tanto, la forma funcional de  $\Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V})$  se puede aproximar muy bien por una exponencial

$$\Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V}) \approx \exp\{-\beta^*(\lambda' \mathcal{M} - \Pi' \mathcal{V})\}. \quad (7.21)$$

Al integrar (7.18) sobre las variables  $\{V, m, S\}$  para todas las partículas excepto para  $V_1, \mathbf{P}_1, m_1, S_1$  se puede reescribir la función de distribución de una partícula en términos de la función  $\Phi(\mathcal{M}, \mathcal{V})$  definida en la ecuación (7.19) como

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(V_1, \mathbf{P}_1, m_1, S_1) &= \frac{1}{\Omega_0'} F(V_1) \Phi(\mathcal{M}_0 - m_1, \mathcal{V}_0 - V_1) \\ &\times \exp \left\{ \frac{S_1}{k_B} - \beta^* \mathcal{E}(m_1, S_1, V_1) - \beta^* \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} \right\}. \end{aligned} \quad (7.22)$$

y con la aproximación (7.21) llegamos finalmente a la expresión de la función de distribución de una única partícula

$$\mathcal{P}(V_1, \mathbf{P}_1, m_1, S_1) \approx \frac{F(V_1)}{Z} \exp \left\{ \frac{S_1}{k_B} - \beta^* \left( \mathcal{E}(m_1, S_1, V_1) + \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_1} - \lambda^* m_1 + \Pi^* V_1 \right) \right\}, \quad (7.23)$$

siendo  $Z$  el factor apropiado de normalización. La forma de esta función de distribución se puede interpretar como la probabilidad de que en un subsistema, que puede intercambiar masa, momento, energía y volumen con un baño térmico de parámetros intensivos  $(\beta^*, \lambda^*, \Pi^*)$ , sus variables extensivas tomen unos valores particulares. Es interesante observar que, aunque la distribución respecto al momento parece gaussiana a primera vista, el momento no es estadísticamente independiente de la masa. En lo que se refiere al volumen, la presencia del factor  $F(V)$  impide poder interpretar directamente  $\Pi^*$  como la presión del baño térmico con el que está en contacto.

Los valores más probables de la función de distribución de una partícula (7.23) (representados por el símbolo  $\dagger$ ) satisfacen

$$\begin{aligned} P_1^\dagger + \frac{F'(V_1^\dagger)}{\beta^* F(V_1^\dagger)} &= \Pi^*, \\ \mathbf{P}_1^\dagger &= \mathbf{0}, \\ \mu_1^\dagger &= \lambda^*, \\ T_1^\dagger &= \frac{1}{k_B \beta^*}, \end{aligned} \quad (7.24)$$

siendo  $F'$  la derivada de  $F$  con respecto al volumen. Observemos la conexión entre  $\beta^*$ , definido en la ecuación (7.17), (relacionado con el valor más probable del inverso de la energía cinética total) y el valor más probable de la temperatura termodinámica de la partícula 1.

Estos valores más probables, dados en la ecuación (7.24), deben ser comparados con las Ecs.(7.5). Es importante apreciar que el valor más probable  $x_1^\dagger = \{V_1^\dagger, \mathbf{P}_1^\dagger, m_1^\dagger, S_1^\dagger\}$  de la función de distribución de una partícula dado por las Ecs.(7.24) no coincide exactamente con el valor más probable  $x^*$  de la función de distribución de  $M$ -partículas dado por las Ecs.(7.5) debido a las integrales involucradas. Sin embargo, esperamos que las discrepancias sean muy pequeñas.

### 7.2.3 Distribuciones marginales para una mesopartícula

En una simulación es muy difícil determinar la función de distribución de equilibrio (7.23) debido a que es una función definida en un espacio de cinco dimensiones (para el caso de simulación bidimensional). Claramente, lo que necesitamos son las funciones de distribución de una única variable. En esta subsección, calculamos estas funciones de distribución marginales.

La distribución de probabilidad conjunta del volumen, masa y entropía de una partícula se puede obtener fácilmente al integrar las variables del momento  $\vec{P}$

$$\mathcal{P}(V, m, S) \propto \frac{F(V)}{Z} \left( \frac{2\pi m}{\beta^*} \right)^{\frac{d}{2}} \exp \left\{ \frac{S}{k_B} - \beta^* (\mathcal{E}(m, S, V) - \lambda^* m + \Pi^* V) \right\}. \quad (7.25)$$

Si utilizamos la expresión analítica para  $F(V)$  dada por la Ec.(7.11), y realizando el correspondiente cambio de variables de la entropía  $S$  a la energía interna  $\mathcal{E}$ , para el caso de un gas ideal, estamos en disposición de calcular la función de distribución de masa y volumen. El jacobiano de dicha transformación corresponde a la temperatura  $T(\mathcal{E})$ . La integral se puede resolver analíticamente y el resultado es (tomando la dimensionalidad del espacio  $d = 2$  desde ahora)

$$\mathcal{P}(V, m) \propto (V)^{\vartheta-1} m^2 \left( \frac{\alpha V e^2}{m^2 \beta^*} \right)^{\frac{m}{m_0}} \Gamma \left( \frac{m}{m_0} \right) \exp \left\{ -\vartheta \frac{V}{V} + \beta^* (\lambda^* m - \Pi^* V) \right\}, \quad (7.26)$$

donde  $\Gamma(x)$  es la función Gamma,  $e = \exp(1)$  es el número de Neper,  $m_0$  es la masa de la molécula o átomo del *gas ideal* que tratamos de simular y  $\alpha$  es una constante adimensional (definida en la Ec.(6.9) que depende exclusivamente de parámetros microscópicos. Podemos integrar la variable de volumen en la expresión  $\mathcal{P}(V, m)$  para sacar la función de distribución de masa. Los límites de integración se puede extender de  $(0, \infty)$  porque el rango de variación de la masa de una partícula es muy pequeño comparado con la masa total del sistema  $\mathcal{M}_0$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(m) &\propto \int_0^\infty \mathcal{P}(V, m) dV \propto \Gamma \left( \frac{m}{m_0} \right) \Gamma \left( \vartheta + \frac{m}{m_0} \right) \left( \frac{m}{m_0} \right)^{2 \left( 1 - \frac{m}{m_0} \right)} \\ &\times \left( \frac{\alpha e^2}{k_B^2 \beta^* \left( \beta^* \Pi^* + \frac{\vartheta}{V} \right)} \right)^{\frac{m}{m_0}} \exp \{ \beta^* \lambda^* m \}. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Por el contrario, podemos calcular la función de distribución de volumen si integramos sobre la masa en la Ec.(7.26)

$$\mathcal{P}(V) \propto (V)^{\vartheta-1} \exp \left\{ -\vartheta \frac{V}{V} - \beta^* \Pi^* V \right\} \mathcal{J}_{\beta^*, \lambda^*}(V) \quad (7.28)$$



con la definición pertinente para la función  $\mathcal{J}_{\beta^*, \lambda^*}(V)$

$$\mathcal{J}_{\beta^*, \lambda^*}(V) = \int_0^\infty m^{2\left(1-\frac{m}{m_0}\right)} \left(\frac{\alpha V e^2}{\beta^*}\right)^{\frac{m}{m_0}} \Gamma\left(\frac{m}{m_0}\right) \exp\{\beta^* \lambda^* m\} dm. \quad (7.29)$$

que como vemos depende de los parámetros  $\beta^*$  y  $\lambda^*$ . Análogamente se puede obtener la función de distribución para la densidad de la Ec.(7.26):

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\rho) &= \int \mathcal{P}(V, m) \delta\left(\rho - \frac{m}{V}\right) dV dm \\ &= \int \mathcal{P}(V, \rho V) V dV \propto \rho^2 \mathcal{H}_{\beta^*, \lambda^*, \Pi^*}(\rho) \end{aligned} \quad (7.30)$$

donde hemos definido la función

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\beta^*, \lambda^*, \Pi^*}(\rho) &= \int_0^\infty V^{\vartheta+2} \left(\frac{\alpha V e^2}{(\rho V)^2 \beta^*}\right)^{\frac{\rho V}{m_0}} \Gamma\left(\frac{\rho V}{m_0}\right) \\ &\quad \times \exp\left\{\left(-\frac{\vartheta}{V} + \beta^* (\lambda^* \rho - \Pi^*)\right) V\right\} dV. \end{aligned} \quad (7.31)$$

que depende de con los parámetros  $\beta^*$ ,  $\lambda^*$  y  $\Pi^*$ . La última función de distribución de una única variable interesante que nos queda por determinar es la de la componente  $P_x$  del momento:

$$\mathcal{P}(P^x) = \sqrt{\frac{\beta^*}{2\pi}} \int \frac{\mathcal{P}(m)}{\sqrt{m}} \exp\left\{-\beta^* \frac{(P^x)^2}{2M}\right\} dm, \quad (7.32)$$

obtenida por integración del volumen y entropía en la Ec.(7.23).

### 7.3 Resultados de simulación

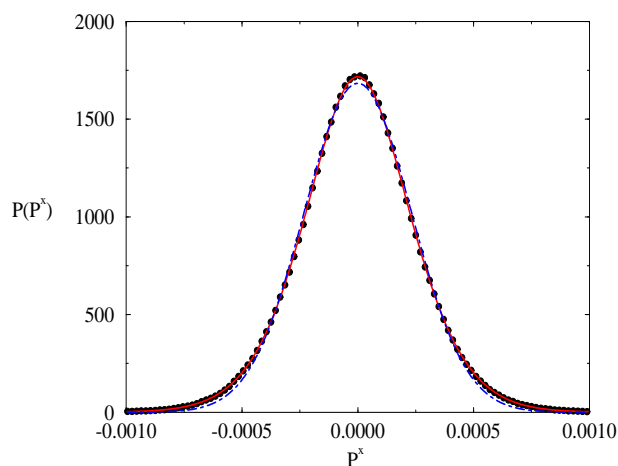
Em este apartado presentamos los resultados del modelo completo MODELO 1, parte estocástica incluida, que son mejores que los del modelo MODELO 2. La razón se explica detalladamente en el apéndice B, y tiene que ver con la forma concreta de los términos disipativos en cada uno de los dos modelos.

Los detalles específicos de las simulaciones están descritos exhaustivamente en el capítulo anterior en la sección 6.1. Hemos modificado coherentemente el esquema de integración ya que ahora las ecuaciones diferenciales son estocásticas. En concreto, hemos elegido un algoritmo de Euler con un paso temporal suficientemente pequeño ( $d\tilde{t} = 0.000001$ ) para mantener una aceptable conservación de la energía y del momento total. Recordemos que cada partícula fluida contiene típicamente 100 átomos de argón (ya que  $N_{mic} = 40000$  y  $M = 400$ ). El sistema está a una temperatura  $T_c$  en una caja bidimensional con condiciones de contorno periódicas. En unidades reducidas la temperatura se inicializa a  $T = 1$  y la densidad a  $\rho = 1$ .<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Aunque en este capítulo todos los resultados están dados en unidades reducidas hemos omitido el símbolo  $\tilde{x}$  por simplicidad.

Aunque cercano al equilibrio, el estado inicial no es un *estado típico de equilibrio*. Por esta razón es necesario dejar que el sistema evolucione y que relaje hacia su equilibrio. Hay que estar seguros de que realmente estamos realizando mediciones de las distribuciones *de equilibrio* para el momento, la masa, el volumen y densidad de las mesopartículas.<sup>4</sup>

En la Fig.7.2 se muestra con puntos la función de distribución para la componente  $x$  del momento ( $P^x$ ) medida en la simulación. Como primera aproximación, podemos

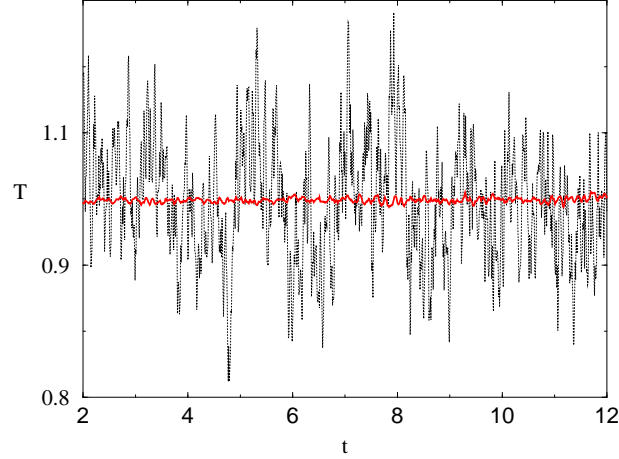


**Figura 7.2:** Función de distribución de equilibrio de la componente  $x$  del momento. El resultado de la simulación para  $\mathcal{P}(P^x)$  corresponde a los puntos. La línea continua corresponde a nuestra predicción dada por la Ec.(7.32) con un valor de  $\beta^* = 39947.26$ . La línea discontinua corresponde al mejor ajuste gaussiano posible para dichos datos. Esto correspondería a un sistema de mesopartículas de masas fijas, y por supuesto, éste no es el caso: las mesopartículas intercambian masa (ver además la función de distribución de masa de equilibrio Fig.7.4).

ajustarla a una función gaussiana (en línea discontinua). Se trata de un ajuste razonable, pero en el que se observan algunas discrepancias significativas. El origen de estas diferencias proviene del hecho de que la masa y el momento no son estadísticamente independientes. Desde luego, la función de distribución del momento está en realidad dada por la expresión Ec.(7.32). Si hacemos uso de esta ecuación y utilizamos la distribución de masa obtenida en las simulaciones, obtenemos mucho mejor ajuste en la distribución de momento que la gaussiana inicial. El mejor ajuste corresponde a un valor del parámetro  $\beta^* = 39947.26$ , que concuerda perfectamente con el obtenido con la ecuación (7.17) compatible con los valores de las magnitudes que se conservan, esto es, la masa total, el momento y la energía del sistema para dicha simulación. En realidad también concuerda con la temperatura global de equilibrio del gas ideal  $\beta^* = 1/(k_B T_1^\dagger)$ .

