



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

VALIDANDO LA LEY DE STOKES A ESCALA MOLECULAR

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
FIS. OSCAR JAVIER GUTIÉRREZ VARELA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RUBÉN SANTAMARÍA ORTIZ
INSTITUTO DE FÍSICA - UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. RUBÉN GERARDO BARRERA Y PÉREZ
INSTITUTO DE FÍSICA - UNAM
DR. ABEL CAMACHO QUINTANA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD
IZTAPALAPA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

XXXX 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco primeramente de todo corazón a mis padres, Oscar Javier Gutiérrez Calzadillas y Guadalupe Varela Caro, y a mi hermana Alejandra Gutiérrez Varela, quienes siempre han estado conmigo en todo momento bueno y malo brindándome todo su apoyo, paciencia y amor, ayudándome a cumplir mis sueños y enseñándome a ser una mejor persona con su gran ejemplo. Sin ellos no hubiera podido cumplir esta meta que en gran parte también es suya. Les agradezco infinitamente.

Agradezco a mi asesor de tesis el Dr. Rubén Santamaría Ortiz por todo el tiempo dedicado en mi formación, quien me guió a través de su experiencia para poderme formar en el camino de la ciencia e investigación, siempre con el objetivo de que aprendiera los conceptos básicos y primordiales de una carrera científica, tanto desde el punto de vista teórico, práctico y los aspectos éticos de la investigación.

Agradezco al Maestro Rogelio Carrera y a toda su familia por todo el apoyo brindado y la calidez con que me trataron cuando recién llegué a esta ciudad e inicié mis estudios profesionales. Siempre estaré agradecido por todo lo que hicieron por mi y nunca olvidaré tantos gestos generosos. Les agradezco demasiado de todo corazón y les pido infinitas disculpas si llegué a ser descortez con ustedes.

Agradezco a los demás miembros de mi comité tutor, al Dr. Ruben Barrera y al Dr. Abel Camacho, al Instituto de Física (IF) y grupo de profesores que me impartieron clases y por su formación académica en mi plan de estudios. Al centro de cómputo del IF y a DGTIC por facilitarnos las supercomputadoras Ellington, Coltrane y Miztli para realizar los cálculos numéricos y apoyo técnico. Al Act. Carlos E. López Natorro por todo su apoyo técnico brindado en el área de supercómputo. Agradezco al CONACyT por el apoyo económico brindado durante todos mis estudios de maestría, y al apoyo brindado por el IF-UNAM bajo el proyecto PIIF-03 e IN-111-918 de PAPIIT-DGAPA.

Resumen

La siguiente tesis aborda el tema de la validez de premisas fundamentales del área de la mecánica de fluidos en la escala nanométrica. Las principales a tratar son la *hipótesis del medio continuo* y la *ley de Stokes* de las fuerzas viscosas. Esto se hace a través de cálculos numéricos de dinámica molecular. La manera en que se llevaron a cabo las simulaciones consistieron de un fluido implícito y un fluido explícito.

Para el fluido implícito se utilizó un esquema en el que la evolución de posiciones y velocidades, contenía la información de la ecuación de Langevin para partículas Brownianas en un medio viscoso. Para el fluido explícito, el sistema que se estudió consistió en la simulación de un fluido considerando explícitamente su estructura atómica y molecular. El fluido considerado fue el agua y se utilizó el modelo TIP3P para su molécula, las cuales fueron confinadas por medio de potenciales exponenciales para poder llevar a cabo las dinámicas a una temperatura y densidad correspondientes a la fase líquida de su diagrama de fases. Las interacciones consideradas entre moléculas fueron de Coulomb y de Lennard-Jones. Se introdujeron por separado varias moléculas de fullereno como partículas Brownianas con diferentes estructuras geométricas, considerando también en estas su estructura atómica explícitamente al utilizar diferentes *force fields* para cada una de ellas.

Las moléculas de fullereno fueron ‘arrastradas’ a través del fluido, ya sea implícito o explícito, con varias aceleraciones constantes lo suficientemente grandes para que superaran el golpeteo estocástico que el medio ejercía sobre ellas, y presentaran un movimiento tipo balístico. Se procuró trabajar en la escala de bajos números de Reynolds, necesario para que las ecuaciones de Stokes sean válidas. Se demuestra numéricamente que aún en esta escala se sigue satisfaciendo la ley de Stokes, ya que el movimiento de la molécula presenta una *velocidad terminal* en su movimiento con ciertas fluctuaciones. Esto indica que el medio ejerce una fuerza de arrastre que es proporcional a la velocidad y que se opone al movimiento de las moléculas en el fluido, la

cual tiene una dependencia lineal.

El sistema presenta más grados de libertad a los considerados al deducir la ley de Stokes, ya que esta considera que el objeto esférico no gira y que la condición de no-resbalamiento se satisface, lo cual no es válido en la escala nanométrica. Al considerar los datos numéricos para obtener el valor de la viscosidad del medio tomando en cuenta lo predicho por Stokes, resulta que está en el orden de magnitud esperado. Al considerar algunas correcciones que toman en cuenta que la condición de no-resbalamiento no se satisface, el valor numérico se acerca aun más al valor reportado por los experimentales. Se pone también a prueba de manera satisfactoria un factor de estructura dinámico para objetos que no satisfacen la geometría esférica, y que permite comparar lo predicho por la ley de Stokes.

Se concluye que a un nivel más fundamental, la viscosidad es una manera en como el medio responde ante la perturbación que genera un campo externo que actúa sobre los átomos de la partícula Browniana al jalarlos, y que esta respuesta es absorber la energía que suministra el campo a través de transferencia de momento entre la partícula Browniana y las moléculas del fluido, por medio de las interacciones eléctricas entre las moléculas.

Índice general

1. Introducción	9
1.1. Motivación	9
1.2. Breve historia del estudio de los fluidos	10
1.3. Conceptos preliminares	11
1.4. Trabajos previos con dinámica molecular	12
1.5. Objetivo	14
2. Marco teórico	15
2.1. Mecánica de fluidos	16
2.1.1. Hipótesis del continuo	16
2.1.2. Coordenadas Eulerianas y Lagrangianas	18
2.1.3. Derivada material	19
2.1.4. Volumen de control	21
2.1.5. Conservación del momento	22
2.1.6. Conservación de la energía	24
2.1.7. Ecuaciones constitutivas	28
2.1.8. Coeficientes de viscosidad	30
2.1.9. Ecuaciones de Navier-Stokes	33
2.1.10. Ley de Stokes	34
2.1.11. Modificación a la ley de Stokes	39
2.2. Movimiento Browniano y Respuesta Lineal	41
2.2.1. Movimiento Browniano	42
2.2.2. Funciones de correlación	43
2.2.3. Teoría de respuesta lineal	45
2.3. Estados fuera de equilibrio	48
2.3.1. Fenómenos de transporte	48
2.3.2. Viscosidad	51

3. Metodología	57
3.1. Dinámica molecular	57
3.1.1. Force fields	57
3.1.2. Algoritmos de integración numérica	60
3.2. Modelo de confinamiento	69
3.3. Implementación de los cálculos numéricos	70
3.3.1. Fluido implícito	70
3.3.2. Fluido explícito	71
4. Resultados	77
4.1. Parametrización de la molécula C ₂₀	77
4.2. Fluido implícito	80
4.3. Fluido explícito	87
5. Conclusiones	109
A. Teorema de transporte de Reynolds	113
B. Rotación y tasa de corte	121

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El estudio de los fluidos ha sido de gran importancia a lo largo del desarrollo de la civilización y no por poco, una gran cantidad de materia que nos rodea en nuestro día con día puede ser catalogada como un fluido: el agua que bebemos y con la que nos bañamos, el aire que respiramos, el combustible que utilizan los automoviles para moverse y la sangre que circula por nuestras venas son tan sólo unos ejemplos de la basta cantidad de fluidos que ocupamos a menudo en nuestra vida cotidiana.

Ya los griegos sabían de su gran importancia por lo que se dedicaban también a su estudio siendo Arquímedes el que estableció los principios fundamentales de la hidrostática y dinámica en su trabajo *Sobre los cuerpos flotantes* alrededor del 250 a. C. [1], pero fue Blaise Pascal el que le dió la categoría de ciencia en sus manuscritos *Sobre el tratado de los líquidos en equilibrio* (*Sur l'équilibre des liqueurs*) [2] publicados posterior a su muerte en 1663, donde las leyes de los líquidos en equilibrio fueron establecias en una manera simple para después ser confirmadas experimentalmente en la época.

Por otro lado, la dinámica molecular es una ciencia reciente en comparación siendo los primeros trabajos publicados en la epoca de los finales de los 1950s [3, 4]. El objetivo de su estudio corresponde a entender la naturaleza en la escala atómica y molecular, utilizando las leyes de la mecánica clásica y mecánica cuántica para modelar y simular el comportamiento de la materia a esa escala. Para su estudio un factor sumamente importante es el equipo de cómputo, el cual es necesario para poder llevar a cabo las soluciones numéricas a las complejas ecuaciones que se obtienen debido a la interacción de

N-cuerpos. La aplicación de la dinámica molecular es muy extensa siendo los sistemas biológicos, la físico-química y ciencias de materiales las principales áreas en usar sus metodologías. En el área de la biofísica es posible estudiar las proteínas al refinar su estructura además de poder analizar otras macromoléculas que están restringidas a estudiarse con la cristalografía de rayos X o la espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Ya que la dinámica molecular se utiliza para estudiar las propiedades dinámicas de los fenómenos naturales a un nivel atómico/molecular, en los cuales no es posible hacer experimentos en laboratorio para observar ciertas características de una manera directa, esta nos permite indagar sobre posibles aplicaciones de aparatos nanotecnológicos que aun no han sido desarrollados.

Dado que un fluido en una escala más fundamental está compuesto por átomos y/o moléculas, debe de existir una relación entre ambas áreas volviéndose de interés el buscar cual es esta conexión, ya sea directa o indirecta, que existe entre ambas ramas de la física siendo esa la motivación principal del presente trabajo.

1.2. Breve historia del estudio de los fluidos

El uso de los fluidos para facilitar la vida cotidiana viene desde las primeras civilizaciones humanas. Las civilizaciones ancestrales se dedicaron en desarrollar proyectos hidráulicos con el fin de contener inundaciones, para el suministro de agua, para irrigación, drenaje, entre muchas cosas más [5]. Como se mencionó anteriormente, no fue hasta Blaise Pascal quien puso el estudio de los fluidos en el papel de ciencia con sus trabajos. Newton hizo contribuciones al estudiar los efectos de la fricción y viscosidad en la disminución de la velocidad de corrientes de agua lo que ayudó en encontrar varias ramas de lo conocido como hidromecánica. También fue el primero en estudiar e investigar el movimiento de las olas en los fluidos. En 1738 Daniel Bernoulli publicó su trabajo titulado *Hydrodynamica seu de viribus et motibus fluidorum commentarii* en el cual estudió el movimiento de fluidos en tubos que variaban de tamaño para entender el patrón de velocidades en ellos, trabajo en el cual después se unieron Colin Maclaurin y Jhon Bernoulli. Jean le Rond d'Alembert generalizó los trabajos de Jacob Bernoulli y descubrió un principio de dinámica de fluidos tan simple y general que redujo las leyes de movimiento de los cuerpos al del estado de equilibrio. En su trabajo aplicó este principio al movimiento de fluidos y dió una muestra de su aplicación final en su trabajo *Dinámica* en 1743 el cual generalizó y desarrolló de una manera más general en *Traité des fluides* publicado en 1744. En 1752 publicó

otro ingenioso trabajo en su *Essai sur la résistance des fluides* el cual llevado a la perfección en sus *Opuscules mathématiques* y fue adoptado por Leonhard Euler. Este último resolvió las cuestiones sobre el movimiento de los fluidos por medio de coeficientes diferenciales parciales, lo cual se aplicó por primera vez al movimiento del agua por d'Alembert y permitió que ambos representaran la teoría de los fluidos en fórmulas matemáticas que no se sustentaban en ninguna hipótesis particular. En el siglo 18 llegó una generalización de las ecuaciones propuestas por Euler para describir el flujo de fluidos en las cuales se consideraba el efecto de la viscosidad. Estas ecuaciones son muy famosas y se conocen como las *ecuaciones de Navier-Stokes* propuestas por Claude-Louis Navier y George Gabriel Stokes. Estas ecuaciones son de balance y se sustentan al aplicar el principio de la segunda ley de Newton y la conservación de la energía a un fluido en movimiento, seguido de la suposición de que la tensión en el fluido consta de la suma de un término difuso viscoso, el cual es proporcional al gradiente de la velocidad, y un término de presión que describe el flujo viscoso.

1.3. Conceptos preliminares

De una manera relativamente burda se puede definir a un fluido como aquel estado de la materia que es deformable ante esfuerzos de 'corte' o tangenciales. Los estados de la materia que adquieren esta definición son los gases, los líquidos y los plasmas. Un fluido adquiere la forma del recipiente en el cual está contenido mientras que un sólido no. Cuando a un sólido se le aplica un esfuerzo cortante este restaura su forma original por medio de una fuerza tipo resorte por lo que no es deformable, lo cual no sucede con un fluido. Podemos separar en dos categorías los fluidos según su tipo de respuesta entre los esfuerzos cortantes, la tasa de deformación y sus derivadas: si la respuesta del fluido es directamente proporcional a la tasa de la tensión ejercida se conoce como *fluido Newtoniano*, mientras que si la respuesta no es directamente proporcional a la tasa de la tensión sino a ordenes superiores y/o sus derivadas se conoce como *fluido no-Newtoniano*. Como ejemplos de fluidos Newtonianos se tienen al agua, el aire atmosférico, alcohol, entre otros. Aunque la cantidad de fluidos no-Newtonianos es mayor, los cuales a su vez se dividen en otras subcategorías, en esta tesis solo se abordará el estudio de los que se catalogan como Newtonianos ya que la teoría más general que existe está desarrollada para fluidos que cumplen con estas características siendo las ecuaciones de Navier-Stokes las utilizadas para su estudio, de las cuales se explicarán a detalle en secciones posteriores.

Ya que los fluidos son susceptibles a la deformación es posible cuantificar esta respuesta por medio de lo que conocemos como *viscosidad*, la cual es una medida de la resistencia a la deformación gradual por esfuerzo de corte o por esfuerzo elástico o de tracción [6]. Igual es posible pensar en la viscosidad como una *fuerza de fricción* que se opone al movimiento en el fluido. Si pensamos que el fluido está constituido por medio de capas, al mover relativamente las capas unas sobre otras se presentará esta fuerza de fricción debida a la acción de la viscosidad que presenta el fluido. Esto puede visualizarse de una manera fácil cuando movemos un objeto en un fluido ya que es necesario ejercer una fuerza determinada que es proporcional a la velocidad con la que se mueve y siempre se opone al movimiento, o cuando un fluido se mueve por un tubo las capas más cercanas al centro del tubo se mueven con una velocidad mayor a las que están más cerca de las paredes de él.

1.4. Trabajos previos con dinámica molecular

En el ámbito de la dinámica molecular se ha trabajado para estudiar las propiedades de los fluidos con diferentes perspectivas las cuales corresponden a métodos en el equilibrio térmico y fuera de él. Para las técnicas fuera del equilibrio se calcula la viscosidad de corte de manera directa con las relaciones constitutivas que provee la hidrodinámica, mientras que con las técnicas en el equilibrio se calculan las propiedades viscosas utilizando las fórmulas de la teoría de respuesta lineal también conocidas como las *relaciones de Green-Kubo*. Los primeros trabajos reportados para estudiar propiedades de transporte utilizando técnicas del equilibrio térmico se remontan a la década de los 60's y 70's obteniendo buenos resultados para el coeficiente de difusión [7, 8] pero no para los de viscosidad [9, 10], además de presentar las dificultades de realizar cálculos en tiempos muy largos de cómputo y con poca concordancia con los datos experimentales. En su artículo Hoover [11] discute y compara seis técnicas diferentes fuera del equilibrio para el estudio de la viscosidad de corte de las cuales tres consisten en simular el flujo de Couette plano y otra de ellas, el método de reservorio desarrollado por Ashurst y Hoover [12, 13], consiste en el estudio de flujos a través de poros estrechos. En este método el fluido se divide entre dos reservorios semi-infinitos; se emplean fuerzas externas para mantener una velocidad promedio y la temperatura del sistema en los valores deseados. Otra técnica concerniente a los métodos fuera del equilibrio consiste a un flujo de Poiseuille. En esta método se les induce una fuerza externa a las partículas de fluido con el fin de simular un gradiente de presión y se les hace fluir a través de un canal con paredes explícitas para estudiar la condición de no resbalamiento y las propiedades viscosas del

fluido [14]. Para los métodos tanto de equilibrio como fuera de él una gran cantidad de autores imponen condiciones de frontera periódicas [15, 16], lo cual puede repercutir en los cálculos de las propiedades de transporte ya que se induce una propagación anómala de los fonones del momento a través de los límites periódicos. Uno de los algoritmos para métodos fuera del equilibrio más eficientes para la viscosidad de corte es el algoritmo SLLOD [17, 18]. La viscosidad de corte dependiente de la velocidad de deformación se obtiene a partir de la ecuación constitutiva:

$$\eta(\dot{\gamma}) = -\frac{\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}}, \quad (1.1)$$

con $\dot{\gamma} = \partial u_x / \partial z$, P_{xz} es la componente xz del tensor de presión dado por:

$$\mathbf{P}V = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}, \quad (1.2)$$

donde \mathbf{p}_i es el vector de momento para la molécula i , $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ es el vector que une los centros de las moléculas i y j y \mathbf{F}_{ij} es la fuerza entre ellas. Este método presenta un inconveniente el cual es que no existe un modelo teórico que sea aceptado de forma general en la dependencia de la tasa de corte de la velocidad de corte. Al calcular la viscosidad de un fluido Newtoniano obtenida por métodos fuera del equilibrio depende del modelo utilizado para el procedimiento de extrapolación.