<sup>4</sup>Una forma rápida y sencilla de llegar al equilibrio consiste en imponer coeficientes de transporte elevados. La prueba de que la entropía total ha alcanzado su máximo valor y que permanece constante para el estado de equilibrio no es válida para el sistema con fluctuaciones.

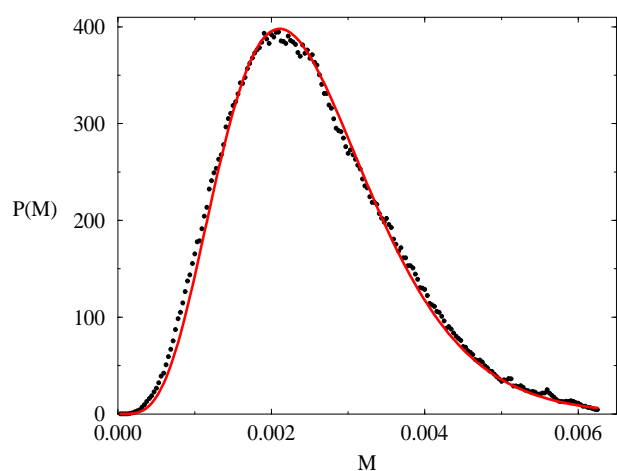
La igualdad de la temperatura cinética (dada a través de  $\beta^*$  Ec.(7.17)-nótese que está relacionada con el teorema de equipartición) y la temperatura termodinámica de equilibrio en la Ec.(7.24) queda demostrada por los resultados reflejados en la Fig.7.3 donde se presentan dos mediciones de la temperatura: la obtenida con la energía cinética media de las mesopartículas y la media aritmética de las temperaturas termodinámicas de todas ellas calculadas a través de la ecuación de estado de cada mesopartícula.



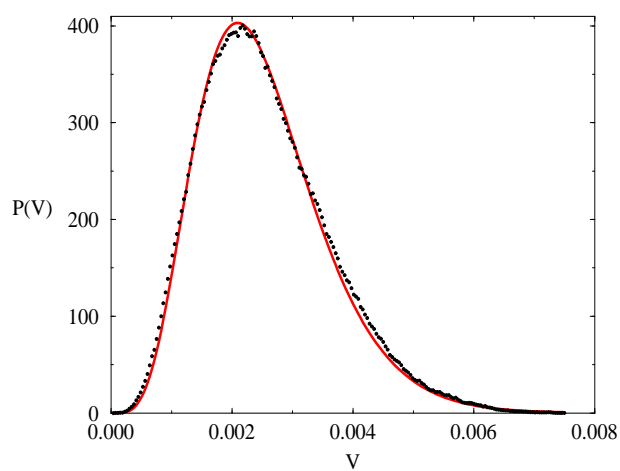
**Figura 7.3:** Registro de la evolución temporal de la temperatura *cinética* y *termodinámica* en el equilibrio definidas como  $T_k = \sum_i^M E_{k_i}/(Mk_B)$  (en línea de puntos) y  $T_t = \sum_i^M T_i/M$  (con trazo continuo), respectivamente. Los valores medios son  $T_t = 1.000 \pm 0.004$  y  $T_k = 1.00 \pm 0.08$ , en unidades reducidas. La temperatura *cinética* presenta mayores fluctuaciones asociadas a la anchura de la función de distribución del momento de la Fig.7.2.

En las Figs. 7.4, 7.5 y 7.6 se recogen los resultados de la simulación para las funciones de distribución de equilibrio para la masa, el volumen y la densidad de una mesopartícula. En línea continua se muestran los ajustes de dichos resultados a las funciones no lineales dependientes de los tres parámetros ( $\beta^*$ ,  $\Pi^*$ ,  $\lambda^*$ ) dados en las Ecs.(7.27), (7.28), (7.30) respectivamente. Estos ajustes se han llevado a cabo con el método estándar de Levenberg-Marquardt, que ajusta funciones no lineales por mínimos cuadrados. El valor del parámetro  $\beta^*$  se ha extraído del ajuste a la función de distribución de momento. Es importante resaltar que muchos pares de valores de  $\Pi^*$ ,  $\lambda^*$  dan, individualmente, ajustes razonables a los datos de simulación para  $\mathcal{P}(m)$ ,  $\mathcal{P}(V)$ ,  $\mathcal{P}(\rho)$ , pero no a todas a la vez. Precisamente, por esta razón, hemos minimizado *simultáneamente* la función global de las tres distribuciones por el método de los mínimos cuadrados. Este procedimiento nos conduce a los siguientes valores óptimos

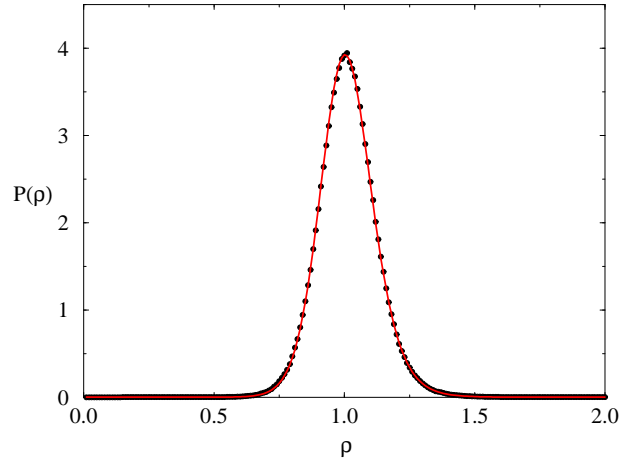
$$\beta^* = 39947.26, \quad \Pi^* = 1.010, \quad \lambda^* = -10.620.$$



**Figura 7.4:** Función de distribución de equilibrio de la masa. Los puntos corresponden a los datos de la simulación, y la línea continua al ajuste de la Ec.(7.27) para los valores de los parámetros  $\beta^* = 39947.26$ ,  $\Pi^* = 1.010$ , y  $\lambda^* = -10.620$ .



**Figura 7.5:** Función de distribución de equilibrio del volumen. Los puntos corresponden a los datos de la simulación, y la línea continua al ajuste de la Ec.(7.28) para los valores de los parámetros  $\beta^* = 39947.26$ ,  $\Pi^* = 1.010$ , y  $\lambda^* = -10.620$ .



**Figura 7.6:** Función de distribución de equilibrio de la densidad. Los puntos corresponden a los datos de la simulación, y la línea continua al ajuste de la Ec.(7.30) para los valores de los parámetros  $\beta^* = 39947.26$ ,  $\Pi^* = 1.010$ , y  $\lambda^* = -10.620$ .

De acuerdo con las Ecs.(7.24), los multiplicadores de Lagrange están directamente conectados con los valores más probables de los parámetros intensivos en la simulación. Hemos obtenido directamente de la simulación las distribuciones de equilibrio marginales de las variables intensivas y encontramos

$$T^\dagger = 1.001, \quad P^\dagger = 0.994, \quad \lambda^\dagger = -10.556.$$

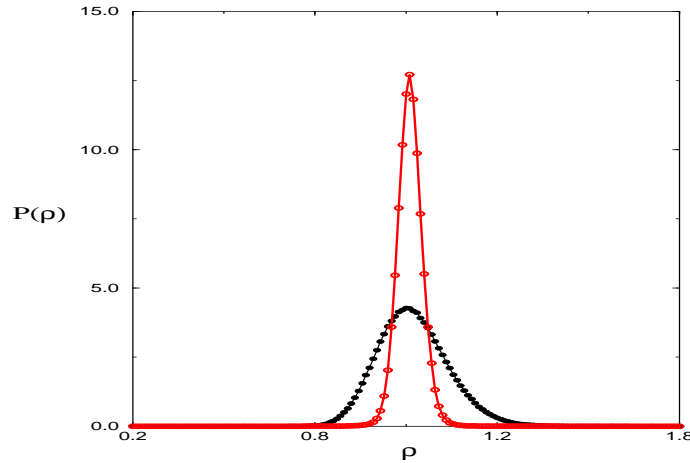
Si comparamos estas dos tríadas de valores, se obtiene un acuerdo perfecto con la temperatura, y bastante razonable con la presión y el potencial químico. Al considerar las relaciones entre los valores más probables y los multiplicadores de Lagrange dados en la Ec.(7.24), encontramos las variables intensivas más probables  $P^\dagger, T^\dagger, \mu^\dagger$  de la distribución de equilibrio de una mesopartícula. Si evaluamos el potencial químico del gas ideal para un valor de la temperatura de  $T^\dagger = 1/(k_B\beta^*)$ , encontramos un valor teórico para  $\mu(T^\dagger, P^\dagger)$  para comparar con el valor del ajuste  $\lambda^*$ , es decir,

$$\mu(T^\dagger, P^\dagger) = \mu\left(\frac{1}{k_B\beta^*}, \Pi^* - \frac{F'(V^\dagger)}{\beta^*F(V^\dagger)}\right) = -10.596. \quad (7.33)$$

Este resultado está realmente bastante más cerca del mejor ajuste  $\lambda^* = -10.620$ , lo que es una buena indicación numérica de que los multiplicadores de Lagrange  $\beta^*, \Pi^*, \lambda^*$  son en realidad los parámetros intensivos del sistema.

El tamaño de las fluctuaciones, o lo que es igual, la anchura de las funciones de distribución de equilibrio, depende del tamaño real de las celdas de Voronoi. Para una densidad determinada, por ejemplo, cuanto mayor sea el volumen (y la masa) de la mesopartícula, menor será la anchura de la función de distribución de equilibrio, precisamente tal y

como predice la mecánica estadística de equilibrio. Este resultado se ve claramente en la Fig.7.7. En una situación general, el tamaño de las celdas quedará fijado por la escala de longitud hidrodinámica que nos interese resolver. Típicamente, el “radio” de una celda debe ser 20 veces menor que la escala de longitud hidrodinámica relevante (Serrano y Español, 2001).



**Figura 7.7:** Distribuciones de equilibrio de la densidad para dos volúmenes promedio de las mesopartículas ( $\bar{V} = 100$ ,  $\bar{V} = 200$ ) y la misma densidad media en el sistema  $\rho = 1$ . La curva con menor anchura corresponde a la de mayor volumen (y masa) promedio.

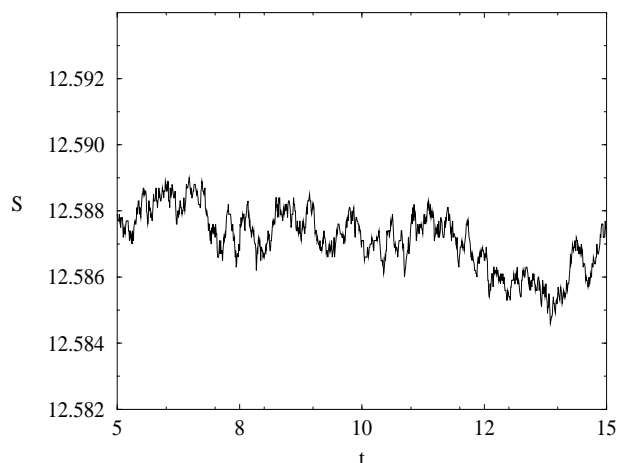
Una consecuencia importante que se extrae de las simulaciones estocásticas es el hecho de que la entropía total del sistema es una cantidad que fluctúa, es decir, que no es una función estrictamente creciente en el tiempo. En una situación de equilibrio fluctúa alrededor de un valor constante tal y como se muestra en la Fig.7.8. Se debe resaltar que este comportamiento no contradice la Segunda ley de la Termodinámica (que es una ley macroscópica). Obsérvese que las fluctuaciones en la entropía son del orden de la constante de Boltzmann y, por tanto, en términos macroscópicos son despreciables. Por supuesto, si las mesopartículas son muy grandes (en el límite termodinámico), las fluctuaciones serán despreciables y la función entropía total será una función monótonamente creciente del tiempo.

Si consideramos el *funcional* de la entropía

$$\mathcal{S}[\rho_t] = \int S(x)\rho(x,t)dx - k_B \int \rho(x,t) \ln \rho(x,t)dx, \quad (7.34)$$

que es un funcional de la función de distribución de la probabilidad dependiente del tiempo  $\rho(x, t)$ , se puede probar usando la ecuación de Fokker-Planck (7.1) que  $\partial_t \mathcal{S}[\rho_t] \geq 0$  (Grmela y Öttinger, 1997; Öttinger y Grmela, 1997; Öttinger, 1998a). Sólo mostramos

la entropía total en equilibrio fluctuando (ver figura 7.8), porque la medición en simulaciones de este funcional es muy difícil debido a la elevada dimensionalidad de la función  $\rho(x, t)$ .