Para hacer los cálculos de las propiedades de transporte se utilizan diferentes técnicas. Por ejemplo, Balasubramanian y demás en [15] utilizan sumas de espacio recíproco para calcular las fuerzas electroestáticas de largo alcance en la caja de simulación en la cual trabajan. En [16] Maginn y demás presentan un método de relajación del impulso de momento para calcular la viscosidad de corte en fluidos Newtonianos el cual implica la resolución de un perfil con velocidad gaussiana de grano grueso. En [19] Nie y demás utilizan un método híbrido en el cual simulan regiones con cálculos del continuo, regiones de traslape con cálculos del continuo y de dinámica molecular, y regiones donde únicamente se utiliza la dinámica molecular. Igual se ha demostrado que el valor obtenido en los cálculos del coeficiente de difusión y la viscosidad está ligada al tamaño del sistema de estudio [15, 20]. Los valores obtenidos para las propiedades de los fluidos dependen de una manera directa tanto en el método con el que se obtienen los cálculos durante las dinámicas, como los parámetros y *force field* que se utilizan para modelar atomísticamente/molecularmente el fluido de interés.

1.5. Objetivo

El objetivo de esta tesis consiste en conocer la validez de la ley de Stokes en la escala nanométrica, tomando en cuenta consideraciones atómicas y moleculares explícitas a través de cálculos numéricos de dinámica molecular. Además, poner a prueba en esta escala las consideraciones que se toman para deducir dicha ley tales como la hipótesis del medio continuo, la condición de no resbalamiento, entre otras. Ampliar la comprensión que se tiene de la viscosidad con un mayor detalle, y con esto poder interpretar el como las propiedades a escalas nanométricas se manifiestan colectivamente en la escala macroscópica, dando lugar a las diferentes propiedades que presentan los fluidos. De igual manera se desea proponer un nuevo método para medir la viscosidad, esto con el fin de ampliar el conocimiento de los nanofluidos a un mayor detalle para sus posteriores aplicaciones en las nanociencias y nanotecnologías.

Capítulo 2

Marco teórico

Buscamos abordar el tema de la ley de Stokes, que concierne a los fluidos, desde varias perspectivas. Estas dependen de la escala en la que estamos analizando. Cuando consideramos un sistema macroscópico en el cual el número de moléculas del fluido es lo suficientemente grande, nos interesamos en las propiedades de bulto. Es decir, en las propiedades que generan el conjunto de moléculas constituyentes y no cada una molécula en sí. En esta perspectiva podemos utilizar la teoría de la mecánica de fluidos para estudiar nuestro sistema. En este régimen es necesario considerar varias hipótesis para poder abordar el problema tal como la hipótesis del medio continuo, que asume a la materia como algo continuo (como una especie de plastilina) e ignora la naturaleza discreta de la misma. Esta naturaleza discreta se debe al hecho de que la materia está constituida por átomos y/o moléculas.

Cuando nos vamos a escalas más pequeñas donde las propiedades independientes de los átomos/moléculas comienzan a ser relevantes, las consideraciones que se toman en la mecánica de fluidos comienzan a ser poco realistas. Se vuelve entonces necesario tomar en cuenta la naturaleza atomística/molecular de la materia. En esta escala los sistemas son relativamente pequeños, por lo que el límite termodinámico no se satisface del todo. Las fluctuaciones alrededor del equilibrio térmico y las consecuencias físicas que eso conlleva comienzan a ser relevantes. En este régimen, se vuelve útil considerar el marco teórico que se presenta en la física del movimiento Browniano y la teoría de respuesta lineal, esto con el fin de poder entender los fenómenos físicos que en él suceden.

En las teorías mencionadas anteriormente, tanto para regímenes pequeños o grandes, los sistemas se consideran en el equilibrio térmico y cualquier proceso que ocurra en ellos sucede cuasiestáticamente. Muchos fenómenos

físicos, ya sea en sistemas grandes o pequeños, que son de interés no suceden con estas características, por lo que comprender la física detrás de ellos se vuelve fundamental para entender su naturaleza.

El objetivo de la tesis es estudiar una ley que nace en el área de la mecánica de fluidos en una escala nanométrica, donde la naturaleza explícita de los átomos y moléculas es tomada en consideración. Una ligera desviación del equilibrio térmico se presenta ya que suministramos al sistema energía por medio de la perturbación que ejerce un campo externo. Además buscamos medir y entender con mayor detalle una propiedad de transporte que es la viscosidad. Por todo lo anterior, se presenta el marco teórico necesario para entender la física que se observa en los cálculos numéricos desarrollados en esta tesis.

2.1. Mecánica de fluidos

La dinámica de un fluido está gobernada por las *ecuaciones de Navier-Stokes*, las cuales conforman un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales en variables características del fluido y que se obtienen al considerarlo como un medio continuo. En esta sección se deducen las ecuaciones que modelan la dinámica de un fluido siguiendo el camino que presenta el autor Currie en su libro dado en la referencia [21] y presentamos una aplicación que consiste en calcular la fuerza de arrastre que ejerce un fluido viscoso sobre una partícula esférica que se mueve en él, lo que se conoce como ley de Stokes.

2.1.1. Hipótesis del continuo

El fluido consiste de materia constituida por partículas individuales que son los átomos y/o moléculas. Sin embargo, se le considera como un continuo de materia con el objeto de ignorar la dinámica de las partículas individuales, pues de otro modo se tendría que trabajar en el campo de dinámica molecular. Suponemos que en cada punto del fluido existe un único valor de la velocidad, presión, densidad, entre otras cantidades físicas. Si consideramos un continuo de materia es necesario que obedezca leyes de conservación tales como de la masa, momento y energía. El conjunto de ecuaciones que involucran las leyes de conservación se presentan en derivadas parciales, acopladas, y describen la evolución del fluido.

Consideremos un pequeño volumen de fluido ΔV que consiste de un número grande de partículas. Sea Δm_i y \mathbf{v}_i la masa y la velocidad de cada partícula

contenida dentro del volumen ΔV . La densidad y la velocidad de un punto en el continuo material están definidas en forma de promedios:

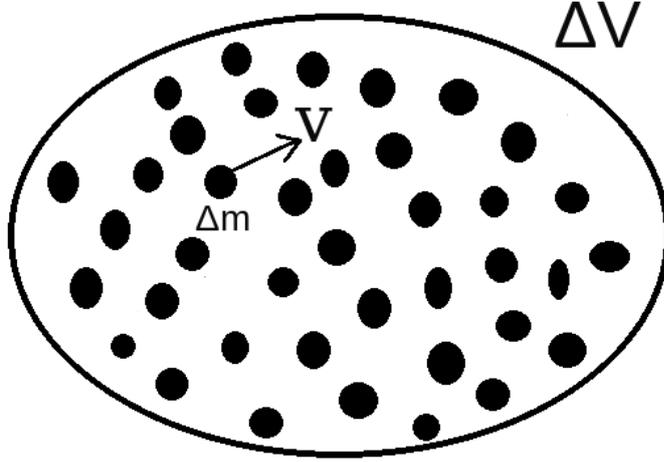


Figura 2.1: Representación esquemática del volumen ΔV y del vector velocidad de una de las partículas de masa Δm que lo constituye.

$$\rho \equiv \lim_{\Delta V \rightarrow \varepsilon} \left(\frac{\sum_i \Delta m_i}{\Delta V} \right) \quad ; \quad \mathbf{u} \equiv \lim_{\Delta V \rightarrow \varepsilon} \left(\frac{\sum_i \mathbf{v}_i \Delta m_i}{\sum_i \Delta m_i} \right), \quad (2.1)$$

donde ε es un volumen suficientemente pequeño tal que $\varepsilon^{1/3}$ es pequeña comparada con la escala significativa más chica en el campo de flujo, pero es suficientemente grande para que contenga una gran cantidad de partículas. Otras variables físicas tal como la aceleración pueden ser definidas en una forma análoga.

Una condición suficiente, aunque no necesaria, para que la aproximación del continuo sea válida es:

$$\frac{1}{n} \ll \varepsilon \ll L^3 \quad (2.2)$$

donde n es el número de partículas por unidad de volumen y L es la longitud significativa más pequeña en el campo de flujo, que es usualmente llamada como *longitud de escala macroscópica*. Por ejemplo, si el recipiente donde fluye el fluido es de dimensiones $(40\text{cm}) \times (40\text{cm}) \times (90\text{cm})$ la escala significativa más pequeña que puede considerarse es el milímetro, así $\varepsilon \ll (1\text{mm})^3$. La *longitud de escala microscópica* característica es la trayectoria libre media entre las colisiones de las partículas, así, la condición anterior establece que el concepto de la hipótesis del continuo será válida si cierto volumen ε puede



(a) Observador montado al barco. Su sistema de referencia es Lagrangiano.



(b) Observador en reposo a la orilla del río. Su sistema de referencia es Euleriano.

ser encontrado y este sea mucho más grande que el volumen ocupado por una sola partícula del fluido, pero más pequeña que la longitud característica macroscópica.

2.1.2. Coordenadas Eulerianas y Lagrangianas

Existen dos maneras en las que podemos observar el movimiento de un fluido. Imaginemos un río en el cual hay un bote que se mueve junto con la corriente de él. Un observador en el bote puede describir la física del flujo del río montado en su marco de referencia. A este tipo de marcos de referencia, los cuales se mueven junto con el fluido, se les conoce como *marco de referencia Lagrangiano*. Ahora imaginemos a un observador que se encuentra en reposo en la orilla del río observando de igual manera el fluir de él; este observador puede describir la física del flujo del río desde su marco de referencia. A este último tipo de marcos de referencia se les llama *marco de referencia Euleriano*. Estos dos puntos de vista con que pueden ser tratados los fluidos están esquematizados en las Figuras 2.2a y 2.2b. En unas ocasiones es más conveniente utilizar a un marco de referencia con respecto del otro.

En más detalle, en el marco Euleriano las variables independientes son las coordenadas espaciales x , y , z y el tiempo t . A fin de derivar las ecuaciones básicas de conservación en este marco, se pone atención en el paso de fluido a través de un *volumen de control* fijo en el espacio. El fluido dentro del volumen de control tiene diferentes partículas para diferentes instantes de tiempo. Si los principios de conservación de la masa, momento y energía son aplicados al fluido que pasa a través del volumen de control considerado, las ecuaciones básicas de conservación son obtenidas en coordenadas

Eulerianas. En el marco Lagrangiano se fija atención en una masa de fluido particular cuando va fluyendo suponiéndose que su volumen puede variar pero su densidad debe permanecer constante. Si “coloreamos” (agregamos tinta en el fluido, por ejemplo) a esta masa particular para seguir su camino, en el sistema de referencia Lagrangiano seguiremos el desplazamiento de esta porción de masa en la cual siempre serán las mismas partículas del fluido. Cuando los principios de conservación de masa, momento y energía son aplicados a este particular elemento de fluido, lo resultante es el conjunto de ecuaciones de conservación en coordenadas Lagrangianas. En este marco de referencia las coordenadas espaciales x , y y z no son variables independientes. Para este caso las variables independientes resultan el tiempo t y el punto $(x_0, y_0, z_0; t_0)$ por el cual pasó el elemento de fluido previamente, así su posición en un tiempo posterior puede ser calculado si las componentes del campo de velocidad son conocidas. Esto es, tan pronto se haya especificado un intervalo de tiempo $(t - t_0)$, las componentes del campo de velocidades determinan unívocamente el cambio de coordenadas $(x - x_0)$, $(y - y_0)$ y $(z - z_0)$.

Elegir el sistema de referencia es en cierta manera a cuestión de gusto. Como se mencionó al principio de esta sección, para algunos casos resulta más conveniente uno que otro; es probablemente más conveniente aplicar las leyes de conservación a un volumen de control que siempre consiste de las mismas partículas a otro que está fijo pero con partículas diferentes a cada instante de tiempo. Para un experimentador es más fácil considerar un volumen de control fijo en el espacio con cierta forma fija ya que es más accesible en la práctica que el seguir a una masa de fluido particular. Para propósitos teóricos es más conveniente seguir una masa de fluido particular en su movimiento que fijarse en una región fija del espacio en la cual las partículas no son las mismas a cada instante. Por la razón anterior las coordenadas Lagrangianas se utilizan para derivar las ecuaciones básicas de conservación, siendo necesario poder relacionar cantidades que se observan desde un marco Lagrangiano con uno Euleriano.

2.1.3. Derivada material

Para relacionar propiedades entre ambos observadores se postulan principios básicos de alguna propiedad que contenga el fluido y se estudia su variación al desplazarse. Sea α cualquier propiedad del fluido tal como la densidad, la temperatura, etc. Desde el punto de vista Euleriano, α puede ser considerada como una función de las variables independientes x, y, z y t . Si fijamos la atención a un elemento específico del fluido por un pequeño intervalo de tiempo δt , su posición cambiará una cantidad δx , δy y δz mientras que el

valor de α cambiará una cantidad $\delta\alpha$. En el marco de referencia Euleriano el cambio de α está dado por:

$$\delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial t}\delta t + \frac{\partial\alpha}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\alpha}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\alpha}{\partial z}\delta z \quad (2.3)$$

ya que $\alpha = \alpha(x, y, z, t)$. La expresión anterior es la diferencial de una función en varias variables. El cambio en un tiempo δt de α puede ser calculado dividiendo ambos lados por δt ,

$$\frac{\delta\alpha}{\delta t} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} + \frac{\delta x}{\delta t}\frac{\partial\alpha}{\partial x} + \frac{\delta y}{\delta t}\frac{\partial\alpha}{\partial y} + \frac{\delta z}{\delta t}\frac{\partial\alpha}{\partial z}. \quad (2.4)$$

Desde un punto de vista físico, el lado izquierdo de (2.4) representa el cambio total en α que es observado en el marco Lagrangiano durante el intervalo δt . Si tomamos el límite $\delta t \rightarrow 0$, el lado izquierdo de la Ec. (2.4) representa la derivada de α en el tiempo en el sistema Lagrangiano la cual es costumbre denotarse con letras mayúsculas para los diferenciales, $D\alpha/Dt$. Cuando consideramos el límite anterior las tasas de cambio dadas por las expresiones $\delta x/\delta t$, $\delta y/\delta t$ y $\delta z/\delta t$ resultan las componentes del campo de velocidad del flujo u , v y w , respectivamente:

$$\frac{D\alpha}{Dt} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} + u\frac{\partial\alpha}{\partial x} + v\frac{\partial\alpha}{\partial y} + w\frac{\partial\alpha}{\partial z}. \quad (2.5)$$

En forma vectorial:

$$\frac{D\alpha}{Dt} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)\alpha. \quad (2.6)$$

Usando la notación de suma de Einstein:

$$\frac{D\alpha}{Dt} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} + u_k\frac{\partial\alpha}{\partial x_k}. \quad (2.7)$$

El término $D\alpha/Dt$ es conocido como la *derivada material* la cual puede representarse simbólicamente de las diferentes maneras expuestas. Esta cantidad representa el cambio total de α cuando es visto por un observador Lagrangiano. El lado derecho de las expresiones (2.5), (2.6) y (2.7) representa el cambio total en α en coordenadas Eulerianas. El término $(\mathbf{u} \cdot \nabla)\alpha$ expresa el hecho de que en el campo de flujo las propiedades del fluido varían espacialmente; hay un cambio de α debido al hecho de que cierto elemento de fluido cambia de posición. El término $\partial\alpha/\partial t$ es la derivada temporal Euleriana y expresa el cambio de la variable α en el tiempo para cualquier punto del espacio. Así, la expresión $D\alpha/Dt$ denota la tasa de cambio Lagrangiana de una propiedad α para un elemento de fluido en términos de derivadas Eulerianas $\partial\alpha/\partial t$ y $\partial\alpha/\partial x_k$.