**Figura 7.8:** Evolución temporal de la entropía total de un sistema sometido a ruido térmico. Los detalles de la simulación corresponden a los de las Figs. 7.4, 7.5 y 7.6.

## 7.4 Discusión

En este capítulo y en el apéndice B correspondiente hemos analizado los modelos de partículas fluidas de Voronoi: MODELO 1 (Serrano y Español, 2001) y MODELO 2 (Flekkøy y Coveney, 1999). Ambos pueden ser entendidos como discretizaciones en volúmenes finitos de las ecuaciones de Navier-Stokes en descripción lagrangiana en los que se han incorporado fluctuaciones térmicas que obedecen el teorema de fluctuación-disipación en el nivel discreto y, como consecuencia, la función de distribución de equilibrio está dada por la función de distribución de Einstein. Tal y como se demuestra en el apéndice B, el MODELO 2 tiene una parte reversible que causa un ligero aumento de entropía, aunque, debería ser conservada estrictamente en una dinámica reversible. Sin embargo, en situaciones prácticas, se espera que esta producción no física de entropía reversible sea despreciable en comparación con la producción entrópica de origen irreversible. Relacionado con esto, los dos modelos se diferencian en la forma particular elegida para las discretizaciones del tensor de tensiones y del flujo de calor. Se ha comprobado por la comparación de los resultados de simulación que la discretización utilizada en el MODELO 1 produce mejores resultados para las mediciones numéricas de los coeficientes de transporte. Esto puede ser debido a que para el MODELO 2, las interacciones disipativas

aparecen siempre en forma de interacción a pares entre celdas de Voronoi, muy en el espíritu del modelo original de la DPD (Hoogerbrugge y Koelman, 1992; Español, 1995; Español y Warren, 1995) (ver también la sección 4.4). En el MODELO 1, la interacción no es a pares sino que depende de todos los vecinos de una partícula dada. Por estas razones se elige el MODELO 1 en las simulaciones.

Partiendo de la distribución de Einstein para el equilibrio (definida para el conjunto de todas las variables presentes en el sistema), hemos calculado analíticamente las funciones de distribución marginales de equilibrio correspondientes a una mesopartícula. En la práctica, éstas son las únicas distribuciones medibles en la simulación. Hemos obtenido un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones, lo que confiere enorme confianza a nuestro MODELO 1.

Los resultados de este capítulo permiten comparar el modelo termodinámicamente consistente de partículas fluidas de Voronoi presentado en el capítulo 5 con la discusión sobre la DPD y la SPH detallada en el capítulo 4. Vemos que el tamaño de las fluctuaciones térmicas en los tres modelos (el de Voronoi, la SPH con fluctuaciones térmicas y la DPD) está dado por el tamaño típico de los volúmenes de las mesopartículas. Podría decirse que escala con el inverso de la raíz cuadrada de este volumen. La necesidad de incorporar las fluctuaciones en un sistema particular está determinada por las escalas de longitud externas que deban ser resueltas para un problema dado. Por ejemplo, si tenemos partículas coloidales submicrónicas (de tamaño menor que la micra), necesitaremos resolver tamaños de partículas fluidas de, por ejemplo, un orden o dos de magnitud menores que el diámetro de la partícula coloidal. Para estos volúmenes tan pequeños, las fluctuaciones son importantes, de hecho, son las responsables del movimiento browniano de las partículas coloidales. Una pelota de ping-pong, por el contrario necesita partículas de fluido mucho más grandes, para las cuales las fluctuaciones térmicas son despreciables. Por supuesto, podemos usar un número muy grande de pequeñas partículas fluidas para el tratamiento de la pelota de ping-pong en el seno de un fluido, pero en este caso las fluctuaciones térmicas (grandes) sobre cada partícula se promediarán por el gran número de partículas fluidas. Recordemos que las formulaciones originales de la Dinámica de Partículas Disipativas no tenían incorporada la posibilidad de desconectar las fluctuaciones térmicas según el tamaño de las partículas fluidas. Esto es debido al hecho de que esas formulaciones no incluían el *volumen ni la masa* de las partículas fluidas como variables dinámicas relevantes.

Hay varios puntos importantes que conciernen a la implementación práctica del algoritmo mesoscópico de Voronoi. Por una parte, las distribuciones de volúmenes de Voronoi son anchas y esto puede hacer que la resolución espacial sea diferente en distintas regiones del espacio. Uno puede tener mesopartículas fluidas grandes coexistiendo con pequeñas. Sin embargo, el tamaño de las partículas fluidas más voluminosas del sistema, comparado con la escala de longitud hidrodinámica a resolver, debe ser lo que determine la resolución apropiada para un problema de flujo dado. Ya que el número de partículas fluidas grandes está dado por la cantidad total de partículas fluidas, siempre es posible resolver un flujo con una exactitud prescrita.



El segundo punto importante concierne a la integración temporal. Hemos utilizado en estas simulaciones un esquema simple de Euler para integrar las ecuaciones estocásticas. Este método requiere pasos de tiempo muy pequeños para alcanzar el grado de conservación de energía deseado. De hecho, esto representa una línea de investigación abierta. Estamos considerando esquemas de orden mayor basados en la expansión de Trotter (Tuckerman *et al.*, 92) que, mantengan el mismo nivel de conservación energética, pero que permitan pasos de tiempo de, al menos, dos órdenes de magnitud mayores. (En preparación, de Fabritiis, Serrano, Español y Coveney (2002b)).

Sin embargo, el tamaño del paso de tiempo no está dictado únicamente por la escala temporal hidrodinámica del problema, sino por los problemas de estabilidad en el proceso de recombinación de la teselación lagrangiana en sí misma. En las ecuaciones de movimiento estos problemas de estabilidad se pueden achacar a la presencia del vector  $\mathbf{c}_{ij}$  (obsérvese que los términos con  $\mathbf{c}_{ij}$  son todos proporcionales a  $R_{ij}^{-1}$ ). Geométricamente, todos los términos que involucren dicho vector provienen del cambio en el volumen de una celda de Voronoi debido al giro rápido de la cara que comparten dos celdas vecinas y que sucede cuando dos centros de celdas se acercan demasiado. Es lo que nosotros llamamos *twisting* en inglés. En dicha situación, un ligero movimiento de los centros causa una variación enorme en los volúmenes de las celdas, lo cual causa una diferencia enorme de presión que da lugar a inestabilidades numéricas.

Una posible manera de eliminar este problema es que el centro de la celda permaneciera siempre cerca del verdadero centro de masa de la celda. Podemos conseguir este propósito, por ejemplo, si después de cada paso de tiempo aplicamos una dinámica ficticia sobre los centros de Voronoi, de tal manera que la teselación de Voronoi resultante sea permanentemente centroide (Du *et al.*, 1999), o sea, que el centro de la celda coincida instantáneamente con el centro de masas. Este método es básicamente una reteselación sobre una malla centroide. Esperamos que la computación adicional que conlleva esta reteselación se compense con la accesibilidad de tiempos totales de simulación más largos debido a que se podrían utilizar pasos de tiempo mucho mayores.



## **Conclusiones y líneas abiertas**



# Conclusiones y líneas abiertas

El objetivo inicial de esta tesis doctoral era profundizar en la comprensión del modelo mesoscópico de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) desde un punto de vista físico. En el camino, hemos analizado la relación de esta técnica de simulación con la Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH). Hemos culminado el trabajo con la formulación de un nuevo modelo de mesopartículas fluidas basándonos en la tesselación de Voronoi. Dicho modelo, que es termodinámicamente consistente, resuelve los problemas inherentes a la DPD y SPH, y es capaz de describir el comportamiento de un fluido newtoniano con fluctuaciones térmicas.

Los principales resultados de esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

- **Parte I: DPD: descripción de un fluido en grano grueso**

1. En el modelo de la DPD en ausencia de fuerzas conservativas hemos identificado dos regímenes dinámicos, el de campo medio y el de comportamiento colectivo. La transición entre ambos está esencialmente gobernada por los parámetros del modelo. En concreto, por la fricción adimensional  $\Omega$ , teniendo efectos importantes sobre ella el solapamiento  $s$  y la longitud adimensional del recipiente  $\mu$  en que encontramos al fluido.

El comportamiento de campo medio aparece para valores pequeños de la fricción  $\Omega$  o para solapamientos  $s$  grandes. Cuando la fricción adimensional  $\Omega$  es alta, la autocorrelación de la velocidad de las partículas DPD no decae exponencialmente porque está dominada por la dinámica colectiva que está bien descrita por la hidrodinámica. El hecho de que la hidrodinámica gobierne la velocidad de las partículas implica la aparición de las famosas *long-time tails* (colas de tiempos grandes) en la función de la autocorrelación de la velocidad de las partículas.

La región de parámetros colectiva del modelo, en principio, es la más adecuada para las simulaciones de los fluidos complejos.

2. La necesidad de entender los orígenes de las fuerzas conservativas en el modelo DPD nos ha llevado a realizar un *coarse graining* de un fluido simple, representado atómicamente con Dinámica Molecular, en términos de grupos pequeños de átomos llamados cúmulos.

Estos cúmulos suponen un primer paso, muy simplista, hacia el concepto de partícula fluida o mesopartícula. Inferimos por los resultados de simulación las fuerzas repulsivas conservativas entre dichos cúmulos. El potencial de fuerza medio no coincide en general con el potencial real que actúa entre las mesopartículas. En el caso de los cúmulos mesoscópicos esperamos que el potencial que hemos inferido capture al menos *parte* de la dinámica del sistema aunque no con todo el detalle. Sabemos que cualquier procedimiento de *coarse-graining* (al describir el sistema reduciendo el número de grados de libertad, y por tanto la complejidad y el detalle), conlleva la aparición de disipación y ruido térmico en las ecuaciones de descripción del nivel *menos detallado*. Es decir, que estos efectos debieran ser incluidos como fuerzas de interacción entre los cúmulos de átomos, además de la interacción conservativa debidas al potencial suave inferido de nuestras simulaciones. Hemos extraído ideas intuitivas y extremadamente sencillas sobre las fuerzas conservativas en la DPD. También hemos obtenido algunas ideas sobre la vecindad de un grupo de moléculas a la hora de ejercer fuerzas en escalas mayores, que nos han llevado a pensar en la teselación de Voronoi como una forma matemáticamente elegante de describir un fluido lagrangianamente con mesopartículas.

- **Parte II: GENERIC: DPD, SPH y Voronoi**

1. Hemos analizado la SPH bajo el formalismo GENERIC garantizando la compatibilidad del modelo con la Primera y Segunda ley de la Termodinámica. Vemos que las fuerzas de presión están relacionadas con la dependencia de la energía total del sistema con respecto al *volumen* asociado a cada partícula. Descubrimos en el volumen (porción de espacio real físico) una variable extensiva asociada a cada partícula SPH, relevante a la hora de otorgarle un sentido completo como sistema termodinámico. En realidad, la SPH discretiza en partículas las ecuaciones hidrodinámicas del continuo, y se puede entender como una hidrodinámica mesoscópica discreta. Con GENERIC hemos incorporado en el modelo SPH las fluctuaciones térmicas de manera muy sencilla. Sin embargo, siguen existiendo dificultades inherentes al método de la SPH: a pesar de que en el estado de equilibrio mecánico las presiones son iguales, siguen existiendo fuerzas remanentes sobre las partículas, lo que es físicamente inaceptable. Por otro lado, las partículas fluidas SPH tienen asociado un volumen cuya suma no coincide con el volumen total del contenedor en el que están situadas. Esto puede afectar al estado termodinámico de equilibrio del sistema y a la propia evolución dinámica de relajación del sistema a dicho estado. En principio, ambos efectos se pueden reducir si aumentamos el número de vecinos por partícula, al coste de incrementar el tiempo de computación. Hemos mostrado que una variación pequeña en la parte irreversible del modelo SPH conduce a una nueva versión del modelo DPD, que se diferencia

del modelo inicial DPD en que además de incluir una variable de energía interna, también el volumen de las partículas es una variable relevante. Como consecuencia de este análisis y comparación, demostramos que las fuerzas conservativas del modelo DPD deben representar verdaderas fuerzas de presión. De esta manera, se abre la posibilidad de controlar la ecuación de estado de partida para el modelo DPD.

2. Con el fin de disponer de una técnica que resuelva los problemas de la DPD y la SPH, hemos formulado un modelo mesoscópico de partículas fluidas de Voronoi. La línea conductora ha sido la discretización lagrangiana de la hidrodinámica del continuo en volúmenes finitos de Voronoi. Hemos demostrado que las ecuaciones discretas “casi” satisfacen la estructura GENERIC. Para restablecer en dicho modelo esa estructura añadimos un término en la parte reversible de la dinámica. Así, las ecuaciones conservan la masa, el momento y la energía, y la entropía, en ausencia de fluctuaciones, es una función estrictamente creciente en el tiempo. Las fluctuaciones térmicas están consistentemente incorporadas, lo cual implica que el funcional de la entropía es estrictamente creciente en el tiempo y que la función de distribución de Einstein es la solución de equilibrio.