2.1.4. Volumen de control

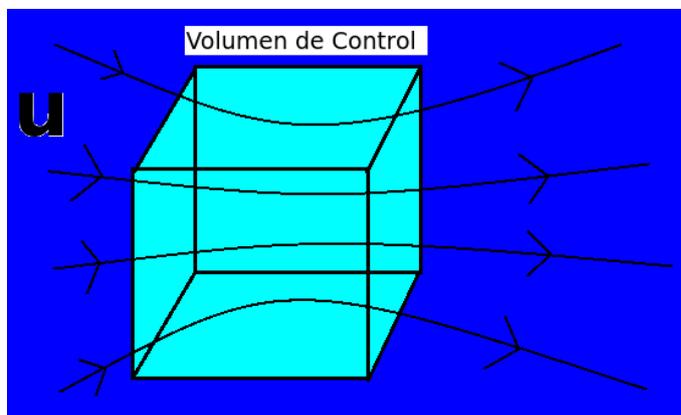


Figura 2.2: Volumen de control inmerso en el fluido. El campo de velocidades \mathbf{u} corresponde al del flujo. El fluido que está dentro del VC se pintó de color diferente por cuestiones de claridad.

Por volumen de control (VC) nos referimos a cierta región espacial delimitada por una superficie de control (SC) cerrada, real ó virtual, que contiene parte del fluido y nos fijamos en los cambios que se presentan dentro de él para poder cuantificarlos, tal como en la Figura 2.2. Este concepto es requerido para derivar las ecuaciones básicas de conservación y pueden ser catalogados en diferentes formas. La manera en que abordaremos el concepto aquí es de la siguiente manera. El volumen de control que se considera es arbitrario en forma y cada principio de conservación es aplicado a una integral del volumen de control. El resultado de aplicar cada principio de conservación será una ecuación integro-diferencial del tipo:

$$\int_V \mathcal{L}\alpha dV = 0 \quad (2.8)$$

donde \mathcal{L} es un operador diferencial (que no se confunda con la función Lagrangiana) y α es una propiedad del fluido tal como la densidad, presión, masa, etc. Dado que el volumen es arbitrario, la única manera para que la Ec. (2.8) se satisfaga es que se cumpla

$$\mathcal{L}\alpha = 0 \quad (2.9)$$

que da como resultado la ecuación diferencial para la ley de conservación invocada.

2.1.5. Conservación del momento

El principio de conservación de momento se obtiene al aplicar la segunda ley de Newton a un elemento del fluido. Si consideramos una masa del fluido en un marco Lagrangiano la tasa de cambio del momento del elemento de fluido es igual a la suma de fuerzas externas actuando sobre el elemento de masa. Las fuerzas que actúan sobre el sistema pueden ser clasificadas en *fuerzas del cuerpo* tal como la gravitacional ó electromagnética, y/ó *fuerzas de superficie* como las fuerzas de presión ó tensiones viscosas. Sea \mathbf{f} un vector que representa la fuerza resultante de las fuerzas del cuerpo por unidad de volumen, la fuerza del cuerpo neta de una masa contenida en cierto volumen V será $\int_V \rho \mathbf{f} dV$ con ρ la densidad del fluido. Sea \mathbf{P} el vector de superficie que representa la fuerza de superficie resultante por unidad de área, la fuerza de superficie neta actuando sobre la superficie S que encierra al volumen V será $\int_S \mathbf{P} dS$.

Por la segunda ley de Newton se tiene que la suma de las fuerzas externas es igual a la tasa de cambio del momento. El momento de una masa contenida en un volumen V del fluido es $\int_V \rho \mathbf{u} dV$. Si la masa del volumen arbitrario elegido es observada en un sistema Lagrangiano, la tasa de cambio del momento de la masa contenida en V es $(D/Dt) \int_V \rho \mathbf{u} dV$. La expresión matemática resultante al aplicar las leyes físicas de conservación del momento es:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho \mathbf{u} dV = \int_S \mathbf{P} dS + \int_V \rho \mathbf{f} dV. \quad (2.10)$$

En general hay nueve componentes de tensión en todo punto del fluido, una normal y otras dos componentes de corte en cada plano coordenado. Estas nueve componentes se representan en la Figura 2.3. Lo anterior permite que las componentes de la tensión sean identificadas como un tensor conocido como *tensor de esfuerzos* $\underline{\sigma}$ de segundo rango por lo que es necesario la notación de dos subíndices. Una componente particular del tensor de esfuerzos puede ser representada por σ_{ij} donde el primer subíndice indica la componente en que actúa la tensión en el plano $x_i = \text{cte.}$ y el segundo subíndice indica que actúa en la dirección x_j . En la superficie del volumen de control es observado que habrá un vector de fuerza en cada punto la cual es representada como \mathbf{P} . El vector de fuerza en la superficie puede ser relacionado con el tensor de esfuerzos $\underline{\sigma}$ como sigue: las tres componentes del tensor de esfuerzos actuando en el plano $x_1 = \text{cte.}$ son σ_{11}, σ_{12} y σ_{13} . Dado que el vector normal unitario en esta superficie es \hat{n}_1 , la fuerza resultante actuante en la dirección x_1 es $P_1 = \sigma_{11}n_1$ y de igual manera para las otras direcciones x_2 y x_3 se tiene $P_2 = \sigma_{12}n_1$ y $P_3 = \sigma_{13}n_1$. Para una superficie orientada arbitrariamente

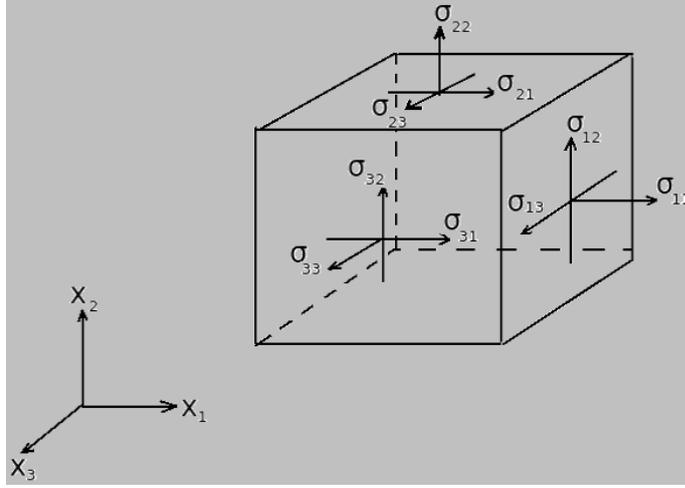


Figura 2.3: Representación de las nueve componentes de la tensión sobre el elemento de fluido.

con componentes unitarias normales n_1, n_2 y n_3 , las fuerzas actuantes superficiales son $P_j = \sigma_{ij}n_i$. La conservación de momento en notación tensorial es:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho u_j dV = \int_S \sigma_{ij} n_i dS + \int_V \rho f_j dV. \quad (2.11)$$

Utilizando el teorema de Reynolds¹ cambiamos el integrando del lado izquierdo de (2.11) de derivadas Lagrangianas a derivadas Eulerianas. Para este caso α es la componente j del momento por unidad de volumen $\rho \mathbf{u}$. Al mismo tiempo la integral de superficie en el lado derecho puede ser convertida en una integral de volumen usando el teorema de la divergencia o teorema de Gauss [22]. Reescribimos,

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_j u_k) \right] dV = \int_V \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} dV + \int_V \rho f_j dV. \quad (2.12)$$

Podemos pasar todos los términos de un sólo lado de la ecuación y tener una integral del estilo $\int_V \{ \} dV = 0$ donde el integrando contiene únicamente derivadas Eulerianas. Ya que el volumen es arbitrario la única manera para que se satisfaga la igualdad es que el integrando sea igual a cero, así:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_j u_k) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \rho f_j. \quad (2.13)$$

¹La deducción de este teorema se anexa al Apéndice A.

El lado izquierdo de (2.13) se simplifica:

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} + u_j \frac{\partial \rho}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) + \rho u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \rho f_j. \quad (2.14)$$

Haremos algunas consideraciones. El elemento de masa puede variar en forma y tamaño pero su masa se mantiene constante. Aplicamos el principio de conservación de la masa a este elemento de fluido para obtener $D/Dt \int_V \rho dV = 0$ y en coordenadas Eulerianas:

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) \right] dV = 0, \quad (2.15)$$

donde se utilizó de nuevo el teorema de Reynolds. Dado que el volumen es arbitrario se debe de cumplir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0, \quad (2.16)$$

la cual corresponde a la *ecuación de la conservación de la masa*. Aplicando este principio vemos que el segundo y tercer término del lado izquierdo de (2.14) dan cero. Tomando en cuenta lo anterior reescribimos:

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \rho f_j. \quad (2.17)$$

El lado izquierdo de (2.17) representa la tasa de cambio del momento de la unidad de volumen de fluido o la fuerza de inercia por unidad de volumen. El primer término es la aceleración temporal “común” mientras que el segundo término es la aceleración convectiva asociada a aceleraciones locales debidas a obstáculos en el canal de flujo. El lado derecho de (2.17) representa las fuerzas que causan la aceleración del elemento de fluido. El primer término es debido al gradiente de las tensiones de corte en la superficie mientras que el segundo es debido a las fuerzas de cuerpo que actúan sobre el elemento de masa.

2.1.6. Conservación de la energía

El principio de conservación de la energía se obtiene al aplicar la primera ley de la termodinámica a un elemento del fluido. Se considera que los procesos son cuasiestáticos lo que garantiza el equilibrio termodinámico a todo instante. El cambio en la energía interna es igual a la suma del trabajo total hecho por el sistema (o sobre el sistema) más el calor que entra o sale del sistema. Consideramos un marco Lagrangiano para la masa específica del fluido. La

energía total del sistema termodinámico se compone de dos partes: intrínseca o energía interna y energía cinética. Cuando aplicamos la primera ley de la termodinámica la energía se considera como la suma de la energía interna por unidad de masa e y la energía cinética por unidad de masa $\frac{1}{2}\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}$. La primera ley de la termodinámica aplicada al elemento de fluido establece que la tasa de cambio de la energía total es igual a la suma de la tasa de trabajo que es hecho en el fluido por fuerzas externas y la tasa con que el calor entra o sale del sistema por medio de conducción.

Consideremos una masa arbitraria del fluido contenida en un volumen V la cual seguimos en su desplazamiento. La energía total en el volumen es $\int_V (\rho e + \frac{\rho}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) dV$. El trabajo hecho sobre el elemento de fluido por las fuerzas consideradas está dado por el producto escalar del campo de velocidad del flujo y la fuerza actuante, es decir, está dado por la componente de cada fuerza que es colineal con la velocidad. Un tipo de fuerza que actúa sobre el fluido es debida a la tensión de superficie cuya magnitud por unidad de área está representada por \mathbf{P} . El trabajo total hecho sobre la superficie que encierra al volumen V es $\int_S \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} dS$. El otro tipo de fuerzas que actúa sobre el fluido son las del cuerpo, definidas anteriormente, cuya magnitud por unidad de masa es \mathbf{f} , así, el trabajo hecho sobre el fluido debido a estas fuerzas es $\int_V \mathbf{u} \cdot (\rho \mathbf{f}) dV$. Para el término de calor consideramos un vector \mathbf{q} que denota la conductividad de calor que fluye al salir o entrar del volumen V . Entonces la cantidad de calor fluyendo de la masa de fluido por unidad de tiempo por unidad de área es $\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ con $\hat{\mathbf{n}}$ el vector normal unitario a la superficie. La cantidad total de flujo por unidad de tiempo y área es $\int_S \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS$. Así, la expresión que establece el cambio total de energía es igual a la tasa de trabajo hecho más la tasa con que el calor entra o sale del sistema. Analíticamente esto es:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \left(\rho e + \frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) dV = \int_S \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} dS + \int_V \mathbf{u} \cdot (\rho \mathbf{f}) dV - \int_S \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS. \quad (2.18)$$

Para el lado izquierdo de (2.18) utilizamos el teorema de Reynolds y obtenemos:

$$\begin{aligned} \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) u_k \right] \right\} dV \\ = \int_S \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} dS + \int_V \mathbf{u} \cdot (\rho \mathbf{f}) dV - \int_S \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Cambiamos las integrales sobre la superficie en integrales de volumen. Usando el hecho de que el vector fuerza \mathbf{P} está relacionado con el tensor de esfuerzos

σ_{ij} por la ecuación $P_j = \sigma_{ij}\hat{n}_i$, se tiene:

$$\int_S \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} dS = \int_S u_j \sigma_{ij} n_i dS = \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j \sigma_{ij}) dV,$$

donde se utilizó el teorema de Gauss. De la misma manera se tiene para el término de conductividad de calor:

$$\int_S \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \int_S q_j n_j dS = \int_V \frac{\partial q_j}{\partial x_j} dV.$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en (2.19):

$$\begin{aligned} & \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) u_k \right] \right\} dV \\ &= \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j \sigma_{ij}) dV + \int_V u_j \rho f_j dV - \int_V \frac{\partial q_j}{\partial x_j} dV. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Es posible pasar todos los términos de un solo lado y tener una integral del estilo $\int_V \{ \} dV = 0$, con lo que podemos concluir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \right) u_k \right] = \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j \sigma_{ij}) + u_j \rho f_j - \frac{\partial q_j}{\partial x_j}. \quad (2.21)$$

El primer término del lado izquierdo de (2.21) puede ser expresado como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) = \rho \frac{\partial e}{\partial t} + e \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} u_j u_j \right) + \frac{1}{2} u_j u_j \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (2.22)$$

En una forma análoga para el segundo término:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) u_k \right] &= e \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} + \frac{1}{2} u_j u_j \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) \\ &+ \rho u_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{2} u_j u_j \right). \end{aligned}$$

El término $\frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k)$ del lado derecho de la expresión anterior puede ser reemplazado por $-\partial \rho / \partial t$ por la conservación de la masa (2.16):

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) u_k \right] = -e \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} - \frac{1}{2} u_j u_j \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{2} u_j u_j \right). \quad (2.23)$$

Sumamos (2.22) y (2.23):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) u_k \right] &= \rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} \\ &+ \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} u_j u_j \right) + \rho u_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{2} u_j u_j \right), \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\rho e + \frac{1}{2} \rho u_j u_j \right) u_k \right] &= \rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} \\ &+ \rho u_j \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_j u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k}. \end{aligned}$$

Nótese que el primer término del lado derecho de (2.21) es:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (u_j \sigma_{ij}) = u_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}.$$

Considerando todo lo anterior la ecuación de conservación de la energía resulta:

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} + \rho u_j \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_j u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = u_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + u_j \rho f_j - \frac{\partial q_j}{\partial x_j}. \quad (2.24)$$

El tercer y cuarto término en el lado izquierdo se anulan por el primer y tercer término del lado derecho al considerar (2.17) que corresponde a la conservación del momento. Reescribiendo (2.24) se obtiene la ecuación que expresa la conservación de energía térmica:

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial e}{\partial x_k} = \sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial q_j}{\partial x_j}. \quad (2.25)$$

Los términos que se fueron eran los correspondientes a la energía mecánica del sistema; la multiplicación de cada componente de la fuerza de cuerpo por la velocidad u_j da la tasa de trabajo hecho por las fuerzas mecánicas. La ecuación (2.25) es el balance de energía térmica cuando se sustrae el término de energía mecánica y usualmente se le conoce como *ecuación de energía*. El lado izquierdo de (2.25) representa la tasa de cambio de energía interna; el primer término corresponde al cambio temporal mientras que el segundo es debido a los cambios convectivos locales causados por el flujo. El lado derecho representa la causa del cambio de la energía interna; el primer término corresponde a la conversión de energía mecánica en energía térmica debido a las tensiones superficiales, parte de esta conversión es reversible y la otra irreversible. El segundo término representa la tasa con que el calor sale o entra al sistema por medio de conducción.

2.1.7. Ecuaciones constitutivas

Las ecuaciones constitutivas se utilizan para relacionar los nueve elementos del tensor de esfuerzos σ_{ij} con el *tensor de tasa de deformación* e_{kl} por medio de un conjunto de parámetros. El tensor e_{kl} cuantifica la tasa de rotación y de corte del elemento de fluido considerado y su deducción explícita se da en el Apéndice B. Este tiene su forma analítica de la siguiente manera:

$$e_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (2.26)$$

donde:

$$\text{Tasa de rotación} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (2.27)$$

$$\text{Tasa de corte} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (2.28)$$

Todos los parámetros que relacionan el tensor σ_{ij} con e_{kl} , a excepción de dos, son evaluados analíticamente mientras que los restantes son determinados empíricamente. Ciertas observaciones y postulados sobre el tensor de esfuerzos son considerados. Estos son:

1. Cuando el fluido está en reposo la tensión y presión superficial hidrostática ejercida por el fluido es la presión termodinámica.
2. El tensor de esfuerzos σ_{ij} está linealmente relacionado con el tensor de tasa de deformación e_{kl} y depende únicamente de él.
3. Dado que no hay acción de corte en una rotación de cuerpo rígido del fluido los términos de corte del tensor no actúan en tal movimiento.
4. No existen direcciones preferenciales en el fluido por lo que sus propiedades son funciones de punto.