Las formulaciones originales de la DPD no permitían eliminar las fluctuaciones térmicas en función del tamaño de las partículas fluidas. Esto es debido al hecho de que las formulaciones iniciales no incluían el *volumen o la masa* de las partículas como variables dinámicas relevantes.

- **Parte III: Resultados deterministas y estocásticos del modelo de mesopartículas fluidas de Voronoi**

1. Hemos implementado el modelo de Voronoi en dos dimensiones para el caso de un gas ideal. La parte determinista del modelo ha superado satisfactoriamente todas las pruebas a las que lo hemos sometido: estudio de la evolución hacia el equilibrio de pequeñas perturbaciones en el campo de velocidad inicial (onda transversal y onda de cizalla), decaimiento de inhomogeneidades de temperatura, y expansión irreversible del gas.
2. Partiendo de la distribución teórica de Einstein para el equilibrio del sistema de partículas fluidas de Voronoi (definida para el conjunto de todas las variables presentes en el sistema), hemos calculado analíticamente las funciones de distribución marginales correspondientes a una mesopartícula. En la práctica, éstas son las únicas distribuciones calculables en una simulación. Hemos obtenido un excelente acuerdo entre los resultados teóricos y las simulaciones, lo que concede enorme confianza a nuestro modelo.

En resumen, hemos culminado el camino iniciado con el estudio y fundamentación de la DPD y la SPH, modelos (de partículas blandas) mesoscópicos en el sentido

amplio, formulando un modelo lagrangiano de partículas fluidas de Voronoi, consistente con la Termodinámica, con fluctuaciones térmicas incorporadas, y en el que se entienden y controlan todos los parámetros del modelo (viscosidades, ecuaciones de estado, etc.).

Las líneas abiertas o perspectivas del trabajo son:

- Además de las ventajas formales y estéticas del modelo de partículas de Voronoi, hay que tener en cuenta que en dos dimensiones el número medio de vecinos en el modelo de Voronoi es 6, mientras que en SPH el número típico de vecinos dentro del rango de la función peso está entre 30-60. Esta diferencia de un orden de magnitud es muy importante y desde luego justifica la complejidad del algoritmo de teselación. Vale la pena desarrollar algoritmos de reteselación optimizados por la enorme reducción computacional que supone la interacción muy local.

Sería también interesante realizar una comparación rigurosa todos estos modelos (DPD, SPH, Voronoi) en lo que se refiere a la eficiencia del código y la precisión de los resultados.

- Para que las simulaciones de fluidos complejos sean computacionalmente efectivas, es necesario desarrollar métodos estocásticos de integración que utilicen pasos temporales tan grandes como sean posibles, pero que preserven la conservación de la energía y los otros invariantes. Los modelos de partículas fluidas consisten generalmente en un sistema de muchas ecuaciones con variables acopladas. La complejidad del sistema de ecuaciones estocástico es tan grande que prácticamente los métodos estándar estocásticos de convergencia débil de órdenes superiores son muy difíciles de aplicar. Es importante mencionar que en el campo de las técnicas de simulación de fluidos mesoscópicos, incluso se están utilizando esquemas (implícitos y autoconsistentes) basados en integradores deterministas. Con estos esquemas de integración no se garantiza la convergencia de la solución estocástica ni que se preserven las constantes del modelo. Precisamente, está surgiendo un gran interés en desarrollar integradores estocásticos que preserven las constantes del problema, véase por ejemplo, el trabajo de White, Ciccotti y Hansen (2001). Pensamos que hay que trabajar en esta línea, en concreto, estamos pensando en la generalización de la fórmula de Trotter (válida para los operadores de evolución temporal deterministas) al caso estocástico. Necesitamos entender, en primer lugar, el paso de la formulación del nivel determinista (en términos de los operadores de Fokker-Plank) al algoritmo estocástico al nivel de las variables estocásticas. Dada la complejidad matemática, es necesario un estudio detallado de modelos mucho más simplificados que los modelos de partículas fluidas, donde se disponga tan sólo de un sistema de pocas ecuaciones acopladas.
- En este trabajo nos hemos limitado al estudio de los modelos sometidos a condiciones de contorno periódicas. Aunque las condiciones de contorno en paredes sólidas



---

son conceptualmente sencillas, es necesario estudiar detalladamente y validar su implementación por medio de simulaciones.

- Otra extensión natural de este trabajo es explotar las posibilidades (inherentes al modelo lagrangiano de Voronoi para un fluido compresible) de representar condiciones de contorno de geometrías variables como las que aparecen en el caso de algunos fluidos complejos. Por ejemplo, esta técnica lagrangiana permite adaptar la malla de forma natural a las regiones intersticiales (entre los objetos suspendidos) en las suspensiones poliméricas y coloidales.
- Aunque presentamos exclusivamente estudios sobre las fluctuaciones de equilibrio que experimenta el modelo de mesopartículas de Voronoi en un instante de tiempo dado, con nuestro método podemos estudiar también las correlaciones hidrodinámicas temporales de las fluctuaciones de equilibrio y de no equilibrio.
- Otro problema en el que se puede aplicar el modelo de Voronoi es el estudio de las fluctuaciones térmicas en el umbral de inestabilidades hidrodinámicas del tipo convectivo, para las cuales existen resultados experimentales (Quentin y Rehberg, 1995).
- La consistencia termodinámica de los modelos permite, entre otras cosas, introducir ecuaciones de estado mucho más generales que la ecuación del gas ideal utilizada en esta tesis. En particular, es posible modelar un fluido de van der Waals capaz de experimentar una transición de fase líquido-vapor. En este sistema se pueden analizar los efectos de la tensión superficial y del ruido térmico incluidos en el modelo. También se puede estudiar el crecimiento de estructuras o patrones que se desarrollan temporalmente como es el caso de gotas, burbujas o lamelas en situaciones no isothermas.
- Una de las ventajas de haber formulado este modelo de partículas fluidas en el marco GENERIC es que es relativamente sencillo extenderlo a modelos con variables internas adicionales capaces de describir la posible microestructura en el fluido. Estas variables adicionales estarán acopladas a las variables convencionales hidrodinámicas de las partículas fluidas. Estamos pensando, por ejemplo, en un tensor de conformación definido en cada partícula fluida que describa las orientaciones moleculares poliméricas, o en una variable de concentración de especies definida en la mesopartícula para describir mezclas químicamente reactivas.



# Apéndices



## Apéndice A

# Variables en GENERIC: Dependientes vs. independientes

¿Qué sucede si en la descripción del estado del sistema hemos elegido, quizás sin saberlo, variables que no son independientes entre ellas? Damos en este apéndice una respuesta a esta pregunta.<sup>1</sup>

Hemos dicho que el estado del sistema se describe por un conjunto de variables *independientes* denotadas por  $x$ . En este apéndice consideramos por cuestiones de simplicidad, que la dinámica es exclusivamente reversible. El estudio de este apéndice se puede generalizar de manera automática al caso de  $M(x) \neq 0$ .

Suponiendo que los bloques generadores de GENERIC tienen la estructura

$$\begin{aligned} E(x) &= \bar{E}(x, y(x)) \\ S(x) &= \bar{S}(x, y(x)) \\ L(x) &= \bar{L}(x, y(x)) \end{aligned} \tag{A.1}$$

siendo  $y(x)$  una función del estado  $x$  (o un vector). Aplicando la regla de la cadena vemos que

$$\nabla E(x) = \nabla_x \bar{E}(x, y(x)) + J^T(x) \nabla_y \bar{E}(x, y(x)) \tag{A.2}$$

y de manera similar para  $S(x)$  y  $L(x)$ . La matriz  $J(x)$  se define como  $J(x) = \partial y / \partial x$ .

La parte reversible de la dinámica de GENERIC es

$$\dot{x} = L(x) \nabla E(x) = \bar{L}(x, y(x)) \nabla_x \bar{E}(x, y(x)) + \bar{L}(x, y(x)) J^T(x) \nabla_y \bar{E}(x, y(x)). \tag{A.3}$$

<sup>1</sup>La motivación de este análisis surgió del considerar como variables independientes el volumen de la posición en el artículo Español *et al.* (1999). No obstante, posteriormente observamos la redundancia de una de las variables.

Podemos considerar la derivada temporal de las funciones  $y(x(t))$  y obtener a través de la regla de la cadena

$$\dot{y}(x) = J(x)\dot{x}. \quad (\text{A.4})$$

Usando ahora la Ec.(A.3) dentro de (A.4), podemos agrupar ambas ecuaciones en la forma

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{L} & \bar{L}J^T \\ J\bar{L} & J\bar{L}J^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_x \bar{E} \\ \nabla_y \bar{E} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

o, con la notación obvia  $z = (x, y(x))$ ,

$$\dot{z} = \mathcal{L}(z)\nabla_z E(z). \quad (\text{A.6})$$

Una sutileza asombrosa es que la matriz  $\mathcal{L}(z)$  tiene todas las propiedades requeridas para ser una matriz reversible en GENERIC. O sea,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^T(z) &= -\mathcal{L}(z) \\ \mathcal{L}(z)\nabla_z S(z) &= 0 \\ \nabla_z[\mathcal{L}(z)\nabla_z E(z)] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

y se pueden comprobar fácilmente gracias a las propiedades de  $L(x)$ .

Ahora, imaginemos que comenzamos la descripción del estado del sistema con el vector  $z = (x, y)$  y que la matriz  $L(z)$  tiene la estructura

$$\begin{pmatrix} \bar{L}(x, y) & \bar{L}(x, y)J^T(x) \\ J(x)\bar{L}(x, y) & J(x)\bar{L}(x, y)J^T(x) \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

con  $J(x) = \partial h/\partial x$  para algún conjunto de funciones  $h(x)$ . Por lo tanto, tenemos  $\frac{d}{dt}y = \frac{\partial h}{\partial x}(x)\dot{x} = \frac{d}{dt}h(x)$  y, entonces,  $y = h(x)$ . Así, si en un modelo la matriz  $L(z)$  resulta que tiene la estructura dada en (A.8), entonces, necesariamente las variables  $y$  son dependientes de las variables  $x$ .

## Apéndice B

# Dos modelos mesoscópicos de Voronoi: MODELO 1 vs. MODELO 2

Los modelos mesoscópicos de partículas fluidas de las referencias (Serrano y Español, 2001)-(MODELO 1) y (Flekkøy y Coveney, 1999; Flekkøy *et al.*, 2000a; de Fabritiis *et al.*, 2002a)-(MODELO 2) se pueden entender como versiones discretas de las ecuaciones de la hidrodinámica fluctuante del continuo en términos de partículas fluidas que se mueven siguiendo el flujo. Sin embargo, las ecuaciones de movimiento de las variables mesoscópicas se han obtenido por dos caminos diferentes:

- en el MODELO 1, a través de una discretización de volúmenes finitos de las ecuaciones de Navier-Stokes en representación entrópica, siendo la energía interna una variable dependiente.

- en el MODELO 2, a través de consideraciones moleculares incluyendo una aproximación de diferencias finitas para los gradientes de velocidad. Está escrito en representación energética, es decir, la entropía  $S_i = S(m_i, \mathcal{E}_i, \mathcal{V}_i)$  debe ser entendida como una variable dependiente.

En esta sección presentamos la conexión y diferencias entre estos dos modelos, analizando por separado las partes reversibles e irreversibles de las ecuaciones de movimiento en la sección B.1. Posteriormente, mostraremos que la parte irreversible de la dinámica del MODELO 2 también se puede poner en forma GENERIC (sección B.2), utilizando la notación de la referencia (Serrano y Español, 2001) para la parte determinista y estocástica.

## B.1 Comparación de los dos modelos

### B.1.1 Comparando la parte reversible

Las ecuaciones de evolución para un fluido no viscoso son completamente reversibles. En primer lugar recordemos la forma de las ecuaciones en este caso para el MODELO 1. Seleccionando la posición, masa, momento y entropía  $\mathbf{R}_i, m_i, \mathbf{P}_i, S_i$ , (para  $i = 1, \dots, M$ ), como variables de estado independientes, la parte reversible de la dinámica del modelo discreto para un fluido no viscoso se escribe

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{v}_i, \\
 \dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{P_j - P_i}{2} + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \\
 &\quad + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \left( (P_i - P_j) - \frac{\rho_i + \rho_j}{2} (\mu_i - \mu_j) - \frac{s_i + s_j}{2} (T_i - T_j) \right), \\
 \dot{m}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}, \\
 \dot{S}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{s_i + s_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}. \tag{B.1}
 \end{aligned}$$

Aquí,  $\mathbf{v}_i = \mathbf{P}_i/m_i$  es la velocidad ( $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ ),  $\rho_i = m_i/\mathcal{V}_i$  es la densidad de masa, y  $s_i = S_i/\mathcal{V}_i$  la densidad de entropía. La presión  $P_i$  y la temperatura  $T_i$  quedan determinada por las ecuaciones de estado de equilibrio en función de las variables intensivas  $\rho_i, s_i$ .

Recordemos algunas cantidades geométricas que surgen naturalmente de la construcción de Voronoi:  $A_{ij}$  es el área (longitud en  $2d$ ) de la cara entre dos celdas  $i, j$ ,  $\mathbf{e}_{ij} = (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)/R_{ij}$  siendo  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  el vector unitario normal a la cara  $i, j$  y, finalmente,  $\mathbf{c}_{ij}$  es un vector paralelo a la cara  $i, j$  señalando desde  $(\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j)/2$  al centro de la cara  $C_{ij}$ .