La condición 1 requiere que el tensor de esfuerzos sea de la forma:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2.29)$$

donde τ_{ij} actúa únicamente en el movimiento del fluido y se conoce como *tensor de tensiones de corte*. p corresponde a la presión termodinámica y el término es negativo debido a la convención usada en la cual las tensiones normales son positivas cuando son de naturaleza de tracción. Las incógnitas que restan en la ecuación constitutiva es el término para las tensiones de

corte τ_{ij} . La condición 2 postula que el tensor de esfuerzos, y por lo tanto el tensor de tensiones de corte, está linealmente relacionado al tensor de tasa de deformación. Esta característica es lo que distingue a los fluidos Newtonianos.

Existen nueve elementos para el tensor τ_{ij} que pueden ser escritos como una combinación lineal de los nueve elementos del tensor de tasa de deformación e_{kl} por lo que existen un total de 81 parámetros que son necesarios para relacionar a τ_{ij} con e_{kl} , esto quiere decir que es necesario un tensor de orden cuatro. La expresión general para τ_{ij} acorde con la condición 2 es:

$$\tau_{ij} = \alpha_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}. \quad (2.30)$$

Acorde con la condición 3 si el campo de flujo está realizando una simple rotación de cuerpo rígido no habrá tensiones de corte en el fluido. Para un cuerpo rígido la parte antisimétrica de $\partial u_k / \partial x_l$ no será cero, por lo tanto, en orden de satisfacer la condición 3 los coeficientes de esta parte del tensor de tasa de deformación deberán ser cero. Esto es, la relación constitutiva para los esfuerzos deberá ser de la forma:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2} \alpha_{ijkl} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (2.31)$$

Los 81 elementos del tensor de cuarto rango α_{ijkl} están aún indeterminados. Aplicamos la condición 4 que es conocida como *condición de isotropía* la cual garantiza que el resultado obtenido deberá ser independiente de la orientación del sistema de coordenadas elegido. De relaciones tensoriales es posible demostrar que el tensor isotrópico de cuarto rango más general es de la forma:

$$\alpha_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \gamma (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (2.32)$$

donde λ , μ y γ son escalares. Para la obtención de (2.32) es un camino tedioso donde hay que considerar una serie de rotaciones de coordenadas e inflecciones para después aplicar la condición de invarianza. Con este procedimiento es posible reducir los 81 parámetros en el tensor general α_{ijkl} a sólo tres cantidades independientes en el caso isotrópico. Para el caso de un tensor de orden cuatro que relaciona el tensor de esfuerzos de corte con el tensor de tasa de deformación no únicamente tendrá que ser isotrópico sino también deberá ser simétrico en vista de satisfacer la condición 3 por lo que γ deberá ser cero. Con todo lo anterior podemos escribir a τ_{ij} como:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2} [\lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})] \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right). \quad (2.33)$$

Usando el hecho que $\delta_{kl} = 0$ si $l \neq k$ se tiene que:

$$\frac{1}{2}\lambda\delta_{ij}\delta_{kl}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right) = \lambda\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}.$$

De la misma forma, reemplazando k por i y l por j obtenemos:

$$\frac{1}{2}\mu\delta_{ik}\delta_{jl}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right) = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right).$$

El tensor de esfuerzos de corte resulta:

$$\tau_{ij} = \lambda\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right). \quad (2.34)$$

La relación constitutiva para los esfuerzos para un fluido Newtoniano es:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \lambda\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right). \quad (2.35)$$

Los nueve elementos de σ_{ij} están ahora expresados en términos de la presión y el gradiente de velocidades además de dos coeficientes, λ y μ . Los coeficientes λ y μ no pueden ser determinados analíticamente y deben ser buscados experimentalmente.

La segunda relación constitutiva involucra el flujo de calor dado por el vector \mathbf{q} debido a fenómenos de conducción. La ley de Fourier para la conducción de calor establece que el flujo de calor por conducción es proporcional al negativo del gradiente de temperatura [23]:

$$\mathbf{q} = -\xi\nabla T \quad ; \quad q_j = -\xi\frac{\partial T}{\partial x_j}. \quad (2.36)$$

Esta expresión es la ecuación constitutiva para el flujo de calor.

2.1.8. Coeficientes de viscosidad

Los parámetros λ y μ deben ser determinados empíricamente por lo que es necesario establecer una interpretación física de estos parámetros. Consideremos un corte simple de un fluido incompresible que tiene como campo de velocidad:

$$u = u(y) \quad ; \quad v = w = 0.$$

Este tipo de fenómeno puede producirse si el fluido está contenido entre dos placas paralelas que están separadas por una distancia L , estando fija la placa

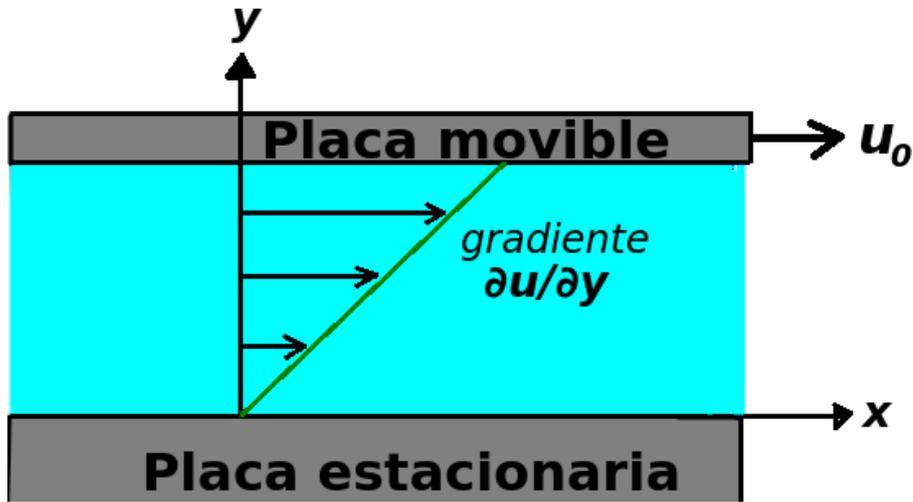


Figura 2.4: Fluido contenido entre placas paralelas en las cuales una está inmóvil y la otra se mueve con velocidad constante u_0 . Se muestra esquemáticamente el gradiente de velocidad dado por $\partial u/\partial y$.

en $y = 0$ y la placa en $y = L$ moviéndose en la dirección x con velocidad constante u_0 (ver Figura 2.4). Las componentes del tensor de esfuerzos pueden ser evaluadas: utilizando (2.35) obteniendo:

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \mu \frac{du}{dy},$$

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p,$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0.$$

Las componentes normales de los esfuerzos están definidos por la presión termodinámica y las componentes fuera de la diagonal diferentes de cero son proporcionales al gradiente de la velocidad con μ el parámetro de proporcionalidad. De la ley de Newton de la viscosidad se sabe que el factor de proporcionalidad entre las tensiones de corte y el gradiente de la velocidad en un corte de flujo corresponde a la *viscosidad dinámica* [24]. Por lo anterior, el parámetro μ corresponde a la viscosidad dinámica del fluido. La *viscosidad cinética* está definida por $\nu \equiv \mu/\rho$ y es también utilizada en problemas de mecánica de fluidos.

El parámetro λ es usualmente conocido como el *segundo coeficiente de viscosidad*. Con el fin de conocer su significado físico hagamos el siguiente análisis.

El promedio de los esfuerzos (o tensiones) normales es la presión mecánica en el fluido y es igual a un tercio de la traza del tensor de esfuerzos:

$$-\bar{p} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (2.37)$$

La presión mecánica es puramente hidrostática ó hidrostática más una componente inducida por las tensiones que resultan del movimiento del fluido que será, en general, diferente de la presión termodinámica p . Con (2.35) la presión mecánica resulta:

$$\begin{aligned} -\bar{p} &= \frac{1}{3} \left[\left(-p + \lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \left(-p + \lambda \frac{\partial u_k}{\partial u_k} + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(-p + \lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right], \\ -\bar{p} &= -p + \lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} = -p + \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \frac{\partial u_k}{\partial x_k}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

La diferencia entre la presión termodinámica y la presión mecánica es proporcional a la divergencia del vector velocidad. El factor de proporcionalidad está usualmente referido como la *viscosidad de bulto* y se denota comunmente con la letra κ .

$$p - \bar{p} = \kappa \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \quad ; \quad \kappa = \lambda + \frac{2}{3} \mu. \quad (2.39)$$

Por cuestiones de interpretación física de los coeficientes de viscosidad es preferido discutir sobre μ y κ dejando a λ definida como $\lambda \equiv \kappa - \frac{2}{3} \mu$. Con el fin de identificar el significado físico de la viscosidad de bulto algunos resultados de la teoría cinética de los gases son usados. La presión mecánica es una medida de la energía traslacional de las moléculas únicamente mientras que la presión termodinámica es una medida de la energía total que incluye modos vibracionales y rotacionales de energía además de la energía traslacional. Para los líquidos otros tipos de energía deben de ser incluidos tal como la atracción intermolecular. Estos diferentes modos de energía molecular tienen diferentes tiempos de relajación por lo que en el campo de flujo es posible tener transferencia de energía de un modo hacia otro. La viscosidad de bulto es una medida de esta transferencia de energía, del modo traslacional hacia otro tipo de modos, tal como lo expresa (2.39). Si el fluido es un gas monoatómico, el único modo de energía molecular es el modo traslacional por lo que la presión mecánica y la presión termodinámica son las mismas, así $\kappa = 0$ y $\lambda = -\frac{2}{3} \mu$, que se conoce como la *relación de Stokes*. Esto igual se cumple para fluidos incompresibles.

2.1.9. Ecuaciones de Navier-Stokes

La ecuación de conservación de momento (2.17) seguida de las ecuaciones constitutivas para fluidos newtonianos dan lugar a las ecuaciones de Navier-Stokes, las cuales se obtienen de la siguiente manera. Teniendo en cuenta la expresión analítica para el tensor de esfuerzos, el término $\partial\sigma_{ij}/\partial x_i$ puede ser evaluado explícitamente:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[-p\delta_{ij} + \lambda\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right], \\ \frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_i} &= -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right],\end{aligned}\quad (2.40)$$

donde se consideró $i = j$. Sustituyendo (2.40) en (2.17):

$$\rho\frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_k\frac{\partial u_j}{\partial x_k} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho f_j \quad (2.41)$$

Las ecuaciones (2.41) son tres ecuaciones escalares para los valores posibles de j y son conocidas como las *ecuaciones de Navier-Stokes* y es el caso más general para el modelo planteado. En frecuentes ocasiones el fluido se asume que es incompresible y el coeficiente de viscosidad dinámica puede ser considerado constante. Bajo estas condiciones el segundo término del lado derecho de (2.41) es cero y el término de viscosidad de corte pasa a ser:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] = \mu \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_i} \right] = \mu \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_i}.$$

El término de viscosidad de corte es proporcional al laplaciano del vector velocidad con la constante de proporcionalidad como la viscosidad dinámica. Con lo anterior podemos escribir:

$$\rho\frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_k\frac{\partial u_j}{\partial x_k} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \mu\frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_i} + \rho f_j \quad (2.42)$$

En notación vectorial:

$$\rho\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \mu\nabla^2\mathbf{u} + \rho\mathbf{f}. \quad (2.43)$$

La expresión anterior es la forma más conocida para las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan la evolución de los fluidos deducidas en el siglo XIX y que a día de hoy sigue sin conocerse una solución analítica general, solo existen soluciones para casos particulares

2.1.10. Ley de Stokes

La ley de Stokes surge al calcular la fuerza de arrastre sobre una partícula de geometría esférica que se mueve a través de un fluido. Esta ley emana de un caso particular de las ecuaciones de Navier-Stokes que es el siguiente. Consideremos primero las ecuaciones de Navier-Stokes sin dimensiones en el caso que no existen fuerzas externas sobre el fluido o son despreciables:

$$Re \left(\frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + (\mathbf{u}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{u}^* \right) = -\nabla^* p^* + \nabla^{*2} \mathbf{u}^*, \quad (2.44)$$

donde $\mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{L}$ y $\nabla^* = L\nabla$ con L una longitud característica del sistema, $\mathbf{u}^* = \frac{\mathbf{u}}{U}$ con U la velocidad del fluido respecto del objeto que se mueve en él, $t^* = \frac{t}{L/U}$, $p^* = \frac{pL}{\mu U}$ y Re se conoce como el *número de Reynolds*. Este número es de suma importancia en la mecánica de fluidos y está definido por:

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (2.45)$$

donde ρ es la densidad del fluido y μ es la viscosidad dinámica del fluido. El número de Reynolds cuantifica la tasa de fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas dentro de un fluido que está sujeto a un movimiento interno relativo causado por diferentes velocidades del fluido. Este número nos permite catalogar el régimen en el cual estamos trabajando: para números grandes de Reynolds, $Re \gg 1$, las fuerzas inerciales dominan a las viscosas y el flujo es turbulento, mientras que para bajos números de Reynolds, $Re \ll 1$, las fuerzas viscosas dominan a las inerciales y se presenta una turbulencia despreciable conociéndose como flujo laminar.

Stokes consideró un régimen de bajos números Reynolds para deducir la fuerza de arrastre para la partícula esférica que no rota, además de considerar un fluido incompresible. Para deducir la ley de Stokes seguiremos el camino que presentan los autores Benavides y Kurzweg en las referencias [25, 26] respectivamente. Ya que estamos en el régimen de bajos números de Reynolds, el lado izquierdo de la ec. (2.44) puede despreciarse. Al escribir el resultado de la consideración anterior y al volver a las variables con dimensiones se obtiene:

$$\nabla^* p^* = \nabla^{*2} \mathbf{u}^* \quad \implies \quad \nabla p = \mu \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2.46)$$

Las ecuaciones anteriores son conocidas como las *ecuaciones de Stokes* y son un caso particular de las ecuaciones de Navier-Stokes. Las ecuaciones de Stokes describen las propiedades dinámicas de un fluido en el régimen de bajos Reynolds. Para deducir la ley de Stokes hacemos lo siguiente: nos

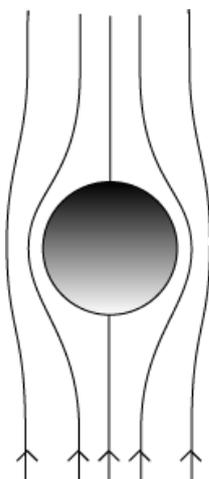


Figura 2.5: Perfil del corte transversal de la partícula esférica en el fluido y las líneas de flujo. Imagen de Google.

montamos en el marco de referencia de la partícula esférica y hacemos un corte transversal al perfil de flujo tal como se muestra en la Figura 2.5, lo cual es posible por la simetría del problema. El hacer esto nos reduce a un problema en dos dimensiones y nos permite concebirlo como si la partícula esférica fuese una obstrucción en un canal de flujo 2-D de forma circular. Procedemos a calcular la presión y las tensiones que ejerce el fluido sobre la superficie del contorno circular al fluir e integramos sobre la superficie esférica para encontrar la fuerza de arrastre debido a las fuerzas viscosas sobre la partícula. Debido a la geometría del problema consideramos coordenadas esféricas. Se asume una velocidad nula en la componente azimutal, u_ϕ , por lo que solo habrá componentes en la dirección radial u_r y tangencial u_θ para $r > r_p$ con r_p el radio de la partícula esférica considerada. En coordenadas esféricas el gradiente de presión y el laplaciano del vector velocidad están dados por:

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \right), \quad (2.47)$$

$$\nabla^2 \mathbf{u} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \theta} \right). \quad (2.48)$$

De la hidrodinámica sabemos que podemos expresar el campo de velocidades para un flujo 2-dimensional a través de la *función de corriente* (*stream function*) ψ de la siguiente manera:

$$\mathbf{u} = \nabla \times \vec{\psi}, \quad (2.49)$$

donde $\vec{\psi} = (0, 0, \psi)$ y $\mathbf{u} = (u, v, 0)$. En coordenadas esféricas:

$$u_r = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad ; \quad u_\theta = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}. \quad (2.50)$$

Consideramos la vorticidad dada por $\vec{\omega} = \nabla \times \mathbf{u}$ lo que nos da:

$$\nabla \times \mathbf{u} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r u_\theta) - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \hat{\phi}. \quad (2.51)$$

Teniendo en cuenta la siguiente identidad vectorial:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2.52)$$

Si asumimos una densidad del fluido constante, $\frac{dp}{dt} = 0$, y considerando la ecuación de la conservación de la masa (2.16) podemos escribir:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.53)$$

La ec. (2.53) y la definición de vorticidad nos permite escribir las ecuaciones de Stokes de la siguiente forma:

$$\nabla p = -\mu \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) = -\mu \nabla \times \vec{\omega}. \quad (2.54)$$

Introducimos el operador Q dado por [27]:

$$Q = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (2.55)$$

Este operador nos permite escribir la vorticidad como:

$$\omega_\phi = -\frac{1}{r \sin \theta} (Q\psi). \quad (2.56)$$

Al utilizar las ecuaciones (2.51), (2.54), (2.55) y (2.56) podemos escribir lo siguiente:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\mu}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial (Q\psi)}{\partial \theta} \quad ; \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = -\frac{\mu}{r \sin \theta} \frac{\partial (Q\psi)}{\partial r}. \quad (2.57)$$

Al derivar respecto a θ la expresión para $\frac{\partial p}{\partial r}$ y al derivar respecto a r la expresión $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ se obtiene:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \theta \partial r} = \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} (Q\psi) \right) \right), \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r \partial \theta} = -\frac{\mu}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (Q\psi) \right). \quad (2.59)$$

Restamos ambas cantidades y se obtiene:

$$\frac{\mu}{\sin \theta} \left[\frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial (Q\psi)}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} (Q\psi) \right] = 0, \quad (2.60)$$

$$Q^2 \psi = 0.$$

La ecuación anterior puede ser resuelta por el método de separación de variables si proponemos la siguiente sustitución [27]:

$$\psi(r, \theta) = f(r) \sin^2 \theta. \quad (2.61)$$

Al hacer esta sustitución nos permite reducir la ecuación (2.60) a una ecuación diferencial ordinaria de 4to orden de tipo Euler para la función $f(r)$:

$$r^4 f'''' - 4r^2 f'' + 8r f' - 8f = 0. \quad (2.62)$$

Hacemos la sustitución proponiendo que $f(r) = r^n$ lo que nos lleva a una ecuación polinomial de orden cuatro para n cuyas raíces se pueden buscar con ayuda de algún lenguaje intepretado y estas resultan ser $n = -1, 1, 2$ y 4 . La solución general para la ec. (2.62) es:

$$f(r) = \frac{A}{r} + Br + Cr^2 + Dr^4. \quad (2.63)$$

Los valores de las constantes A, B, C y D se obtienen al considerar las condiciones a la frontera conocidas como de no-resbalamiento, que significa que ambas componentes de la velocidad se hacen cero en la superficie, $u_r = 0$ y $u_\theta = 0$ en $r = r_p$, y que la componente radial u_r tiende a $v_0 \cos \theta$ cuando $r \rightarrow \infty$. Al tomar estas consideraciones la función de corriente para el flujo de Stokes resulta:

$$\psi(r, \theta) = v_0 \left(\frac{r_p^3}{4r} - \frac{3r_p r}{4} + \frac{r^2}{2} \right) \sin^2 \theta. \quad (2.64)$$

De este último resultado y utilizando la definición para las componentes de la velocidad y el gradiente radial para la presión dado anteriormente, obtenemos explícitamente:

$$u_r = v_0 \left(\frac{r_p^3}{2r^3} - \frac{3r_p}{2r} + 1 \right) \cos \theta \quad ; \quad u_\theta = v_0 \left(\frac{r_p^3}{4r^3} + \frac{3r_p}{4r} - 1 \right) \sin \theta, \quad (2.65)$$

$$p = - \left(\frac{3r_p \mu v_0}{2r^2} \right) \cos \theta. \quad (2.66)$$

La fuerza de arrastre puede ser ahora calculada al integrar el tensor de tensiones (2.35) en su parte tangencial y normal considerando coordenadas esféricas. Estas integrales son sobre la superficie esférica que corresponde a la de la partícula que se mueve en el fluido. En el cálculo de p esta corresponde a la tensión normal a la superficie. Llevamos acabo la integral sobre la presión para obtener la fuerza normal a la superficie en la dirección z debido al campo de presión, esto es:

$$F_{\text{presión}} = -2\pi r_p^2 \int_0^\pi p \sin \theta \cos \theta d\theta = 3\pi r_p \mu v_0 \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = 2\pi r_p \mu v_0, \quad (2.67)$$

donde el factor $\sin \theta$ apareció por el diferencial de área en coordenadas esféricas y el $\cos \theta$ por la proyección de la fuerza en la componente z . La fuerza debido a la viscosidad de las tensiones tangenciales puede ser calculada utilizando las componentes del tensor de tensiones de corte (2.34) en coordenadas esféricas, τ_{rr} y $\tau_{r\theta}$, que están dadas por:

$$\tau_{rr} = 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \quad ; \quad \tau_{r\theta} = \mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (2.68)$$

Tal como fue hecho con la presión, la fuerza de corte se obtiene al integrar sobre la superficie de la partícula esférica de la siguiente manera:

$$F_{\text{corte}} = \int (\tau_{rr} \cos \theta - \tau_{r\theta} \sin \theta) dA. \quad (2.69)$$

Los factores $\cos \theta$ y $\sin \theta$ se deben a que estamos considerando la proyección sobre el eje z y el signo menos a que ambas componentes actúan en direcciones opuestas, tanto en la componente de flujo como en la perpendicular al mismo, al arrastre debido a la viscosidad. Así:

$$F_{\text{corte}} = 2\pi r_p^2 \int_0^\pi (\tau_{rr} \cos \theta - \tau_{r\theta} \sin \theta) \sin \theta d\theta. \quad (2.70)$$

Al sustituir las expresiones explícitas de (2.68) se obtiene:

$$F_{\text{corte}} = -\frac{3\pi r_p^2 \mu v_0}{2} \int_0^\pi \left(-\frac{r_p}{r_p^2} - \frac{r_p^3}{r_p^4} \right) \sin^3 \theta d\theta = 3\pi r_p \mu v_0 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta$$

$$F_{\text{corte}} = 4\pi r_p \mu v_0. \quad (2.71)$$

Finalmente, la fuerza sobre la superficie que corresponde a la fuerza de arrastre debido al fluido es la contribución de la fuerza normal debida a la presión,

$F_{\text{presión}}$, y la fuerza tangencial debido a las tensiones de corte, F_{corte} , por lo tanto:

$$\begin{aligned} F_{\text{superficie}} &= F_{\text{presión}} + F_{\text{corte}} = 2\pi r_p \mu v_0 + 4\pi r_p \mu v_0, \\ F_{\text{superficie}} &= 6\pi r_p \mu v_0. \end{aligned} \quad (2.72)$$

La expresión (2.72) corresponde a la ley de Stokes derivada por el hace alrededor de 150 años [28]. Nótese que dos tercios de la fuerza de arrastre se debe a las fuerzas viscosas de corte y un tercio a la presión de arrastre.

2.1.11. Modificación a la ley de Stokes

Condición de no-resbalamiento

Como vimos en la sección anterior, algunas consideraciones explícitas son necesarias para poder deducir la ley de Stokes. Estas son: 1) Considerar que la partícula no gira por lo que sólo tiene energía cinética traslacional y 2) La condición de que las componentes de la velocidad se anulen en la superficie esférica de la partícula conocida como condición de no-resbalamiento. En el caso macroscópico estas situaciones se satisfacen lo suficientemente bien como para preocuparnos por los efectos que pudieran causar el no tomar en cuenta las consecuencias de que no se satisfagan. Sin embargo al considerar fenómenos en escala mucho menores al mundo macroscópico, estas condiciones no se satisfacen lo suficiente y pueden generar que lo predicho por la mecánica de fluidos no concuerde con lo observado. En su artículo Matthews y Hill [29] hacen un análisis analítico de flujos alrededor de nanoesferas y nanocilindros en el régimen de bajos números de Reynolds para fluidos Newtonianos considerando que la condición de no-resbalamiento no se satisface. Para esto hacen un reemplazo de una condición límite que trata de cuantificar el deslizamiento debido al flujo tangencial sobre la superficie. Aplican las condiciones a la frontera de Navier y utilizan el método de expansiones asintóticas emparejadas [30], la cual posee un único parámetro para tomar en cuenta el deslizamiento sobre la superficie del fluido y se conoce como *longitud de deslizamiento* l . Este parámetro se supone es del orden de magnitud de la longitud de deslizamiento y expresa la relación entre la velocidad relativa y la tensión viscosa tangencial.

Se tiene que para un fluido Newtoniano incompresible, la parte viscosa del tensor de tensiones o la tensión adicional viene dada por $\mathbf{S} = 2\mu\mathbf{D}$ donde \mathbf{D} es la tasa de tensor de deformación que está dado por:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right]. \quad (2.73)$$

La condición de frontera de Navier en la superficie implica que $u_\theta \propto D_{r\theta}$ [32]:

$$D_{r\theta} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{1}{r} \left(u_\theta - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (2.74)$$

En la superficie de una esfera se cumple que la velocidad normal es $u_r = 0$ y por lo tanto $\partial u_r / \partial \theta = 0$ por lo que las condiciones de frontera de Navier en la superficie están dadas por:

$$u_\theta = l \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \quad \text{en} \quad r = r_p, \quad (2.75)$$

con l la longitud de deslizamiento. Al considerar esta modificación a las condiciones a la frontera para el caso expuesto en la sección anterior y seguir un procedimiento complejo, que puede ser consultado en la referencia [29], se puede demostrar que la fuerza de arrastre que ejerce un fluido sobre una esfera que se mueve en él es:

$$F_{\text{superficie}} = 6\pi\mu r_p v_0 (1 + 2l^*) (1 + 3l^*)^{-1} \left[1 + \frac{3}{8} R_e (1 + 2l^*) (1 + 3l^*)^{-1} \right], \quad (2.76)$$

donde l^* es un parámetro sin dimensiones dado por $l^* = l/r_p$ y R_e es el número de Reynolds.

Ley de Stokes para objetos no esféricos

Otra condición explícita para obtener la ley de Stokes es que la partícula sea de una geometría esférica. Como vimos anteriormente esto es necesario para poder manejar y calcular las integrales sobre la superficie de manera analítica. Sin embargo, la ley de Stokes puede extenderse a un objeto que no tenga geometría esférica considerando la interacción del fluido con el objeto como la interacción con dos esferas análogas, una con la misma área proyectada y otra con la misma área de superficie del objeto. Este enfoque utiliza lo que se conoce como *factor de forma dinámico* Q el cual es de naturaleza empírica. El autor Leith en su artículo dado en la referencia [31] analiza varios casos para el valor Q y los pone a prueba experimentalmente para determinar el mejor valor empírico.

El factor de forma dinámico se define para un objeto con cualquier geometría como una constante de proporción que multiplica a la ley de Stokes, la cual cambia de acuerdo con la orientación del objeto.

$$F_{\text{superficie}} = 3\pi\mu v_0 d_n Q, \quad (2.77)$$

donde d_n es el diámetro de una esfera cuya área proyectada es la misma área del objeto proyectada en una dirección normal al movimiento. La teoría básica que está detrás del factor Q es lo antes mencionado al deducir la ley de Stokes, dos tercios de la fuerza de arrastre se debe a las fuerzas viscosas de corte y un tercio a la presión de arrastre. La forma de arrastre debido a la integración de la presión del fluido sobre la superficie del objeto debe de estar asociado con el área del objeto proyectado en la dirección normal a su movimiento. Por lo anterior, la forma de arrastre para un objeto no esférico se puede expresar a través del arrastre debido a la ley de Stokes de una esfera con la misma área proyectada que el área del objeto proyectado en la dirección normal al movimiento. El arrastre debido a la fricción se asocia con la superficie efectiva total del objeto no esférico. Esto es:

$$F_{\text{superficie}} = 3\pi\mu v_0 [(1/3)d_n + (2/3)d_s] = 3\pi\mu v_0 d_n [1/3 + (2/3)(d_s/d_n)]$$

$$F_{\text{superficie}} = 3\pi\mu v_0 d_n Q.$$

En el trabajo presentado por Leith concluye que la mejor aproximación para el factor Q es:

$$Q = 0.357 + 0.684(d_s/d_n) + 0.00154(\text{relación de longitud}) + 0.0104(\text{relación de eje}), \quad (2.78)$$

donde d_s es el diámetro de la esfera cuya superficie efectiva es igual a la del objeto y

$$\text{relación de longitud} = \frac{(\text{eje paralelo a la dirección de movimiento})^2}{\text{área proyectada a la dirección normal de movimiento}},$$

$$\text{relación de eje} = \frac{\text{mayor}}{\text{menor}} \text{ eje en la proyección del área normal a la dirección de mov.}$$

Para obtener la expresión (2.78) se hace una regresión de mínimos cuadrados para ajustar datos experimentales presentados en [31].

2.2. Movimiento Browniano y Respuesta Lineal

La teoría presentada en la sección anterior considera implícitamente sistemas relativamente grandes y que están en el equilibrio térmico. La termodinámica asume que las propiedades térmicas de los sistemas pueden ser reemplazados por sus promedios pero al coconsiderar sistemas pequeños las fluctuaciones

comienzan a tomar relevancia. Recordemos que el límite termodinámico se satisface cuando $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ y $\frac{N}{V} = \rho = \text{constante}$. El interés de la tesis es trabajar con sistemas nanométricos por lo que es necesario considerar los límites en que las leyes de la termodinámica no se satisfacen del todo. En esta escala las fluctuaciones alrededor del equilibrio toman importancia por lo que es necesario establecer el marco teórico de la física en este régimen. Esto lo haremos siguiendo el camino que toman los autores Blundell y Reichl en las referencias [33, 34].

En 1932, Onsager demostró que la reversibilidad temporal en la dinámica Newtoniana impone ciertas relaciones entre los procesos de decaimiento en un sistema complejo [35]. Las fluctuaciones que se presentan alrededor del equilibrio decaen en promedio de acuerdo a las mismas leyes macroscópicas que gobiernan el decaimiento de un sistema fuera del equilibrio al equilibrio. La teoría de respuesta lineal provee una herramienta para fluctuaciones alrededor del equilibrio al aplicar una fuerza externa “débil” sobre el sistema. El sistema responde al estímulo de manera que depende enteramente en el espectro de las fluctuaciones de equilibrio. La respuesta es medida por la *susceptibilidad*. El teorema de fluctuación-disipación relaciona la susceptibilidad con la función de correlación para fluctuaciones en el equilibrio. Acorde con este teorema, el espectro de las fluctuaciones de equilibrio determina la tasa de absorción de energía de los campos externos.

2.2.1. Movimiento Browniano

La dinámica de una partícula Browniana provee un paradigma para describir procesos en equilibrio y fuera de él. Nos enfocaremos en una partícula grande (partícula Browniana) en comparación a los átomos del fluido en el cual está inmersa. El teorema de equipartición implica que el movimiento traslacional de una partícula Browniana a una temperatura T fluctúe debido a que la partícula deberá tener una energía cinética media dada por $\frac{1}{2}m\langle u^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$. Einstein, en su artículo de 1905 sobre el movimiento Browniano [36], notó que la misma fuerza aleatoria que causa este movimiento peculiar de una partícula también causaría resistencia si la partícula fuese arrastrada a través del fluido. El movimiento agitado de la partícula Browniana es consecuencia de los golpes aleatorios que recibe por la densidad de fluctuaciones del fluido en equilibrio. Esta densidad de fluctuaciones es una consecuencia de la naturaleza discreta (átomos, moléculas) de la materia. Esto puso en evidencia en la escala macroscópica de la naturaleza atómica de la materia en la escala microscópica. La ecuación que describe el movimiento Browniano corresponde

a la ecuación de Langevin y está dada por:

$$m\dot{u}_i = -\gamma u_i + F_i(t), \quad (2.79)$$

donde γ es una constante de frenado debido a la fricción, $F_i(t)$ es la componente i -ésima de una fuerza aleatoria que en promedio en un periodo suficientemente largo de tiempo es cero, $\langle F_i \rangle = 0$, además de tener un espectro de ruido blanco:

$$\langle F_i(t_1)F_i(t_2) \rangle = A\delta(t_2 - t_1), \quad (2.80)$$

donde A es una medida de la fuerza. El movimiento de la partícula Browniana es más lento al de los átomos del fluido lo que nos permite separar sus movimientos. Para $t = 0$ suponemos como condiciones iniciales, $u_i(0) = u_0$ y $x_i(0) = x_0$, lo que lleva a las siguientes soluciones de la ec. (2.79):

$$u_i(t) = u_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{e^{-\frac{\gamma}{m}t}}{m} \int_0^t F_i(s) e^{\frac{\gamma}{m}s} ds, \quad (2.81)$$

$$x_i(t) = x_0 + \frac{m}{\gamma} u_0 \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)}\right) F_i(s) ds. \quad (2.82)$$

Ya que la naturaleza de F_i es estocástica, se tiene que $u_i(t)$ y $x_i(t)$ también son estocásticas.