Resaltemos que el último término de la ecuación del momento en las Ecs.(B.1)

$$\sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \left[ (P_i - P_j) - \frac{\rho_i + \rho_j}{2} (\mu_i - \mu_j) - \frac{s_i + s_j}{2} (T_i - T_j) \right], \tag{B.2}$$

(que recuerda a la relación de Gibbs-Duhem) ha sido obtenido de la formulación termodinámicamente consistente del modelo. Es bastante fácil demostrar que la masa total  $\sum_i m_i$ , el momento total  $\sum_i \mathbf{P}_i$ , y la energía total  $\sum_i (\mathbf{P}^2/2m_i + \mathcal{E}(m_i, S_i, \mathcal{V}_i))$  son magnitudes conservadas *exactamente* y que la entropía total  $\sum_i S_i$  no cambia en el tiempo debido al movimiento reversible. También se puede demostrar que las ecuaciones arriba descritas se pueden entender como una discretización en volúmenes finitos de las ecuaciones de Euler, para un fluido no viscoso (Serrano y Español, 2001).

Por el contrario, el MODELO 2 está escrito en representación energética en vez de entrópica. Es decir, la entropía  $S_i = S(m_i, \mathcal{E}_i, \mathcal{V}_i)$  debe ser entendida como una variable



dependiente. Pero ambas representaciones deberían ser equivalentes. Las ecuaciones de evolución (de Fabritiis *et al.*, 2002a) para este modelo (con la notación elegida por el MODELO 1) son:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{R}}_i &= \mathbf{v}_i, \\
\dot{\mathbf{P}}_i &= \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \frac{P_j - P_i}{2} + \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \frac{\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \\
\dot{m}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}, \\
\dot{\mathcal{E}}_i &= \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{2} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} - \sum_j A_{ij} \frac{p_i + p_j}{2} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}. \tag{B.3}
\end{aligned}$$

<sup>1</sup>La parte reversible de la dinámica de las ecuaciones para la evolución de la posición y masa son idénticas a las de de (B.1). Sin embargo, la ecuación para la evolución del momento difiere sólo en la ausencia del término Gibbs-Duhem (B.2).

Se puede comprobar que si calculamos la derivada temporal de la entropía total *con las ecuaciones originales reversibles del MODELO 2*, se obtiene una producción no nula de entropía que involucra una versión discreta de la relación de Gibbs-Duhem, análoga a la (B.2). Se espera que dicho término sea muy pequeño y que en situaciones prácticas sea completamente despreciable al comparar con la producción entrópica provocada por la parte irreversible de la dinámica. Sin embargo, lo físicamente razonable es proponer una evolución en la energía que respete la producción nula de entropía para la parte exclusivamente reversible. Una modificación satisfactoria del MODELO 2 para la ecuación de la energía interna sería

$$\begin{aligned}
\dot{\mathcal{E}}_i &= \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \mathcal{V}_i} \dot{\mathcal{V}}_i + \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial m_i} \dot{m}_i + \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial S_i} \dot{S}_i \\
&= P_i \sum_j \frac{1}{2} A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} - P_i \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \\
&\quad + \mu_i \sum_j \frac{\rho_i + \rho_j}{2} \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} + T_i \sum_j \frac{s_i + s_j}{2} \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \mathbf{c}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}, \tag{B.4}
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la definición usual termodinámica para los parámetros intensivos  $P_i$ ,  $T_i$  y  $\mu_i$  y la forma particular del volumen en términos de la posición de las celdas de Voronoi descrita en el capítulo 5.

Es posible mostrar, siguiendo los pasos marcados en el capítulo 5 que la Ec.(B.4) se puede entender como una discretización en volúmenes finitos de la ecuación del continuo para el campo de densidad de energía

$$\partial_t \epsilon = -\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{v}) - P \nabla \cdot \mathbf{v}. \tag{B.5}$$

válida hasta primer orden en gradientes espaciales.

<sup>1</sup>Entiéndase  $\epsilon_i = \mathcal{E}_i / \mathcal{V}_i$  la densidad de energía interna de esa partícula.

### B.1.2 Comparando la parte irreversible

La parte disipativa en las ecuaciones de Navier-Stokes involucran las divergencias del tensor de tensiones y el flujo de calor. Si suponemos para dichas magnitudes como válidas las ecuaciones constitutivas de Newton y la ley de Fourier, respectivamente, dichas magnitudes se expresan de la forma

$$\begin{aligned}\mathbf{\Pi} &= \eta (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T), \\ \mathbf{J}^q &= \kappa \nabla T,\end{aligned}\tag{B.6}$$

siendo  $\eta$  la viscosidad de cizalla (hemos considerado viscosidad de bulk nula por simplicidad) y  $\kappa$  la conductividad térmica.

La principal diferencia entre los dos MODELOS 1 Y 2 referente a la parte disipativa de las ecuaciones surge de la forma concreta elegida para discretizar el tensor de tensiones y del flujo de calor. La comparación se hace más explícita al calcular el valor de la divergencia del flujo  $\mathbf{J}$  en una celda dada.

Según el MODELO 1 la divergencia de un flujo se puede aproximar <sup>2</sup> hasta primer orden en derivadas espaciales por

$$[\nabla \cdot \mathbf{J}]_i = -\frac{1}{\mathcal{V}_i} \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot [\mathbf{J}]_{ij},\tag{B.7}$$

siendo  $[\mathbf{J}]_{ij}$  el promedio espacial del campo  $\mathbf{J}$  sobre la cara que comparten las celdas vecinas  $i, j$ .

El significado físico de (B.7) queda patente cuando pensamos en  $A_{ij} \mathbf{e}_{ij}$  como el vector normal de superficie de la cara  $i, j$ . El promedio  $[\mathbf{J}]_{ij}$  del flujo sobre la cara  $i, j$  en Ec.(B.7) se aproxima por la media aritmética  $[\mathbf{J}]_{ij} = ([\mathbf{J}]_i + [\mathbf{J}]_j)/2$  y después, el flujo  $[\mathbf{J}]_i$  sobre la celda  $i$  (de manera idéntica para la celda  $j$ ), que están dados en términos de las derivadas espaciales (B.6), se aproximan de nuevo con (B.7). La versión discreta del tensor de tensiones y del flujo de calor para el MODELO 1 se escriben como

$$\begin{aligned}\Pi_i^{\alpha\beta} &= \frac{\eta}{\mathcal{V}_i} \frac{1}{2} \sum_j A_{ij} [\mathbf{e}_{ij}^\alpha \mathbf{v}_j^\beta + \mathbf{e}_{ij}^\beta \mathbf{v}_j^\alpha] - \frac{1}{d} \delta^{\alpha\beta} \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j, \\ \mathbf{J}_i^q &= \frac{\kappa}{2\mathcal{V}_i} \sum_j A_{ij} \mathbf{e}_{ij} T_j.\end{aligned}\tag{B.8}$$

En el MODELO 2, el promedio del tensor de tensiones y del campo de flujo de calor sobre la cara  $i, j$  se aproximan por las expresiones <sup>3</sup>

$$\begin{aligned}[\mathbf{\Pi}]_{ij}^{\alpha\beta} &= \eta \frac{1}{R_{ij}} (\mathbf{v}_{ij}^\alpha \mathbf{e}_{ij}^\beta + \mathbf{e}_{ij}^\alpha \mathbf{v}_{ij}^\beta), \\ [\mathbf{J}^q]_{ij} &= \kappa \frac{1}{R_{ij}} (T_i - T_j).\end{aligned}\tag{B.9}$$

<sup>2</sup>Ver la subsección 5.3.2.

<sup>3</sup>Obsérvese la no aparición de los sumatorios respecto a la ecuación B.8.

La estructura diferente en ambos modelos para el tensor de tensiones y el flujo de calor discreto (definidos en las Ecs.(B.9) y (B.8)) conduce a términos disipativos diferentes en las ecuaciones de movimiento. Para el MODELO 2, las interacciones disipativas aparecen siempre en forma de interacción a pares entre celdas de Voronoi, muy en el espíritu del modelo original de la DPD (Hoogerbrugge y Koelman, 1992; Español, 1995; Español y Warren, 1995) (ver también la sección 4.4). En el MODELO 1, la interacción no es a pares sino que incluye información sobre todos los vecinos de una partícula dada.

Esto parece tener implicaciones importantes en las simulaciones numéricas. Por ejemplo, hemos mostrado en la sección 6.2 que la viscosidad cinemática medida en una simulación da muy buen acuerdo con la viscosidad de entrada que queremos simular cuando el tensor de tensiones se representa por la forma (B.8). Sin embargo, presenta un error de hasta un 10% respecto al valor input si tomamos la forma (B.9) (de Fabritiis *et al.*, 2002a). Ésto puede ser debido al hecho de que las Ecs.(B.9) son una aproximación demasiado cruda del tensor de tensiones pues parece que calculan exclusivamente el gradiente en la dirección que une a las partículas  $\mathbf{R}_{ij}$ . En la implementación discreta de la Ec.(B.8) se captura más información sobre dicho tensor (en otra dirección perpendicular), y por lo tanto, conduce a resultados numéricos más satisfactorios.

## B.2 Estructura GENERIC para la parte irreversible de la dinámica para el MODELO 2

Para extraer la parte irreversible de la dinámica del MODELO 2 y conseguir fluctuaciones térmicas termodinámicamente consistentes, una ruta sencilla es, *primeramente* postular los ruidos térmicos  $d\tilde{x}$  y *luego*, construir la matriz  $M(x)$  con el teorema de fluctuación-disipación,

$$M(x) = \frac{d\tilde{x}d\tilde{x}^T}{2k_B dt}. \quad (\text{B.10})$$

Recordamos que los ruidos se deben satisfacer las siguientes restricciones para garantizar la conservación de la energía  $E(x)$  y de cualquier otro posible invariante dinámico  $I(x)$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(x)}{\partial x} \cdot d\tilde{x} &= 0, \\ \frac{\partial I(x)}{\partial x} \cdot d\tilde{x} &= 0, \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

así como las condiciones habituales de degeneración de GENERIC

$$\begin{aligned} M(x) \cdot \frac{\partial E(x)}{\partial x} &= 0, \\ M(x) \cdot \frac{\partial I(x)}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

En este MODELO 2 se postulan los ruidos térmicos de la manera  $d\tilde{x} = \{0, d\tilde{\mathbf{P}}_i, d\tilde{\mathcal{E}}_i\}$ . Es importante darse cuenta que no consideramos ninguna fluctuación en la masa, en concordancia con la idea que la ecuación de masa no contiene ningún término irreversible. Las ecuaciones para el momento y la energía se completarán con los ruidos

$$\begin{aligned} d\tilde{\mathbf{P}}_i &= \sum_j B_{ij} d\bar{\mathbf{W}}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij}, \\ d\tilde{\mathcal{E}}_i &= -\frac{1}{2} \sum_j B_{ij} d\bar{\mathbf{W}}_{ij} : \mathbf{e}_{ij} \mathbf{v}_{ij} + \sum_j C_{ij} dV_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Aquí,  $i, j$  caracterizan a las celdas de Voronoi,  $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/|\mathbf{R}_{ij}|$  es el vector unitario en la línea que une los centros de celda, y  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  es la velocidad relativa entre dichas celdas  $i, j$ . El doble punto hay que entenderlo como una contracción doble. Para cada par de partículas de celdas vecinas  $i, j$  hemos incluido una matriz de incrementos independientes del proceso de Wiener  $d\mathbf{W}_{ij}$ . Su parte simétrica de traza nula designada con la notación  $d\bar{\mathbf{W}}_{ij}$  se escribe como

$$d\bar{\mathbf{W}}_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [d\mathbf{W}_{ij}^{\alpha\beta} + d\mathbf{W}_{ij}^{\beta\alpha}]. \quad (\text{B.14})$$

Por convenio, el superíndice refleja el carácter tensorial (las componentes), mientras que el subíndice etiqueta a las diferentes celdas.

En la Ec.(B.13) se ha usado también un incremento independiente del proceso de Wiener para cada par de celdas vecinas,  $dV_{ij}$ . Finalmente, las funciones  $B_{ij}, C_{ij}$  podrían depender del estado del sistema a través de la masa y de la energía interna de las partículas. Imponemos las siguientes propiedades de simetría

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{ij} &= d\mathbf{W}_{ji}, \\ dV_{ij} &= -dV_{ji}, \\ B_{ij} &= B_{ji}, \\ C_{ij} &= C_{ji}. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

A su vez, los incrementos independientes del proceso de Wiener cumplen las reglas mnemotécnicas de Itô

$$\begin{aligned} d\mathbf{W}_{ii'}^{\alpha\alpha'} d\mathbf{W}_{jj'}^{\beta\beta'} &= [\delta_{ij}\delta_{i'j'} + \delta_{ij'}\delta_{i'j}]\delta^{\alpha\beta}\delta^{\alpha'\beta'} dt, \\ dV_{ii'} dV_{jj'} &= [\delta_{ij}\delta_{i'j'} - \delta_{ij'}\delta_{i'j}] dt, \\ d\mathbf{W}_{ii'}^{\alpha\alpha'} dV_{jj'} &= 0, \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

para que respeten las simetrías (B.15) bajo el intercambio de partículas. Las propiedades (B.16) implican la propiedad estocástica para el ruido de la Ec.(B.14)

$$d\mathbf{W}_{ii'}^{\alpha\alpha'} d\mathbf{W}_{jj'}^{\beta\beta'} = \frac{1}{2} [\delta_{ij}\delta_{i'j'} + \delta_{ij'}\delta_{i'j}] [\delta^{\alpha\beta}\delta^{\alpha'\beta'} + \delta^{\alpha\beta'}\delta^{\alpha'\beta}] dt. \quad (\text{B.17})$$

Los invariantes dinámicos para este modelo son el momento lineal total y la energía total (no hemos impuesto conservación del momento angular). Estas cantidades globales son

$$\begin{aligned} E(x) &= \sum_i \left( \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + \mathcal{E}_i \right) \\ \mathbf{P}(x) &= \sum_i \mathbf{P}_i \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

y sus derivadas con respecto a las variables que definen el estado  $x = \{..m_i, \mathbf{P}_i, \mathcal{E}_i..\}$  son

$$\frac{\partial E}{\partial x} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{\mathbf{v}_j^2}{2} \\ \mathbf{v}_j \\ 1 \end{pmatrix} \quad \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{1} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.19})$$

donde  $\mathbf{v}_i = \mathbf{P}_i/m_i$  es la velocidad de la celda  $i$ . Es un ejercicio trivial demostrar que las ecuaciones (B.11) se satisface estrictamente, debido a las simetrías (B.15) y que ahora las podemos escribir como

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{v}_i \cdot d\tilde{\mathbf{P}}_i + d\tilde{\mathcal{E}}_i &= 0, \\ \sum_i d\tilde{\mathbf{P}}_i &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Es decir, los ruidos que hemos postulado conservan exactamente el momento y la energía.

### Ecuaciones deterministas

Las derivadas de la función de entropía son

$$\frac{\partial S}{\partial x} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{\mu_j}{T_j} \\ 0 \\ \frac{1}{T_j} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.21})$$

con las definiciones habituales para el potencial químico por unidad de masa  $\mu_i$  y la temperatura  $T_i$ . De acuerdo con la ecuación Ec.(B.10), la matriz  $M(x)$  será

$$M \rightarrow \mathbf{M}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0}^T & 0 \\ 0 & \frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i d\tilde{\mathbf{P}}_j^T}{2k_B dt} & \frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i d\tilde{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} \\ 0 & \frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathbf{P}}_j^T}{2k_B dt} & \frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.22})$$

Los elementos de dicha matriz se obtienen de las definiciones (B.13) y de la propiedad (B.17). El resultado es

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i^\alpha d\tilde{\mathbf{P}}_j^\beta}{dt} &= \delta_{ij} \left[ \sum_k \frac{B_{ik}^2}{2} (\delta^{\alpha\beta} + \mathbf{e}_{ik}^\alpha \mathbf{e}_{ik}^\beta) \right] - \frac{B_{ij}^2}{2} (\delta^{\alpha\beta} + \mathbf{e}_{ij}^\alpha \mathbf{e}_{ij}^\beta), \\
\frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i^\alpha d\tilde{\mathcal{E}}_j}{dt} &= -\delta_{ij} \left[ \sum_k \frac{B_{ik}^2}{2} \left( \frac{\mathbf{v}_{ik}^\alpha}{2} + \mathbf{e}_{ik} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ik}}{2} \mathbf{e}_{ik}^\alpha \right) \right] - \frac{B_{ij}^2}{2} \left( \frac{\mathbf{v}_{ij}^\alpha}{2} + \mathbf{e}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij}^\alpha \right), \\
\frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathbf{P}}_j^\alpha}{dt} &= -\delta_{ij} \left[ \sum_k \frac{B_{ik}^2}{2} \left( \frac{\mathbf{v}_{ik}^\alpha}{2} + \mathbf{e}_{ik} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ik}}{2} \mathbf{e}_{ik}^\alpha \right) \right] + \frac{B_{ij}^2}{2} \left( \frac{\mathbf{v}_{ij}^\alpha}{2} + \mathbf{e}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ij}}{2} \mathbf{e}_{ij}^\alpha \right), \\
\frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathcal{E}}_j}{dt} &= \delta_{ij} \left[ \sum_k \frac{B_{ik}^2}{2} \left( \left( \frac{\mathbf{v}_{ik}}{2} \right)^2 + \left( \mathbf{e}_{ik} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ik}}{2} \right)^2 \right) \right] + \frac{B_{ij}^2}{2} \left( \left( \frac{\mathbf{v}_{ij}}{2} \right)^2 + \left( \mathbf{e}_{ij} \cdot \frac{\mathbf{v}_{ij}}{2} \right)^2 \right) \\
&+ \delta_{ij} \sum_k C_{ik}^2 - C_{ij}. \tag{B.23}
\end{aligned}$$

Ahora estamos en disposición de escribir la parte irreversible determinista de la dinámica aplicando  $\dot{x}|_{\text{irr}} = M \cdot \frac{\partial S}{\partial x}$ ,

$$\left( \begin{array}{c} \dot{m}_i \\ \dot{\mathbf{P}}_i \\ \dot{\mathcal{E}}_i \end{array} \right) \Big|_{\text{irr}} = \sum_j \mathbf{M}_{ij} \left( \begin{array}{c} -\frac{\mu_j}{T_j} \\ \mathbf{0} \\ \frac{1}{T_j} \end{array} \right), \tag{B.24}$$

La multiplicación de la matriz conduce directamente a las ecuaciones

$$\begin{aligned}
\dot{m}_i|_{\text{irr}} &= 0, \\
\dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{irr}} &= -\sum_j a_{ij} (\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \mathbf{e}_{ij}), \\
\dot{\mathcal{E}}_i|_{\text{irr}} &= -\sum_j c_{ij} (T_i - T_j) + \frac{1}{2} \sum_j a_{ij} (\mathbf{v}_{ij}^2 + (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2), \tag{B.25}
\end{aligned}$$

con las definiciones pertinentes de

$$\begin{aligned}
a_{ij} &= \frac{B_{ij}^2}{8k_B} \left( \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right), \\
c_{ij} &= \frac{C_{ij}^2}{2k_B T_i T_j}. \tag{B.26}
\end{aligned}$$

Si suponemos

$$a_{ij} = \eta \frac{A_{ij}}{R_{ij}},$$

$$c_{ij} = \lambda \frac{A_{ij}}{R_{ij}}, \quad (\text{B.27})$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de bulk,  $\lambda$  la conductividad térmica, y  $A_{ij}$  el área de la cara  $i, j$ , las ecuaciones deterministas irreversibles (B.25) quedan

$$\begin{aligned} \dot{m}_i|_{\text{irr}} &= 0, \\ \dot{\mathbf{P}}_i|_{\text{irr}} &= -\eta \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} (\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij}), \\ \dot{\mathcal{E}}_i|_{\text{irr}} &= -\sum_j \lambda \frac{A_{ij}}{R_{ij}} (T_i - T_j) + \frac{\eta}{2} \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} ((\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 + \mathbf{v}_{ij}^2). \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Estas ecuaciones son *idénticas* a la parte irreversible del MODELO 2 excepto por la presencia de un término extra en el MODELO 2 que describe la advección de la energía cinética entre celdas. Este término es muy pequeño ya que es de tercer orden en  $\mathbf{v}_{ij}$  comparado con los términos de segundo orden en el resto de la ecuación energética. En el límite continuo para el que  $\mathbf{v}_{ij}$  se sustituye por gradientes de velocidad, esos términos de mayor orden se desprecian. Nótese que la segunda ecuación en (B.27) está básicamente imponiendo que la viscosidad de bulk sea  $\zeta = 2\eta/d$ , precisamente la hipótesis del MODELO 2<sup>4</sup>. Por supuesto, esta restricción se puede evitar en caso necesario.

De las Ecs.(B.26) y (B.27), extraemos que las expresiones para las funciones  $B_{ij}, C_{ij}$  en el MODELO 2 son

$$\begin{aligned} B_{ij} &= \left( 8k_B \eta \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \right)^{1/2}, \\ C_{ij} &= \left( 2k_B \lambda T_i T_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

### Ecuaciones estocásticas

Para escribir adecuadamente las ecuaciones estocásticas  $dx|_{\text{irr}} = M \cdot \frac{\partial S}{\partial x} + k_B \frac{\partial M}{\partial x} + d\tilde{x}$ , debemos calcular el término  $k_B \frac{\partial M}{\partial x}$ . Una manera de entender el origen de este término proviene básicamente de la interpretación estocástica elegida, en nuestro caso, la de Itô.

Las derivadas de la matriz  $M(x)$  son

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \mathbf{M}_{ij} = \sum_j \begin{pmatrix} 0 \\ \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} \frac{d\bar{\mathbf{P}}_i d\bar{\mathbf{P}}_j}{2k_B dt} + \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_j} \frac{d\bar{\mathbf{P}}_i d\bar{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} \\ \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} \frac{d\bar{\mathcal{E}}_i d\bar{\mathbf{P}}_j}{2k_B dt} + \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_j} \frac{d\bar{\mathcal{E}}_i d\bar{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.30})$$

<sup>4</sup>Entiéndase por  $d$  la dimensión espacial.

Haciendo uso de los resultados (B.23) es fácil calcular las derivadas

$$\begin{aligned}
k_B \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} \frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i d\tilde{\mathbf{P}}_j}{2k_B dt} &= 0, \\
k_B \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_j} \frac{d\tilde{\mathbf{P}}_i d\tilde{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} &= -\eta \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} d_{ij} (\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ij}), \\
k_B \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} \frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathbf{P}}_j}{2k_B dt} &= (d+1)k_B \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \left( \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} \right) \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right), \\
k_B \sum_j \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_j} \frac{d\tilde{\mathcal{E}}_i d\tilde{\mathcal{E}}_j}{2k_B dt} &= \frac{\eta}{2} \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} d_{ij} ((\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 + \mathbf{v}_{ij}^2) + \lambda \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \left[ \frac{k_B T_j}{C_{vj}} - \frac{k_B T_i}{C_{vi}} \right],
\end{aligned} \tag{B.31}$$

donde hemos definido la magnitud

$$d_{ij} = \frac{1}{(T_i + T_j)^2} \left[ \frac{T_j^2 k_B}{C_{vi}} + \frac{T_i^2 k_B}{C_{vj}} \right] \tag{B.32}$$

que es una cantidad adimensional que involucra la capacidad calorífica a volumen constante de la mesopartícula  $i$ ,  $C_{vi}$ . Para el caso de una mesopartícula  $k_B/C_{vi}$  será una cantidad pequeña.

Por último, las ecuaciones diferenciales estocásticas GENERIC de la parte irreversible del MODELO 2 son

$$\begin{aligned}
dm_i|_{\text{irr}} &= 0, \\
d\mathbf{P}_i|_{\text{irr}} &= -\eta \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} (1 + d_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} + \mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \mathbf{e}_{ij}) dt + d\tilde{\mathbf{P}}_i, \\
d\mathcal{E}_i|_{\text{irr}} &= -\sum_j \lambda \frac{A_{ij}}{R_{ij}} (T_i - T_j) dt + \frac{\eta}{2} \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} (1 + d_{ij}) ((\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 + \mathbf{v}_{ij}^2) dt \\
&\quad - \lambda \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \left( \frac{k_B T_i}{C_{vj}} - \frac{k_B T_j}{C_{vi}} \right) dt \\
&\quad - (d+1)\eta k_B \sum_j \frac{A_{ij}}{R_{ij}} \frac{T_i T_j}{T_i + T_j} \left[ \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right] dt + d\tilde{\mathcal{E}}_i.
\end{aligned} \tag{B.33}$$

Estas ecuaciones “casi” coinciden con las descritas en la referencia (Flekkøy *et al.*, 2000a) exceptuando términos de orden  $k_B/C_{vi}$  (que típicamente va como el inverso del número de átomos en la celda  $i$ ).



# Referencias Básicas

Las publicaciones donde quedan reflejadas la mayor parte de los resultados presentados en esta tesis doctoral son:

- (CAPÍTULO 3) Coarse graining of a fluid and its relation to Dissipative Particle Dynamics and Smoothed Particle Dynamics, P. Español, M. Serrano, I. Zúñiga, Int. J. Mod. Phys. C, 8, 899 (1996).
- Mesoscopic descriptions of fluids, P. Español, M. Serrano, I. Zúñiga, Lecture Notes in Physics 493, Springer-Verlag (1996).
- (CAPÍTULO 2) Dynamical regimes in Dissipative Particle Dynamics, P. Español and M. Serrano, Phys. Rev. E, 59 , 6340 (1999).
- Collective effects in dissipative particle dynamics, P. Español and M. Serrano. Proceedings of the Granada Conference on Computational Physics, Elsevier (1999).
- (CAPÍTULO 4) Thermodynamically Admissible Form for Discrete Hydrodynamics, Pep Español, Mar Serrano, H.C. Öttinger. Physical Review Letters, 89, 4542, (1999).
- (CAPÍTULOS 5 y 6) A thermodynamically consistent mesoscopic Voronoi fluid particle model, Mar Serrano, Pep Español, Phys. Rev. E **64**, 046115 (2001).
- (CAPÍTULO 7) Mesoscopic dynamics of Voronoi fluid particles, Mar Serrano, G. de Fabritiis, Pep Español, E.G. Flekkøy and P.V. Coveney. J. Phys. A: Math. Gen. **35** 1605-1625 (2002).