2.2.2. Funciones de correlación

Las funciones de correlación describen como están relacionadas estadísticamente dos variables físicas tal como la posición y la velocidad. Es decir, cuantifican como las variables varían entre sí en promedio en el tiempo y en el espacio. La tasa de cambio de la velocidad u_i está dada por:

$$\dot{u}_i(t) = \frac{u_i(t + \Delta t) - u_i(t)}{\Delta t} \quad (2.83)$$

en el límite que $\Delta t \rightarrow 0$. Considerando lo anterior en la ec. (2.79) y multiplicando por $u_i(0)$ da:

$$\frac{u_i(0)u_i(t + \Delta t) - u_i(0)u_i(t)}{\Delta t} = -\frac{\gamma}{m}u_i(0)u_i(t) + \frac{u_i(0)F_i(t)}{m}. \quad (2.84)$$

Al promediar la ecuación anterior y considerando que $\langle u_0 F_i(t) \rangle = 0$ ya que u_i y F_i no están correlacionadas, nos lleva a:

$$\frac{\langle u_i(0)u_i(t + \Delta t) \rangle - \langle u_i(0)u_i(t) \rangle}{\Delta t} = -\frac{\gamma}{m} \langle u_i(0)u_i(t) \rangle, \quad (2.85)$$

y al tomar el límite en que $\Delta t \rightarrow 0$ lleva a:

$$\frac{d}{dt}\langle u_i(0)u_i(t)\rangle = -\frac{\gamma}{m}\langle u_i(0)u_i(t)\rangle, \quad (2.86)$$

lo que nos permite demostrar que para la partícula Browniana, la función de correlación para la velocidad es:

$$\langle u_i(0)u_i(t)\rangle = \langle u_i(0)^2\rangle e^{-\frac{\gamma}{m}t}. \quad (2.87)$$

El resultado anterior nos dice que para tiempos largos la correlación entre las velocidades es prácticamente nula. El valor $\langle u_i(0)^2\rangle$ viene dado por el hecho que la partícula Browniana está en un baño térmico donde se satisface el teorema de equipartición, $\frac{1}{2}m\langle u_i(0)^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T$. Para el desplazamiento cuadrático medio al considerar $x_0 = 0$ (lo cual es fácil hacer al desplazar el origen de coordenadas) se obtiene de la manera siguiente. Multiplicamos la ec. (2.79) por x y escribimos $\dot{x}_i = u_i$:

$$mx_i\ddot{x}_i = -\gamma x_i\dot{x}_i + x_i F_i(t). \quad (2.88)$$

Considerando $\frac{d}{dt}(x_i\dot{x}_i) = x_i\ddot{x}_i + \dot{x}_i^2$ se tiene:

$$m\frac{d}{dt}(x_i\dot{x}_i) = x_i\dot{x}_i^2 - \gamma x_i\dot{x}_i + x_i F_i(t). \quad (2.89)$$

Promediamos la ec. anterior al considerar que x_i y F_i no están correlacionadas, es decir, $\langle x_i F_i\rangle = \langle x_i\rangle\langle F_i\rangle = 0$. Al utilizar el teorema de equipartición, $\frac{1}{2}m\langle \dot{x}_i^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T$, podemos escribir:

$$m\frac{d}{dt}\langle x_i\dot{x}_i\rangle = k_B T - \gamma\langle x_i\dot{x}_i\rangle, \quad (2.90)$$

La ecuación anterior tiene como solución:

$$\langle x_i\dot{x}_i\rangle = Ce^{-\gamma t/m} + \frac{k_B T}{m}. \quad (2.91)$$

Considerando las condiciones iniciales antes dadas se encuentra que $C = -k_B T/\gamma$, por lo tanto:

$$\langle x_i\dot{x}_i\rangle = \frac{k_B T}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}). \quad (2.92)$$

Utilizando la identidad $\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\langle x_i^2\rangle = \langle x_i\dot{x}_i\rangle$, se obtiene al resolver la ecuación diferencial:

$$\langle x_i^2\rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} \left[t - \frac{m}{\gamma} + \frac{m}{\gamma} e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right]. \quad (2.93)$$

A tiempos cortos el desplazamiento cuadrático medio incrementa cuadráticamente, $\langle x_i^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{\gamma} t^2$, mientras que en tiempos largos el incremento es lineal, $\langle x_i^2 \rangle \rightarrow \frac{2k_B T}{\gamma} t$. Con estos resultados es posible demostrar que el valor de la fuerza estocástica es $A = 2m\gamma u_0^2$ y por el teorema de equipartición $A = 2\gamma k_B T$.

2.2.3. Teoría de respuesta lineal

Las fluctuaciones en el equilibrio en un sistema decaen, en promedio, acorde a las mismas leyes macroscópicas que describen el decaimiento de sistemas fuera del equilibrio al equilibrio. El teorema de fluctuación-disipación muestra que es posible analizar las fluctuaciones en el equilibrio al aplicar un campo externo que acopla a partículas en el medio, pero es demasiado débil para afectar el medio. Consideramos el desplazamiento de la variable $x(t)$ como resultado de aplicar una fuerza f . Asumimos que la respuesta es lineal, pero que puede haber cierto retardo en la manera que el sistema responde. La forma más general de escribir esto es de la manera siguiente: el promedio del valor de x al tiempo t es $\langle x(t) \rangle_f$, donde el subíndice f denota que la fuerza f ha sido aplicada, está dado por:

$$\langle x(t) \rangle_f = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') f(t') dt', \quad (2.94)$$

donde $K(t-t')$ es la función respuesta. Por causalidad, la función respuesta debe de satisfacer que sea nula antes de que la fuerza sea aplicada, es decir:

$$K(t-t') = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t' \\ K(t-t') & \text{si } t > t' \end{cases}. \quad (2.95)$$

Antes de continuar, hagamos la transformada de Fourier de (2.94) que está dada por:

$$x^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} x(t). \quad (2.96)$$

La ec. (2.94) en (2.96) es la convolución de las funciones K y f , y por el teorema de convolución se tiene:

$$\langle x^*(\omega) \rangle_f = K^*(\omega) f^*(\omega). \quad (2.97)$$

Nótese que la función respuesta en el espacio de Fourier $K^*(\omega)$ puede ser compleja. La parte real da la parte del desplazamiento que está en fase con

la fuerza, mientras que la parte imaginaria da un desplazamiento de $\frac{\pi}{2}$ fuera de fase con la fuerza. Esto último corresponde con la disipación debido a que la fuerza externa hace trabajo sobre el sistema a una tasa que está dada por la fuerza multiplicada por la velocidad, $f(t)\dot{x}(t)$, y este trabajo se disipa como calor. Por lo tanto el sistema responderá al campo y absorberá energía de él por medio de calor.

De la ec. (2.94) podemos escribir al promedio de la velocidad como $\langle u(t) \rangle_f = K(t)F_0$. Considerando la ec. (2.79) con un término extra de una fuerza constante, $F_0 = ma$, al promediarla en el tiempo bajo la acción de la fuerza $f = F_0$ se obtiene:

$$\frac{d\langle u(t) \rangle_f}{dt} + \frac{\gamma}{m}\langle u \rangle_f = a. \quad (2.98)$$

Al considerar la expresión para $\langle u(t) \rangle_f$ se obtiene la ecuación para la función respuesta:

$$\frac{dK(t)}{dt} + \frac{\gamma}{m}K(t) = \frac{1}{m}, \quad (2.99)$$

la cual tiene como solución:

$$K(t) = \frac{1}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right), \quad (2.100)$$

donde se consideró (2.95). La ec. (2.100) nos dice que el sistema responderá asintóticamente hasta un valor dado por $\frac{1}{\gamma}$, que corresponde al momento en que absorbe energía por unidad de tiempo de manera constante y este lo disipará por medio de calor.

Sigamos construyendo la función respuesta de una manera más general. Podemos incluir la causalidad al introducir la función escalón de Heaviside $\theta(t)$ y una función $y(t)$ que es igual a $K(t)$ cuando $t > 0$ y puede ser igual a cualquier función cuando $t < 0$. Así:

$$K(t) = y(t)\theta(t). \quad (2.101)$$

Por conveniencia para la siguiente derivación, diremos que $y(t) = -K(|t|)$ cuando $t < 0$, lo que hace a $y(t)$ una función impar y $y^*(\omega)$ puramente imaginaria. Por el teorema de convolución inverso, la transformada de Fourier de $K(t)$ está dada por:

$$K^*(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \theta^*(\omega' - \omega) y^*(\omega'). \quad (2.102)$$

Considerando la función escalón como:

$$\theta(t) = \begin{cases} e^{-\epsilon t} & \text{si } t > 0 \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases}, \quad (2.103)$$

en el límite en que $\epsilon \rightarrow 0$ la transformada de Fourier está dada por:

$$\theta^*(\omega) = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} e^{-\epsilon t} = \frac{1}{i\omega + \epsilon} = \frac{\epsilon}{\omega^2 + \epsilon^2} - \frac{i\omega}{\omega^2 + \epsilon^2}. \quad (2.104)$$

Al tomar el límite $\epsilon \rightarrow 0$, tenemos:

$$\theta^*(\omega) = \pi\delta(\omega) - \frac{i}{\omega}. \quad (2.105)$$

Sustituyendo lo anterior en la ec. (2.102) da:

$$K^*(\omega) = \frac{1}{2}y^*(\omega) - \frac{i}{2\pi}\mathcal{P} \int_{-\infty}^\infty \frac{y^*(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega}, \quad (2.106)$$

donde \mathcal{P} denota el número principal de Cauchy. Podemos ahora escribir a $K^*(\omega)$ en términos de su parte real e imaginaria:

$$K^*(\omega) = K^{*'}(\omega) + iK^{*''}(\omega), \quad (2.107)$$

y ya que $y^*(\omega)$ es puramente imaginaria, la ec. (2.106) da:

$$iK^{*''}(\omega) = \frac{1}{2}y^*(\omega), \quad (2.108)$$

y por lo tanto:

$$K^{*'}(\omega) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{K^{*''}(\omega')}{\omega' - \omega}. \quad (2.109)$$

La expresión anterior es una de las *relaciones de Kramers-Kronig* que conectan la parte real e imaginaria de la función respuesta. Al considerar $\omega = 0$ obtenemos:

$$K^{*'}(0) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{K^{*''}(\omega')}{\omega'}. \quad (2.110)$$

Seguido la función respuesta es llamada *susceptibilidad generalizada* y cuando $K^{*'}(0)$ se conoce como *susceptibilidad estática*. Como se discutió anteriormente, la parte imaginaria de la función respuesta corresponde con la disipación del sistema. La ec. (2.110) demuestra que la susceptibilidad estática (la respuesta a frecuencia cero) está relacionada con la integral de la disipación total del sistema. Estas últimas expresiones tienen relación con el teorema de fluctuación-disipación.

2.3. Estados fuera de equilibrio

En la sección anterior nos centramos en discutir la física de sistemas relativamente pequeños en los cuales los límites termodinámicos no se satisfacen del todo. Como es sabido, la termodinámica está desarrollada considerando el equilibrio térmico y los procesos que suceden en ella se consideran cuasiestáticos, es decir, son lo suficientemente lentos como para considerar que en cada instante de tiempo el sistema está en equilibrio térmico. En los sistemas pequeños las fluctuaciones alrededor del equilibrio toman importancia tal como lo vimos en la sección anterior. Cuando jalamos la molécula de fullereno en el agua, el sistema completo se perturba y se sale del equilibrio térmico ya que el campo ficticio externo que actúa sobre los átomos de la molécula suministra energía transfiriendo esta a las moléculas de agua a través de transferencia de momento. Por lo anterior, es necesario tomar en cuenta el marco teórico con el que son estudiados este tipo de fenómenos para poder abordar y considerar sus consecuencias. Para esto nos concentraremos en el marco que nos da la teoría cinética y seguiremos el camino dado por García-Colín y demás en la referencia [38].

2.3.1. Fenómenos de transporte

Los fenómenos de transporte forman la base de los procesos físicos dependientes del tiempo en los cuales hay flujo de masa, de momento lineal, momento angular y energía. Las ecuaciones que describen estos flujos contienen los coeficientes indeterminados tales como el de difusión, conductividad térmica, viscosidad, entre otros. Estas cantidades son necesarias conocerse desde el punto de vista teórico ya que se presentan en ecuaciones fundamentales como las de la hidrodinámica como parámetros empíricos. Definamos algunas ideas fundamentales para poder entender teóricamente el concepto de la viscosidad.

Trayectoria libre media

En lo siguiente se considerarán algunas propiedades de un gas que dependen del hecho de que las moléculas constituyentes tienen un tamaño finito y efectúan colisiones unas con otras. Aunque en la tesis trabajamos con un líquido y no con un gas, esto nos es útil para deducir analíticamente expresiones para la viscosidad y entender con mayor detalle la naturaleza física de esta misma. La definición de la trayectoria libre media de un gas corresponde a la distancia que en promedio recorre una molécula entre dos colisiones sucesivas y la designamos por la letra griega ξ . Supongamos que en un instante

dado todas las moléculas se congelan menos una. Las moléculas se consideran esféricas y elásticas con diámetro d . La molécula en movimiento tendrá una velocidad promedio \bar{u} y un radio efectivo d lo que se representa esquemáticamente en la Figura 2.6. La sección transversal efectiva de impacto de la

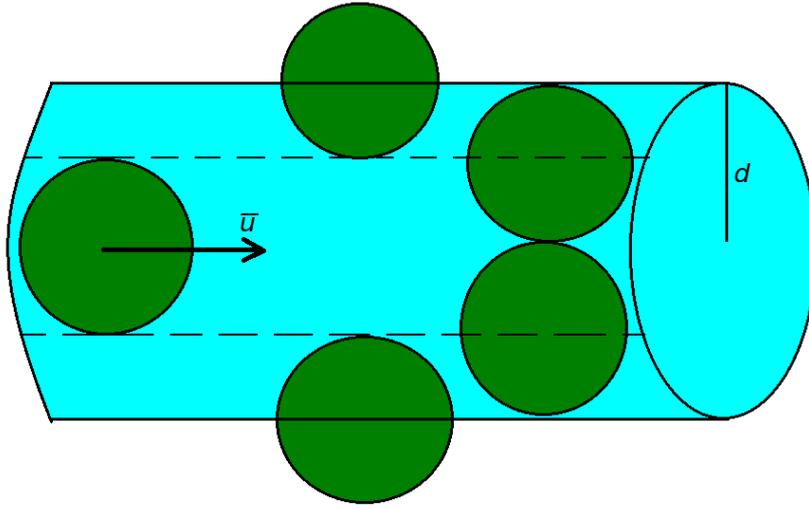


Figura 2.6: Cilindro que genera la partícula al avanzar y colisionar. La partícula tiene velocidad \bar{u} y colisionará con las partículas que tengan centro de volumen en $\sigma\bar{u}t$.

molécula es:

$$\sigma = \pi d^2 \quad (2.111)$$

que es la llamada sección transversal de colisión. Se tiene que al transcurrir un tiempo t la molécula ha recorrido una distancia $\bar{u}t$ generando un volumen cilíndrico en su trayectoria dado por $\sigma\bar{u}t$, por lo cual el número de colisiones en el tiempo t con otras moléculas del gas es $\sigma n\bar{u}t$, donde n es el número de moléculas por unidad de volumen.

La frecuencia de las colisiones la denotaremos por la letra Z y está dada por:

$$Z = \frac{\sigma n\bar{u}t}{t} = \sigma n\bar{u}. \quad (2.112)$$

Se define ξ como:

$$\xi \equiv \frac{\text{distancia promedio recorrida en } t}{\text{número de colisiones en } t} = \frac{\bar{u}t}{Zt} = \frac{\bar{u}}{Z},$$

lo que nos da:

$$\xi = \frac{1}{\sigma n}. \quad (2.113)$$

En un gas ideal la trayectoria libre media es inversamente proporcional a la densidad n . La frecuencia de colisiones es diferente al tomar en cuenta que todas las moléculas están en movimiento. Si todas las moléculas se mueven con una rapidez dada por u , entonces $Z = \pi d^2 n \bar{u}_r$ donde \bar{u}_r es el promedio de la velocidad relativa entre ellas. Para calcular \bar{u}_r se designa θ como el ángulo entre la partícula de estudio y el haz de partículas. Puesto que se asume que todas las partículas tienen velocidad u , al utilizar la ley de cosenos se encuentra que $u_r = u^2 + u^2 - 2u^2 \cos \theta$. Después de un poco de álgebra y promediando, podemos obtener la expresión final:

$$\bar{u}_r = 2\overline{u \sin(\theta/2)}. \quad (2.114)$$

Sea $p(\theta)d\theta$ la probabilidad de que ocurra θ en un intervalo $d\theta$ del espacio de velocidades. Entonces, si tenemos una esfera de radio u (espacio de velocidades) y mantenemos el radio fijo, el diferencial de superficie es $dA_u = u^2 \sin \theta d\theta d\phi$, por lo que si integramos en el ángulo ϕ , tenemos $2\pi u^2 \sin \theta d\theta$.