# Bibliografía

- Aharonov, E. y Rothman, D.H. (1993). Non-Newtonian flow (through porous media): a Lattice Boltzmann method. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 679–682.
- Alder, B.J. y Wainwright, T. (1957). Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208–1209.
- Appert, C. y Zaleski, S. (1990). Lattice Gas with a liquid-gas transition. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1.
- Bedeaux, D. y Mazur, P. (1974). Brownian Motion and Fluctuating Hydrodynamics. *Physica*, **76**, 247–258.
- Behrendt, F. y Warnatz, J., eds. (1997). *Proceedings of the Third Workshop on Modelling of Chemical Reaction Systems, Heidelberg*.
- Benz, W. (1990). *Smooth Particle Hydrodynamics: A Review, Problems and Prospects*. J.R. Buchler, NATO ASI Series C. Kluwer, Dordrecht.
- Beris, A. y Edwards, B. (1994). *Thermodynamics of Flowing Systems with internal microstructure*. Oxford University Press, New York.
- Bird, G. (1976). *Molecular Gas Dynamics*. Clarendon, Oxford.
- Bird, G. (1994). *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon, Oxford.
- Boek, E.S., Coveney, P.V., Lekkerkerker, H.N.W. y van der Schoot, P. (1997). Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, **55**, 3124–3133.
- Boghosian, B.M., Coveney, P. y Emerton, A.N. (1996). A lattice-gas model of microemulsions. *Proc. Roy. Soc. London. A*, **452**, 1221–1250.
- Bonet, J. y Mackie, A.D. (1997). Dissipative particle dynamics with energy conservation. *Europhys. Lett.*, **40**, 141.

- Boon, J.P. y Yip, S. (1980). *Molecular hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York.
- Breuer, H.P. y Petruccione, F. (1993). A master equation description of fluctuating hydrodynamics. *Physica A*, **192**, 569.
- Callen, H.B. (1960). *Thermodynamics*. John Wiley & sons, New York.
- Cates, M., Kendon, V., Bladon, P. y Desplat, J.C. (1999). Introductory lecture: Inertia, coarsening and fluid motion in binary mixtures. *Faraday Discussions*, **112**, 1–11.
- Chen, H. y Matthaeus, W.H. (1987). New cellular automaton model for magnetohydrodynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1845–1848.
- Chen, S., Diemer, K., Doolen, G., Eggert, K., Fu, C., Gutman, S. y Travis, B. (1991). Lattice gas automata for flow through porous media. *Physica D*, **47**, 72–84.
- Clavin, P., Lallemand, P., Pomeau, Y. y Searby, G. (1988). Simulations of free boundaries in flow systems by lattice-gas models. *J. Fluid Mech.*, **188**, 437–464.
- Coveney, P.V. y Novik, K.E. (1996). Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, **54**, 5134–5141.
- de Fabritiis, G., Coveney, P.V. y Flekkøy, E.G. (2002a). Multiscale dissipative particle dynamics. *Phil. Trans. R. Soc.*, to appear.
- de Fabritiis, G., Serrano, M., Español, P. y Coveney, P.V. (2002b). Efficient integrators for mesoscopic models based on stochastic differential equations, preprint.
- de Groot, S.R. y Mazur, P. (1964). *Non-equilibrium Thermodynamics*. North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- de Groot, S.R. y Mazur, P. (1984). *Non-equilibrium Thermodynamics*. North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Denniston, C., Orlandini, E. y Yeomans, J.M. (2001). Lattice Boltzmann simulations of liquid crystal hydrodynamics. *Phys. Rev. E*, **63**, 056702.
- d’Humières, D. y Lallemand, P. (1986). Flow of a lattice gas between two parallel plates and development of the Poiseuille profile. *Comptes Rendus de L’Académie des Sciences Paris*, **302**, 983.
- Du, Q., Faber, V. y Gunzburger, M. (1999). Centroidal Voronoi tessellations: applications and algorithms. *SIAM Rev.*, **41**, 637–676.
- Dzwiniel, W. y Yuen, D.A. (1999). Dissipative particle dynamics of the thin-film evolution in mesoscale. *Mol. Sim.*, **22**, 369–395.

- Dzwiniel, W. y Yuen, D.A. (2000). A multi-level discrete particle model in simulating ordered colloidal structures. *J. Colloid Interf. Sci.*, **225**, 179.
- Ernst, M. y Das, S. (1992). Thermal Cellular Automata fluids. *J. Stat. Phys.*, **66**, 465.
- Ernst, M.H., Hauge, E.H. y van Leeuwen, J.M.J. (1970). Asymptotic time behavior of correlation functions. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1254.
- Español, P. (1995). Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, **52**, 1734.
- Español, P. (1996). Dissipative particle dynamics for a harmonic chain: a first-principles derivation. *Phys. Rev. E*, **53**, 1572–1578.
- Español, P. (1997a). Dissipative particle dynamics with energy conservation. *Europhys. Lett.*, **40**, 631.
- Español, P. (1997b). Fluid particle dynamics: A synthesis of dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *Europhys. Lett.*, **39**, 605–610.
- Español, P. (1998a). A Fluid Particle Model. *Phys. Rev. E*, **57**, 2930–2948.
- Español, P. (1998b). Stochastic differential equations for non-linear hydrodynamics. *Physica A*, **248**, 71.
- Español, P. (2001). Thermohydrodynamics for a van der waals fluid. *J. Chem. Phys.*, **115**, 5392–5403.
- Español, P. y Coveney, P. (1997). Dissipative Particle Dynamics for interacting multicomponent systems. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **30**, 779–784.
- Español, P. y de la Rubia, F.J. (1992). Mixing and equilibrium probability densities in classical statistical mechanics. *Physica A*, **187**, 589–602.
- Español, P. y Warren, P. (1995). Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.*, **30**, 191–196.
- Español, P., Serrano, M. y Zúñiga, I. (1997). Coarse-graining of a fluid and its relation with dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *Int. J. Mod. Phys. C*, **8**, 899–918.
- Español, P., Serrano, M. y Öttinger, H.C. (1999). Thermodynamically admissible form for discrete hydrodynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4542.
- Flekkøy, E.G. y Coveney, P.V. (1999). From molecular dynamics to dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1775.
- Flekkøy, E.G., Coveney, P.V. y de Fabritiis, G. (2000a). Foundations of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, **62**, 2140–2157.

- Flekkøy, E.G., Wagner, G. y Feder, J.G. (2000b). Hybrid model for combined particle and continuum dynamics. *Europhys. Lett.*, **52**, 271.
- Fletcher, C. (1997). *Computational Techniques for fluid Dynamics*. New York, Springer.
- Frisch, U., Hasslacher, B. y Pomeau, Y. (1986). Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes equation. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1505–1509.
- Frisch, U., Hasslacher, B., Lallemand, P., Pomeau, Y. y Rivet, J. (1987). Lattice Gas Hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex systems*, **1**, 648.
- García, A., Mansour, M., Lie, G. y Clementi, E. (1987). Numerical integration of the Fluctuating Hydrodynamic Equation. *J. Stat. Phys.*, **47**, 209.
- Gardiner, C.W. (1983). *Handbook of Stochastic Methods*. Springer Verlag, Berlin.
- Gingold, R. y Monaghan, J. (1977). Smoothed particle hydrodynamics theory and applications to non-spherical stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **181**, 375.
- Giraud, L., d’Humières, D. y Lallemand, P. (1998). A Lattice Boltzmann model for Jeffrey’s viscoelastic fluid. *Europhys. Lett.*, **42**, 625–630.
- Grmela, M. y Öttinger, H.C. (1997). Dynamics and thermodynamics of complex fluids. I. Development of a general formalism. *Phys. Rev. E*, **56**, 6620–6632.
- Groot, R.D. y Madden, T.J. (1998). Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8713–8724.
- Groot, R.D. y Warren, P.B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, **107**, 4423–4435.
- Groot, R.D., Madden, T.J. y Tildesley, D. (1999). On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9739–9749.
- Grosfils, P., Boon, J., Brito, R. y Ernst, M. (1993). Statistical hydrodynamics in a Lattice Gas Automata. *Phys. Rev. E*, **66**, 2655–2668.
- He, X. y Luo, L.S. (1997). Theory of lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, **56**, 6811–6817.
- Hernquist, L. (1993). Some cautionary remarks about smoothed particle hydrodynamics. *Astrophys. J.*, **404**, 717–722.
- Hietel, D., Steiner, K. y Struckmeier, J. (2000). A finite-volume particle method for compressible flows. *Math. Models Methods Appl. Sci.*, **10**, 1363–1382.
- Higuera, F. y Jiménez, J. (1989). Boltzmann approach to Lattice Gas simulations. *Europhys. Lett.*, **9**, 663–668.

- Hirabayashi, M., Chen, Y. y Ohashi, H. (2001). New Lattice-Boltzmann model for magnetic fluids. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 178301.
- Hoogerbrugge, P.J. y Koelman, J.M.V.A. (1992). Simulating microscopic hydrodynamics phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.*, **19**, 155–160.
- Hoover, W.G., Posch, H.A., Castillo, V.M. y Hoover, C.G. (2000). Computer simulation of irreversible expansions via molecular dynamics, smooth particle applied mechanics, Eulerian and Lagrangian continuum mechanics. *J. Stat. Phys.*, **100**, 313.
- Horbach, J. y Frenkel, D. (2001). Lattice-Boltzmann method for the simulation of transport phenomena in charged colloids. *Phys. Rev. E*, **64**, 061507.
- Jury, S.I., Bladon, P., Krishna, S. y Cates, M.E. (1999). Tests of dynamical scalling in 3-D spinoidal decomposition. *Phys. Rev. E*, **59**, R2535.
- Koelman, J.M.V.A. y Hoogerbrugge, P.J. (1993). Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear. *Europhys. Lett.*, **21**, 363–368.
- Kum, O. y Hoover, W.G. (1994). Time-reversible continuum mechanics. *J. Stat. Phys.*, **76**, 1075–1081.
- Kum, O., Hoover, W.G. y Posch, H.A. (1995). Viscous conducting flows with smooth-particle applied mechanics. *Phys. Rev. E*, **52**, 5142–5145.
- Ladd, A.J.C. (1993). Short-time motion of colloidal particles: Numerical simulation via a fluctuating lattice-Boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1339.
- Ladd, A.J.C. (1994a). Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann Equation. Part I. Theoretical foundation. *J. Fluid Mech.*, **271**, 285.
- Ladd, A.J.C. (1994b). Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann Equation. Part II. Numerical results. *J. Fluid Mech.*, **271**, 331.
- Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. (1959). *Fluid Mechanics*. Pergamon Press.
- Lucy, L.B. (1977). A numerical approach to testing the fission hypothesis. *Astron. J.*, **82**, 1013.
- MacQuarrie, D.A. (1976). *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York.
- Malevanets, A. y Kapral, R. (1999). Mesoscopic model for solvent dynamics. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8605.
- Marsh, C.A., Backx, G. y Ernst, M.H. (1997a). Fokker-Planck-Boltzmann equation for dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, **38**, 411–415.
- Marsh, C.A., Backx, G. y Ernst, M.H. (1997b). Static and dynamic properties of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, **56**, 1676–1691.

- Martys, N.S. y Douglas, J.F. (2001). Critical properties and phase separation in lattice Boltzmann fluid mixtures. *Phys. Rev. E*, **63**, 031205.
- Meglicki, Z. (1994). Verification and accuracy of Smoothed Particle Magnetohydrodynamics. *Comput. Phys. Commun.*, **81**, 91–104.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A. y Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1082.
- Monaghan, J.J. (1989). On the problem of penetration in particle methods. *J. Comp. Phys.*, **82**, 1–15.
- Monaghan, J.J. (1992). Smoothed Particle Hydrodynamics. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **30**, 543–574.
- Mori, H. (1965). Transport, collective motion and Brownian motion. *Prog. Theor. Phys.*, **33**, 423.
- Nekovee, M., Coveney, P.V., Chen, H. y Boghosian, B.M. (2000). Lattice-Boltzmann model for interacting amphiphilic fluids. *Phys. Rev. E*, **62**, 8282–8294.
- Novik, K. y Coveney, P.V. (2000). Spinodal decomposition of off-critical quenches with a viscous phase using dissipative particle dynamics in two and three spatial dimensions. *Phys. Rev. E*, **61**, 435.
- Öttinger, H.C. (1996). *Stochastic Processes in Polymeric Fluids*. Springer-Verlag, Berlin.
- Öttinger, H.C. (1997). Generic formulation of Boltzmann's kinetic equation. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **22**, 386–391.
- Öttinger, H.C. (1998a). General projection operator formalism for the dynamics and thermodynamics of complex fluids. *Phys. Rev. E*, **57**, 1416–1420.
- Öttinger, H.C. (1998b). Relativistic and nonrelativistic description of fluids with anisotropic heat conduction. *Physica A*, **254**, 433–450.
- Öttinger, H.C. y Grmela, M. (1997). Dynamics and thermodynamics of complex fluids. II. Illustrations of a general formalism. *Phys. Rev. E*, **56**, 6633–6655.
- Pagonabarraga, I., Hagen, M.H. y Frenkel, D. (1998). Self-consistent dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, **42**, 377–382.
- Pomeau, Y. y Résibois, P. (1975). Time dependent correlation functions and mode-mode coupling theories. *Phys. Rep.*, **19**, 63.
- Posch, H.A., Hoover, W.G. y Kum, O. (1995). Steady-state shear flows via nonequilibrium molecular dynamics and smooth-particle applied mechanics. *Phys. Rev. E*, **52**, 1711–1720.



- Qi, D. (1999). Lattice Boltzmann simulations of particles in non-zero-Reynolds-number flows. *J. Fluid Mech.*, **385**, 41–62.
- Qian, Y., d'Humières, D. y Lallemand, P. (1992). Lattice BGK models for Navier-Stokes equation. *Europhys. Lett.*, **17**, 479–484.
- Quentin, G. y Rehberg, I. (1995). Direct measurement of hydrodynamic fluctuations in a binary mixture. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1578–1581.
- Revenga, M., Zúñiga, I., Español, P. y Pagonabarraga, I. (1999). Boundary conditions in dissipative particle dynamics. *Int. J. Mod. Phys. C*, **9**, 1319.
- Ripoll, M. (2002). *Kinetic Theory of Dissipative Particle Dynamics Models*. Ph.D. thesis, Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Ripoll, M., Español, P. y Ernst, M.H. (1998). Dissipative particle dynamics with energy conservation: Heat conduction. *Int. J. Mod. Phys. C*, **9**, 1329–1338.
- Ripoll, M., Ernst, M.H. y Español, P. (2001). Large scale and mesoscopic hydrodynamics for dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, **115**, 7271–7284.
- Risken, H. (1984). *The Fokker-Planck equation*. Springer Verlag, Berlin.
- Rothman, D.H. y Keller, J. (1988). Immiscible Cellular-Automaton fluids. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 889.
- Schlijper, A.G., Hoogerbrugge, P.J. y Manke, C.W. (1995). Computer simulation of dilute polymer solutions with dissipative particle dynamics. *J. Rheol.*, **39**, 567–579.
- Serna, A., Alimi, J.M. y Chieze, J.P. (1996). Adaptive smoothed particle hydrodynamics and particle-particle coupled codes: energy and entropy conservation. *Astrophys. J.*, **461**, 884–896.
- Serrano, M. y Español, P. (2001). Thermodynamically consistent mesoscopic fluid particle model. *Phys. Rev. E*, **64**, 046115.
- Serrano, M., de Fabritiis, G., Español, P., Flekkøy, E.G. y Coveney, P.V. (2002). Mesoscopic dynamics of Voronoi fluid particles. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **35**, 1605–1625.
- Takeda, H., Miyama, S.M. y Sekiya, M. (1994). Numerical simulation of viscous flow by Smoothed Particle HydroDynamics. *Prog. Theor. Phys.*, **92**, 939–960.
- Tuckerman, M., Berne, J. y Martyna, G.J. (1992). Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1990–2001.
- Weeks, J., Chandler, D. y Andersen, H. (1971). The role of repulsive forces in determining the equilibrium of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237.

- Wejchert, J., Weaire, D. y Kermode, J.P. (1986). Monte Carlo simulation of the evolution of a two-dimensional soap froth. *Phil. Magazine B*, **53**, 15–24.
- White, T.O., Ciccotti, G. y Hansen, J.P. (2001). Brownian dynamics with constraints. *Mol. Phys.*, **99**, 2023–2036.
- Wolfram, S. (1986). Cellular automaton fluids 1: Basic theory. *J. Stat. Phys.*, **45**, 471.
- Wolfram, S. (1991). *Mathematica, A system for doing mathematics by computer*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Yuan, X.F. y Ball, R.C. (1994). Rheology of hydrodynamically interacting concentrated hard disks. *J. Chem. Phys.*, **101**, 9016–9021.
- Yuan, X.F. y Doi, M. (1998). A general approach for modelling complex fluids and its application to concentrated drops under shear. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **144**, 305.
- Yuan, X.F. y Edwards, S.F. (1995). Flow behaviour of two-dimensional random foams. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **60**, 335–348.
- Yuan, X.F., Ball, R.C. y Edwards, S.F. (1993). A new approach to modelling viscoelastic fluid flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **46**, 331–350.
- Yuan, X.F., Ball, R.C. y Edwards, S.F. (1994). Dynamical modelling of viscoelastic extrusion flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **54**, 423–435.
- Zhou, S.J., Beazley, D.M., Lomdahl, P.S. y Holian, B.L. (1997). Large-scale molecular dynamics simulations of three-dimensional ductile failure. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 479–482.
- Zwanzig, R. (1961). Memory effects in irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, **124**, 983–992.

# Summary

The main objective of this thesis is the foundation of some simulation techniques and hydrodynamic models for the simulation of simple and complex fluids at mesoscales.

During the last decades, the study of complex fluids has gained increased importance, not only for the wide range of technological and industrial applications but also from a fundamental point of view. The behaviour of complex fluids, such as colloids, emulsions, polymers, fluid mixtures, surfactants or multi-phase fluids, is strongly affected by the coupling between the microstructure of those fluids and the macroscopic hydrodynamic flow. As this coupling is highly non linear, the problem is analytically and theoretical difficult to solve and it is necessary to turn to numerical simulations.

From the macroscopic perspective of traditional fluid dynamics, the general problem in the case of complex fluids is the lack of suitable continuum models. The usual descriptions are based on conservation laws and constitutive equations that have been successful for Newtonian simple fluids. Nevertheless, for complex fluids, the particular constitutive equations are in general unknown. Even more, this approach does not take into account thermal noise effects, which are the ultimate responsible for the Brownian motion of the small objects suspended in the solvent, such as the colloidal particles or polymeric chains. Neglecting the thermal noise can be, in many cases, physically unacceptable, because it implies disregarding the diffusive processes affecting the microstructure in the fluid.

On the other hand, we can study the fluid from the microscopic point of view. At this level, Molecular Dynamics (MD) represents the most exact and fundamental method, but it has the disadvantage that dealing with the long time scales of the hydrodynamics of complex fluids is computationally too expensive.

The relevant processes that characterize these materials are described in the scale of its microstructure, the so-called 'mesoscale'. The great complexity of these materials requires novel and original algorithms, models and simulation techniques that are able to capture the main properties of the complex fluids in a coarse grained level, but retaining enough information about the internal mesostructure of the fluid. Precisely in this sense, in the last years there has been a big effort in the development of mesoscopic techniques able to handle the problems coming from the wide spatio-temporal scales involved in the particular phenomenology of these materials. Some of the techniques are the Direct Simulation Monte Carlo (DSMC), the Lattice Gas Model (LG), the Lattice Boltzmann

Equation approximation (LBE), and the Dissipative Particle Dynamics (DPD). These are called mesoscopic methods, using a relaxed terminology, because they do not correspond to none of the traditional micro or macro perspectives. These methods try to capture the hydrodynamic behaviour in a much more efficient way than Molecular Dynamics, even if they apparently do not correspond to any discretization method of the hydrodynamic equations governing the time evolution of the continuum hydrodynamic fields.

As a starting point in this thesis, we are interested in the Dissipative Particle Model (DPD). It was originally proposed by Hoogerbrugge and Koelman in 1991, and shows strong influences of the lattice cellular automata. The designed algorithm preserves hydrodynamics and eliminates the undesirable lattice effects (lack of Galilean invariance and isotropy). The model consists of some fluid particles (defined with its position, mass and velocity) interacting through conservative, dissipative and random forces. They evolve in continuous space, and are able to model the hydrodynamic behaviour including thermal fluctuations. The naive physical image of these dissipative fluid particles is that in some vague way they represent lumps or mesoscopic portions of fluid. From the theoretical point of view the model has received quite a lot of attention. Kinetic theory methods have offered explicit formulae for the transport coefficients of the simulated fluid in terms of the parameters used in the model. But even in the absence of conservative forces in the model (for which the kinetic theory predictions for the transport coefficients should be good), deviations of the measured quantities from the theoretical predictions have been reported. The DPD model has been successfully applied to a wide range of situations such as the simulation of flow in porous media, colloidal suspensions, microphase separation in copolymers, multicomponent fluids, etc. However, this technique has some deep conceptual problems that we investigate in this thesis: It is not at all clear which is the range of spatio-temporal scales that these particles are representing, which is the region of parameters of the model more suitable for the hydrodynamic description of the complex fluids, how to control the simulated fluid (via the transport coefficients) given a set of parameters in the model, and which is the relation of the conservative forces in the model with the thermodynamic behaviour of the system we are interested in simulating.

The Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) is another simulation technique based on particles for the solution of hydrodynamic problems. It was developed at the beginning of the 70's and has been mainly used in the Astrophysical context. It is essentially a Lagrangian discretization of the Navier Stokes equations using a weight function with a finite range. The procedure transforms the continuum hydrodynamic partial differential equations into ordinary differential equations, that can be interpreted easily as equations of motion for a group of interacting particles transporting some fluid properties as the flow evolves. The main problem of using this technique in the case of complex fluids is that it does not include naturally the thermal fluctuations.

One of the main objectives of this thesis is to offer a more solid theoretical background for the DPD model. We research into the main obscure points previously mentioned. Specifically, we work on assigning a more precise definition to the mesoscopic fluid particle, understanding the physical origin of the conservative forces in the model and carrying

---

out a systematic study of the region of parameters more suitable for the simulations of hydrodynamical problems involving the complex fluids.

Another important objective of this work is the generalization of the SPH technique in order to include correct thermal fluctuations (we will do it in the spirit of the Landau-Lifshitz fluctuating hydrodynamics) and so, opening the spectrum of applicability of the technique to the mesoscopic environment.

We will see that the two techniques (SPH and DPD), coming from very different contexts, are trying to solve the same problem, in quite a similar spirit. We will show how the different definitions of the fluctuations and the corresponding dissipative terms can give rise to each one of the models: SPH and DPD. Finally, the DPD model can be viewed as a cartoon of the thermal noise of Landau-Lifshitz fluctuating hydrodynamics.

We also discuss the conceptual relevance of the mass, internal energy, entropy and volume associated to each fluid particle, when we consider them as small thermodynamic subsystems. All the usual extensive variables for the thermodynamic system become, in a natural way, necessary to define properly the fluid mesoparticle.

The definition of the soft interpenetrating volume for each fluid particle in these two soft fluid particle models (as DPD and SPH), is the ultimate responsible for some undesirable features in both techniques. In order to solve these inconvenient features, in this thesis we also propose a new mesoscopic model of fluid particles based on the geometrical construction of the Voronoi tessellation. Each Voronoi cell has an associated volume to the fluid particle defined through its position. The fluid particle interactions are inferred by discretizing the Navier-Stokes equations with the finite volume method. This new model represents a Lagrangian discretization of the fluctuating hydrodynamics, and then it is very convenient for application to complex fluids and for the mesoscopic regime of simple fluids where thermal fluctuations are also important. When the fluid mesoparticles have big size (volumes or masses), the stochastic terms in the evolution equations may be neglected, and so we recover the conventional deterministic hydrodynamic equations. One of the main important characteristics of the Voronoi model is its thermodynamic consistency. The model conserves the dynamical invariants and reproduces the Einstein distribution in equilibrium. All of this has been verified through simulations in two dimensions.

All the fluid particle models analyzed in this thesis (DPD, SPH, Voronoi) have been cast into the GENERIC formalism (General Equation for Non Equilibrium Reversible Irreversible Coupling) that guarantees the First and Second Law of Thermodynamics, and offers a clear guide for including correctly thermal fluctuations.



# Basic References

The main results of this thesis have been presented in the following publications:

- (CHAPTER 3) Coarse graining of a fluid and its relation to Dissipative Particle Dynamics and Smoothed Particle Dynamics, P. Español, M. Serrano, I. Zúñiga, *Int. J. Mod. Phys. C*, 8, 899 (1996).
- Mesoscopic descriptions of fluids, P. Español, M. Serrano, I. Zúñiga, *Lecture Notes in Physics* 493, Springer-Verlag (1996).
- (CHAPTER 2) Dynamical regimes in Dissipative Particle Dynamics, P. Español and M. Serrano, *Phys. Rev. E*, 59, 6340 (1999).
- Collective effects in dissipative particle dynamics, P. Español and M. Serrano. *Proceedings of the Granada Conference on Computational Physics*, Elsevier (1999).
- (CHAPTER 4) Thermodynamically Admissible Form for Discrete Hydrodynamics, Pep Español, Mar Serrano, H.C. Öttinger. *Physical Review Letters*, 89, 4542, (1999).
- (CHAPTERS 5 y 6) A thermodynamically consistent mesoscopic Voronoi fluid particle model, Mar Serrano, Pep Español, *Phys. Rev. E* **64**, 046115 (2001).
- (CHAPTER 7) Mesoscopic dynamics of Voronoi fluid particles, Mar Serrano, G. de Fabritiis, Pep Español, E.G. Flekkøy and P.V. Coveney. *J. Phys. A: Math. Gen.* **35** 1605-1625 (2002).