Podemos con esto definir la probabilidad como la razón de esta superficie a la superficie total de la esfera y obtener:

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi u^2 \sin \theta d\theta}{4\pi u^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (2.115)$$

Por lo tanto:

$$\overline{\sin(\theta/2)} = \int_0^\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) p(\theta)d\theta = \frac{2}{3}.$$

Al sustituir en la ecuación para la velocidad relativa promedio:

$$\bar{u}_r = \frac{4}{3}\bar{u}, \quad (2.116)$$

y la frecuencia de colisiones será

$$Z = \pi d^2 \frac{4}{3} n \bar{u}. \quad (2.117)$$

La trayectoria libre media queda dada por:

$$\xi = \frac{\bar{u}}{Z} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi d^2 n} = \frac{3}{4} \frac{1}{\sigma n} \quad (2.118)$$

la cual corresponde a la fórmula de Clausius. Si consideramos una distribución de Maxwell se puede demostrar que el factor $\frac{3}{4}$ se sustituye por $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

El número de moléculas que colisiona en un elemento de volumen dV por unidad de tiempo es:

$$nZdV = n\frac{\bar{u}}{\xi}dV$$

Las moléculas que colisionan en dV son emitidas de forma isotrópica. La fracción que lo hace en un ángulo sólido $d\Omega$ dirigiéndose hacia el elemento de área dA es:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\mathbf{r} \cdot d\mathbf{A}}{4\pi r^3}.$$

Al tomar esto en cuenta e integrar considerando a $e^{-r/\xi}$, la probabilidad de que una molécula recorra la distancia r sin colisionar, se obtiene que el número de moléculas que colisiona con un diferencial de área, dA , por unidad de tiempo y por unidad de área es:

$$\frac{1}{4}n\bar{u}. \quad (2.119)$$

2.3.2. Viscosidad

Consideremos un objeto macroscópico que está inmerso en un fluido en reposo y que no está sometido a ninguna fuerza externa. Si el objeto está en equilibrio igual estará en reposo. Si el objeto comienza a moverse a través del fluido, este ya no estará en reposo. Las interacciones moleculares responsables de que se alcance la situación de equilibrio se manifiestan en la escala macroscópica como una fuerza de rozamiento neta que actúa sobre el objeto que se mueve, de modo que la velocidad de este va disminuyendo. Esta fuerza es en aproximación proporcional a la velocidad con la que se mueve en el fluido. El valor de la fuerza depende de la propiedad del fluido que conocida como *viscosidad*. En la sección 2.1.8 se dió una explicación más detallada de lo que es el coeficiente de viscosidad desde el punto de vista de la mecánica de fluidos. En esta sección nos centraremos en calcular dicho coeficiente desde el punto de vista de la teoría cinética para deducirlo teóricamente y entender de una mejor manera su naturaleza física.

Cálculo del coeficiente de viscosidad para un gas diluido

Para este caso calcularemos el coeficiente de viscosidad a base de consideraciones microscópicas. Supongamos que el gas tiene una componente de velocidad media u_x , la cual suponemos pequeña comparada con la velocidad

térmica media de las moléculas, y que además es función de y , $u_x = u_x(y)$. Como se dijo en la sección 2.1.8, este tipo de fenómeno puede producirse si el fluido está contenido entre dos placas paralelas que están separadas por una distancia L , estando fija la placa en $y = 0$ y la placa en $y = L$ moviéndose en la dirección x con velocidad constante u_0 (ver Figura 2.4). Consideremos ahora cualquier plano $y = \text{constante}$. El origen microscópico de la tensión σ_{yx} que actúa a través de este plano puede entenderse cualitativamente observando que las moléculas situadas por encima del plano marcado con y en la Figura 2.7 tienen una componente x de la cantidad de movimiento un poco

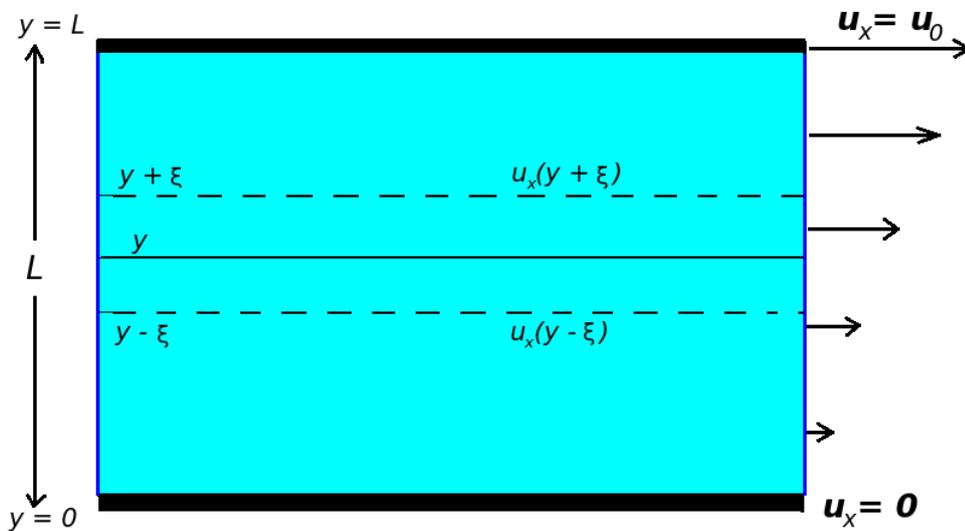


Figura 2.7: Fluido contenido entre dos placas las cuales una está en reposo ($y = 0$) y la otra se mueve con velocidad constante u_0 ($y = L$) en dirección positiva de las x . En el sistema existe un gradiente de velocidades, $\partial u_x / \partial y$, el cual está representado por las flechas del lado derecho.

mayor que las moléculas que están debajo de este plano. Las moléculas que atraviesan este plano poseen esta componente x de la cantidad de movimiento, por lo que las moléculas de gas que están situadas debajo del plano ganan cantidad de movimiento en la dirección x a través de las colisiones entre las moléculas. De manera inversa, las moléculas que están en la parte encima del plano pierden cantidad de movimiento en la dirección x ya que las moléculas que proceden de la parte inferior del plano tienen una cantidad menor de cantidad de movimiento en la dirección x . La segunda ley de Newton enuncia que el cambio en la cantidad de movimiento por unidad de tiempo es igual a la fuerza aplicada. Con esto podemos decir que la fuerza ejercida por

las moléculas de gas que están por encima de un plano por las moléculas de gas que están encima de él, es igual a la ganancia neta de cantidad de movimiento por unidad de tiempo de las moléculas de gas que están encima del plano procedente de las moléculas de gas que están debajo de él. Así, la tensión σ_{yx} está dada por el aumento medio por unidad de tiempo y por unidad de área del plano de la componente x de la cantidad de movimiento del gas situado encima del plano, debido al transporte neto de cantidad de movimiento por las moléculas que cruzan este plano.

Hagamos algunas suposiciones simples pero razonables con el fin de calcular el coeficiente de viscosidad. Supongamos que todas las moléculas del gas se mueven con una misma velocidad que corresponde a su velocidad media \bar{u} . Si existen n moléculas por unidad de volumen, un tercio de ellas tienen velocidades predominantemente a lo largo del eje y . La mitad de ellas, que corresponde a $\frac{1}{6}n$ moléculas por unidad de volumen, tienen una velocidad \bar{u} en dirección $+y$ y la otra mitad en dirección $-y$. Consideremos ahora el plano señalado en y . Habrá entonces $\frac{1}{6}n\bar{u}$ de moléculas que en la unidad de tiempo cruzarán la unidad de área de este plano desde abajo; análogamente habrá $\frac{1}{6}n\bar{u}$ moléculas que harán lo mismo pero desde arriba. Por la definición de la trayectoria libre media ξ se cumple que las moléculas que cruzan el plano desde abajo han sufrido, en promedio, su última colisión a una distancia ξ por debajo de este plano. Ya que la velocidad media $u_x = u_x(y)$ depende de y , las moléculas que ocupan la posición $(y - \xi)$ tienen, en promedio, una componente x media de la velocidad $u_x(y - \xi)$. Cada una de estas moléculas de masa m transporta a través del plano una componente x media de la cantidad de movimiento $mu_x(y - \xi)$. Con esto, la cantidad de movimiento transportada por unidad de tiempo y por unidad de área a través del plano en sentido hacia arriba es:

$$\frac{1}{6}n\bar{u} [mu_x(y - \xi)]. \quad (2.120)$$

De la misma manera, al considerar las moléculas que proceden de la parte superior del plano en donde han sufrido su última colisión en la posición $(y + \xi)$ se obtiene que:

$$\frac{1}{6}n\bar{u} [mu_x(y + \xi)]. \quad (2.121)$$

Restando las expresiones (2.120) y (2.121) obtenemos el transporte molecular neto de la componente x media de la cantidad de movimiento por unidad de tiempo y por unidad de área desde abajo hacia arriba del plano para las consideraciones expuestas. La tensión σ_{yx} resulta:

$$\sigma_{yx} = \frac{1}{6}n\bar{u} [mu_x(y - \xi)] - \frac{1}{6}n\bar{u} [mu_x(y + \xi)]$$

$$\sigma_{yx} = \frac{1}{6}nm\bar{u} [u_x(y - \xi) - u_x(y + \xi)]. \quad (2.122)$$

Suponemos que el recorrido libre medio ξ es pequeño en comparación con las dimensiones en las que el gradiente de velocidad $\partial u_x/\partial y$ varía apreciablemente, por lo que podemos desarrollar en serie de Taylor la velocidad, $u_x(y \pm \xi) \sim u_x \pm \xi \frac{\partial u_x}{\partial y}$. Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \sigma_{yx} &= \frac{1}{6}nm\bar{u} \left[\left(u_x - \xi \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) - \left(u_x + \xi \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) \right] \\ \sigma_{yx} &= \frac{1}{6}nm\bar{u} \left(-2\xi \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y}, \end{aligned} \quad (2.123)$$

donde:

$$\mu \equiv \frac{1}{3}nm\bar{u}\xi. \quad (2.124)$$

La ec. (2.123) muestra que σ_{yx} es proporcional al gradiente de la velocidad $\partial u_x/\partial y$ como se había obtenido en la sección de mecánica de fluidos. La ec. (2.124) nos proporciona una expresión explícita aproximada para el coeficiente de viscosidad μ en función de los parámetros microscópicos que caracterizan a las moléculas del gas.

Recordemos que hicimos algunas simplificaciones para obtener la expresión anterior por lo que el factor $\frac{1}{3}$ puede generar desconfianza. Si consideramos el valor obtenido en (2.119) para una distribución de Maxwell, $\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}$, al sustituir en (2.124) da:

$$\mu = \frac{m\bar{u}}{3\sqrt{2\pi d^2}}. \quad (2.125)$$

Para la velocidad media \bar{u} puede obtenerse un resultado suficientemente realista a partir del teorema de equipartición de la energía:

$$\frac{1}{2}m\overline{u_x^2} = \frac{1}{2}k_B T \quad \implies \quad \overline{u_x^2} = \frac{k_B T}{m}.$$

La velocidad media de una molécula depende únicamente de la temperatura de la forma $T^{1/2}$ pero no del número de moléculas por unidad de volumen n . A una temperatura dada T , también es independiente de la presión del gas, $p = nk_B T$. Esto es importante de hacer notar ya que afirma que, en el caso de la Figura 2.7, la fuerza viscosa ejercida por el gas sobre la placa móvil superior es la misma si la presión del gas entre las dos placas es, como ejemplo, igual a 1 mm de mercurio o si se aumenta a 1,000 mm de mercurio. En primera instancia esto puede parecer extraño ya que con un aumento de

moléculas se esperaría que aumentara el transporte de momento entre los planos. Esta aparente paradoja se resuelve al observar que si se duplica el número de moléculas de gas, existirá el doble de moléculas disponibles para transportar cantidad de movimiento desde una placa a otra, pero el recorrido libre medio ξ de cada molécula se reduce también a la mitad, por lo que puede transportar una cantidad de movimiento determinada durante la mitad de distancia anterior. Por lo anterior, la transferencia neta de cantidad de movimiento por unidad de tiempo permanece invariable. El hecho de que la viscosidad de un gas a una temperatura dada sea independiente de su densidad fue deducido primeramente por Maxwell en 1860, demostrándolo experimentalmente él mismo posteriormente.

Para una densidad arbitrariamente grande del gas esto ya no es válido. Para deducir el resultado (2.123) se hicieron dos hipótesis importantes:

1. El gas es suficientemente diluido como para despreciar la probabilidad de que tres o más moléculas se acerquen de manera simultánea, tanto que puedan interactuar apreciablemente, por lo que estamos admitiendo implícitamente colisiones de solo dos partículas. Esto se justifica si la densidad n es lo suficientemente baja tal que:

$$\xi \gg d. \quad (2.126)$$

2. El gas es suficientemente denso para que las moléculas colisionen predominantemente con otras moléculas y no con las paredes del recipiente. Esto implica que n es lo suficientemente grande tal que:

$$\xi \ll L, \quad (2.127)$$

siendo L la dimensión lineal más pequeña del recipiente.

Si ponemos atención, nos damos cuenta que las hipótesis anteriores son equivalentes a las propuestas en (2.2) cuando establecimos la hipótesis del medio continuo. Si las colisiones moleculares son semejantes a las de esferas rígidas, la sección eficaz σ es un número independiente de T , por lo que según la ec. (2.125) la dependencia de μ con la temperatura es:

$$\mu \propto T^{1/2}. \quad (2.128)$$

En general, σ depende de la velocidad media \bar{u} de las moléculas. Como $\bar{u} \propto T^{1/2}$, σ también depende de la temperatura. Experimentalmente μ varía con la temperatura más rápidamente que en (2.128), aproximadamente como

$T^{0.7}$. Esto se comprende por el hecho de que existe, además de una fuerza de interacción repulsiva entre dos moléculas, una débil interacción atractiva de largo alcance (interacción de Lennard-Jones). Esta interacción aumenta la probabilidad de colisión entre moléculas, pero se hace menos efectiva a temperaturas más elevadas donde la velocidad de ellas es mayor y se desvían más fácilmente.

Nótese que la viscosidad de un gas aumenta cuando se eleva la temperatura lo que es muy diferente a la viscosidad de un líquido. Para un líquido generalmente la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. La razón para esta diferencia es que las moléculas en un líquido están muy próximas entre sí y la trayectoria libre media deja de tener un significado preciso. Por lo anterior, la transferencia de cantidad de movimiento a través de un plano en un líquido se produce por las fuerzas directas existentes entre las moléculas situadas en lados adyacentes del plano, lo mismo que en virtud del movimiento molecular a través del plano.

Capítulo 3

Metodología

Los experimentos *in silico* consistieron en cálculos numéricos de dinámica molecular. Los pasos de las dinámicas con las que se trabajó fueron de 1 fs. Se utilizó un bulto de agua de forma cilíndrica como recipiente para realizar los experimentos. El modelo del agua fue el TIP3P con interacciones intermoleculares explícitas y en ellas se introdujeron moléculas de fullereno las cuales fueron arrastradas a través del fluido con una fuerza constante de diferentes magnitudes. El software con el que se trabajó fue escrito su parte principal en Fortran y las interacciones entre moléculas fueron paralelizadas con CUDA, herramienta del lenguaje C. A continuación se detallará más a fondo en cada una de las especificaciones del método.

3.1. Dinámica molecular

3.1.1. Force fields

Las moléculas de agua y de fullereno fueron simuladas a través de los habituales *force field* que consideran la aproximación armónica para interacciones de átomos entre dímeros, trímeros y tetrámeros. El potencial armónico general que modela las moléculas es el siguiente:

$$V_{\text{armónico}} = \sum_i \frac{k_d}{2} (r_i - r_0)^2 + \sum_i \frac{k_t}{2} (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_i \frac{k_{te}}{2} (\phi_i - \phi_0)^2. \quad (3.1)$$

El primer término corresponde a las interacciones de dímeros con k_d la constante de fuerza y r_0 la distancia de relajación, el segundo término es la interacción entre trímeros con k_t la constante de fuerza y θ_0 el ángulo de relajación, y el tercer término es la interacción entre tetrámeros con k_{te} la constante de fuerza y ϕ_0 el ángulo de relajación.

En el caso de la molécula de agua se consideraron interacciones intermoleculares de dímeros (enlaces O–H) y trímeros (enlaces H–O–H), lo que se aprecia en la Figura 3.1.

Las moléculas de fullereno que fueron consideradas son el C_{20} , C_{60} y C_{70} (ver Figura 3.2). Para la molécula de C_{20} se utilizaron interacciones intermo-

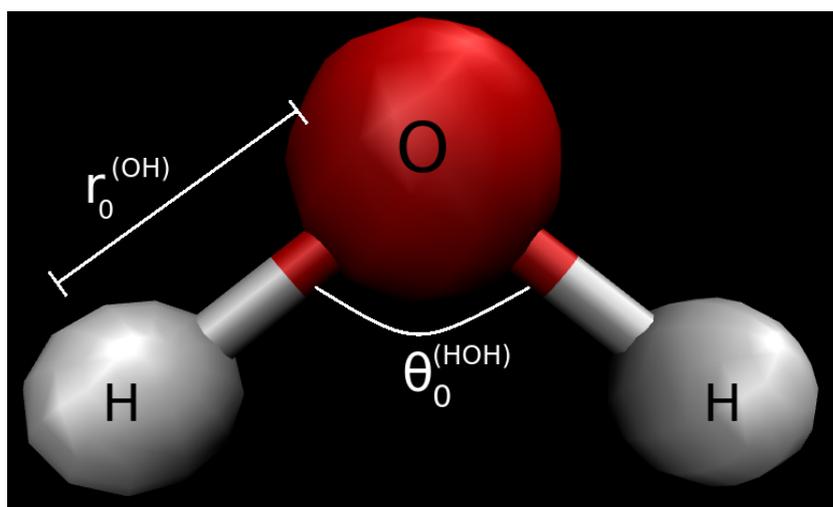


Figura 3.1: Representación esquemática de la molécula de agua H_2O .

leculares de dímeros, trímeros y tetrámeros. La molécula de C_{20} es la molécula más sencilla de las posibles para los fullerenos. Esta molécula cuenta con 12 caras en las cuales todas son pentágonos. Las moléculas de C_{60} y C_{70} fueron simuladas con interacciones de dímeros y trímeros solamente. Los fullerenos presentan 12 caras que corresponden a pentágonos y las demás corresponden a hexágonos. Es necesario considerar que las distancia de relajación, ángulo de relajación y las constantes de fuerza para los enlaces que forman parte de la cara de un hexágono son diferentes a las de un pentágono. Para los fullerenos considerados, a excepción del C_{20} , todas las caras de pentágonos están aisladas y sus vecinos son hexágonos. Para todas las moléculas de fullereno se utilizaron los ángulos de relajación de trímeros correspondientes a su figura correspondiente, es decir, para las caras que formaban un pentágono $\theta_0^{(p)} = 108^\circ$ y para las de hexágonos $\theta_0^{(h)} = 120^\circ$.

Para las interacciones no ligadas las cuales consisten en las interacciones entre las moléculas, se consideraron potenciales de Lennard-Jones (LJ) y de

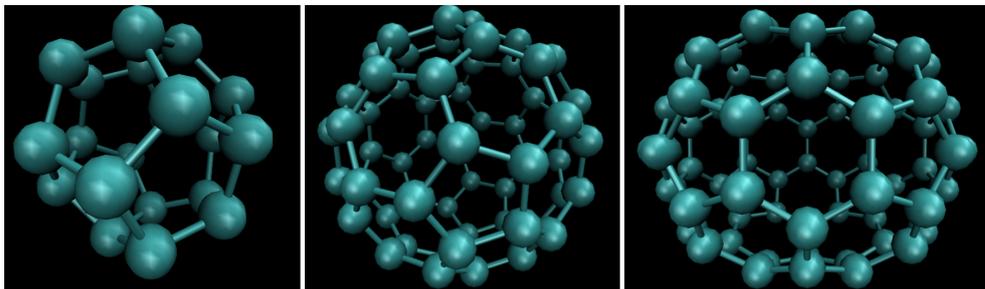


Figura 3.2: De izquierda a derecha se muestran esquemáticamente las moléculas de C_{20} , C_{60} y C_{70} .

Coulomb:

$$V_{LJ} = \sum_{i>j}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] ; \quad V_C = \sum_{i>j}^N k_C \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ corresponde a la distancia, ϵ_{ij} el pozo del potencial de LJ y σ_{ij} la distancia en la que el potencial LJ se hace cero, todo esto entre las moléculas i y j . q_i y q_j son las cargas de las moléculas i y j , y $k_C = 0.529 \text{ Eh}\text{\AA}/e^2$ es la constante de Coulomb.

Parámetros de los Force Field

Los parámetros con los que fueron corridas las dinámicas corresponden a los que aparecen en los cuadros 3.1 y 3.2. La interacción fullereno-agua se llevo a cabo con parámetros que se obtuvieron con cálculos de ab initio utilizando DFT-SAPT (*density functional theory-symmetry-adapted*) en el trabajo [39]. Los parámetros para los fullerenos, a excepción de la molécula de C_{20} , fueron tomados de la referencia [40]. Para la molécula del C_{20} se hicieron cálculos de DFT con el funcional B3LYP para poder parametrizar utilizando el software NWChem [41]. La manera en que se realizaron los cálculos fue de la siguiente forma: primeramente se optimizó la geometría de la molécula y después se desplazaron los átomos necesarios para mover la geometría acorde al grado de libertad correspondiente (dímero, trímero o tetrámero), considerando explícitamente toda la molécula, y se calculó la energía correspondiente a cada geometría para después ajustar una curva y con ello obtener los parámetros de interés. Las gráficas de energía para obtener los parámetros se presentan en la sección de resultados. Las interacciones entre moléculas de agua se llevaron a cabo con los parámetros de la referencia [42].

	H ₂ O	C ₂₀	C _{60-p}	C _{60-h}	C _{70-p}	C _{70-h}
r_0 (Å)	0.957	1.40	1.40	1.46	1.41	1.45
k_d (Eh/Å ²)	1.914	1.11	1.15	1.08	1.15	1.08
k_t (Eh/rad ²)	0.239	1.084	1.28	1.28	1.28	1.28
k_c (Eh/rad ²)	-	0.737	-	-	-	-

Cuadro 3.1: Tabla con los parámetros de las distancias de relajación y constantes de fuerzas para los potenciales dados en (3.1). La indicación -p y -h refiere a los valores para los enlaces de pentágonos y hexágonos respectivamente.

Parámetros	Valores
ϵ_{H_2O}	2.423×10^{-4} Eh
ϵ_{H-C}	4.08×10^{-5} Eh
ϵ_{O-C}	1.656×10^{-4} Eh
σ_{H_2O}	3.151 Å
σ_{H-C}	2.640 Å
σ_{O-C}	3.372 Å
q_H	0.417 e
q_O	-0.834 e
q_C	0.0 e

Cuadro 3.2: Parámetros utilizados para las interacciones entre moléculas de los potenciales (3.2).

3.1.2. Algoritmos de integración numérica

Las simulaciones fueron realizadas con cálculos clásicos, es decir, la dinámica de cada uno de ellos se contempló que obedecían la segunda ley de Newton. Durante los cálculos numéricos se tomaron en cuenta dos tipos de átomos. El primer tipo de átomos se simuló su evolución temporal con el método de integración de Verlet, mientras que el segundo tipo de átomos fue simulado con el algoritmo de lo que se nombrará como átomos *langevianos*. Este último tipo de átomos se utilizó como termostato para termalizar el sistema y mantener una temperatura de manera lo suficientemente estable durante los cálculos numéricos. A continuación se hará una descripción más detallada de lo que consiste cada uno de los métodos de integración.

Método de integración Velocity-Verlet

El método de integración de Velocity-Verlet es un integrador numérico que es ampliamente utilizado en cálculos de dinámica molecular con el cual se pueden obtener las posiciones y velocidades a partir de la segunda ley de Newton [43]. El movimiento de una partícula que se mueve bajo la acción de un campo conservativo está dado por:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}(t)) = -\nabla_i V(\mathbf{r}(t)), \quad (3.3)$$

donde $\mathbf{r}(t) = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N(t))$ son los vectores posición de las N partículas del sistema, V es el potencial escalar, \mathbf{F}_i la fuerza total sobre la partícula i y m_i su masa. En este método las velocidades y posiciones de las partículas son calculadas de manera simultánea. Para discretizar y resolver numéricamente con valores iniciales la ec. (3.3) se elige un paso de tiempo Δt lo suficientemente pequeño, por lo que la secuencia de tiempo es $t_n = n\Delta t$. El objetivo es construir la secuencia de posiciones \mathbf{r}_n y velocidades \mathbf{v}_n de la trayectoria de la partícula lo más exacto posible. Para el desarrollo del método consideramos una partícula que se encuentra en un sistema de coordenadas cartesianas y nos centraremos en una sola componente, ya que el resultado que obtendremos es completamente generalizable para cualquier dimensión. Se puede llegar a pensar que las fluctuaciones en las posiciones podrían tener correlación, sin embargo se ha demostrado [44] que el ruido entre las coordenadas del sistema no está correlacionado, por lo que es posible tratar a cada coordenada de manera independiente.

Procederemos primero a obtener las ecuaciones de evolución para las velocidades con el método de Velocity-Verlet. Integramos la segunda ley de Newton en un intervalo de tiempo $[t_n, t_n + \Delta t]$ para la fuerza $F_i(x(t))$ y para la velocidad $v_i(t)$ en el intervalo $[v_i(t_n), v_i(t_n + \Delta t)]$. Esto es:

$$\int_{t_n}^{t_n + \Delta t} F_i(x(t)) dt = m_i \int_{v_i(t_n)}^{v_i(t_n + \Delta t)} dv_i. \quad (3.4)$$

Para poder resolver la integral del lado izquierdo requiere que se conozca a $x(t)$, sin embargo no conocemos su valor analítico. Su valor numérico al tiempo $t = t_n + \Delta t$ es posible obtenerse al hacer una expansión en serie de Taylor lo que nos permite escribir $F_i(x(t)) = F_i(t)$: Sin incluir términos mayores de segundo orden $O(|t - t_n|^2)$ se tiene:

$$F_i(t) = F_i(t_n) + F_i'(t_n)(t - t_n) + O(|t - t_n|^2). \quad (3.5)$$

Al sustituir la expansión (3.5) en (3.4) y realizar la integral se obtiene¹.

$$\begin{aligned}
& \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} [F_i(t_n) + F_i(t_n)(t - t_n) + O(|t - t_n|^2)] dt \\
&= \left[F_i(t_n)t + \frac{1}{2}F_i(t_n)(t - t_n)^2 \right]_{t_n}^{t_n+\Delta t} + O(|t - t_n|^2) \\
&= F_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{2}\dot{F}_i(t_n)\Delta t^2 + O(\Delta t^3). \tag{3.6}
\end{aligned}$$

La derivada de la fuerza respecto al tiempo la aproximamos con el límite:

$$\dot{F}_i(t) = \frac{F_i(t_n + \Delta t) - F_i(t_n)}{\Delta t}. \tag{3.7}$$

Sustituyendo (3.7) en (3.6) e integrando el lado derecho de (3.4) se obtiene la ecuación de evolución para el método Velocity-Verlet de la velocidad:

$$v_i(t_n + \Delta t) = v_i(t_n) + \frac{1}{2m} [F_i(t_n + \Delta t) + F_i(t_n)] \Delta t + O(\Delta t^2). \tag{3.8}$$

Es de observar que la velocidad no depende de las posiciones sino solo del campo de fuerzas.

La ecuación de Velocity-Verlet para la posición se obtiene integrando dos veces la segunda ley de Newton (3.3). La primer integral para los intervalos $t \in [t_n, t_n + \Delta t]$ y $\dot{x}_i \in [\dot{x}_i(t_n), \dot{x}_i(t_n + \Delta t)]$:

$$\int_{t_n}^{t_n+\Delta t} F_i(x(t))dt = m_i \int_{\dot{x}(t_n)}^{\dot{x}(t_n+\Delta t)} d\dot{x}. \tag{3.9}$$

Al evaluar y reacomodar términos se obtiene:

$$\dot{x}_i(t_n + \Delta t) = \dot{x}_i(t_n) + \frac{1}{m_i}F_i(t_n)(t - t_n) + \frac{1}{2m_i}\dot{F}_i(t_n)(t - t_n)^2 + O(\Delta t^3), \tag{3.10}$$

donde de nuevo se utilizó la expansión de Taylor para la fuerza (3.5). La segunda integral se hace para el mismo intervalo de tiempo y para $x_i \in [x_i(t_n), x_i(t_n + \Delta t)]$ como sigue:

$$\int_{x_i(t_n)}^{x_i(t_n+\Delta t)} dx_i = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \left[\dot{x}_i(t_n) + \frac{1}{m_i}F_i(t_n)(t - t_n) + \right.$$

¹Ya que estamos integrando, todas las potencias suben un grado por lo que $O(|t - t_n|^2) \rightarrow O(\Delta t^3)$

$$x_i \Big|_{x_i(t_n)}^{x_i(t_n+\Delta t)} = \left[\dot{x}_i(t_n)(t_n + \Delta t)(t - t_n)^2 + \frac{1}{6m_i} \dot{F}_i(t_n)(t - t_n)^3 \right]_{t_n}^{t_n+\Delta t} + O(\Delta t^4). \quad (3.11)$$

Al evaluar los límites de integración y acomodar términos se obtiene:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + \dot{x}_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{2m_i}F_i(t_n)\Delta t^2 + \frac{1}{6m_i}\dot{F}_i(t_n)\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (3.12)$$

Al tomar en cuenta (3.7) se tiene para la posición:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + v_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{2m_i}F_i(t_n)\Delta t^2 + O(\Delta t^3). \quad (3.13)$$

Con todo esto obtuvimos una expresión numérica para la velocidad (3.8) al tiempo t y otra expresión también numérica para la posición (3.13) con el método de Velocity-Verlet. Se truncaron términos superiores a segundo orden para la velocidad y de tercer orden para la posición.

El método para el algoritmo suponiendo que conocemos el campo de fuerzas F_i , la posición $x_i(t_n)$ y la velocidad $v_i(t_n)$, es el siguiente:

1. Calculamos la nueva posición $x_i(t_n + \Delta t)$ con (3.13).
2. Evaluamos el campo de fuerzas para la nueva geometría $F_i(x(t_n + \Delta t))$.
3. Calculamos la nueva velocidad $v_i(t_n + \Delta t)$ con (3.8).
4. Actualizamos el tiempo $t_n = t_n + \Delta t$.
5. Regresamos al paso 1.

Método de integración con la ecuación de Langevin

Como se mencionó al inicio de esta sección, los átomos que se denominan como langevianos son los utilizados como termostatos en las dinámicas. Estos átomos simulan la interacción con un reservorio implícito con el cual pueden transferir energía, lo que permite disipar ó tomar calor de él para mantener una temperatura regular. Este método nos permite simular que el sistema es implícitamente más grande ya que las partículas que se encuentran en las ‘orillas’ del sistema de simulación están en contacto con las demás partículas implícitas por medio de este algoritmo de evolución dado en la referencia [45].

Deduciremos el algoritmo de evolución siguiendo el camino dado por el autor Álvarez en su tesis [46].

La ecuación que simula la evolución temporal de este tipo de átomos es una ecuación tipo Langevin dada por:

$$m_i \ddot{x}_i(t) + \gamma \dot{x}_i(t) - G_i(t) - F_i(t) = 0, \quad (3.14)$$

donde $m_i \ddot{x}_i(t)$ es la fuerza resultante sobre el átomo i , $\gamma \dot{x}_i(t)$ como una fuerza de fricción, $G_i(t)$ es una fuerza estocástica sobre el átomo i y $F_i(t)$ la fuerza que mantiene la estructura de la molécula la cual está dada por algún potencial armónico del estilo (3.1). Para obtener los valores de las fuerzas estocásticas se exige el uso de una función de distribución, sin embargo por el momento nos centraremos en obtener las ecuaciones del tipo Velocity-Verlet y después ahondaremos en estos términos.

Para obtener las velocidades se sigue un procedimiento análogo al de Velocity-Verlet integrando la ecuación (3.14) en el intervalo $t \in [t_n, t_n + \Delta t]$. Para integrar la ecuación es necesario multiplicarla por un factor de integración dado por $e^{\gamma t}$ [47] lo que da:

$$e^{\gamma t} \dot{v}_i + e^{\gamma t} \gamma v_i = e^{\gamma t} m_i^{-1} (F_i(t) + G_i(t)). \quad (3.15)$$

La integración se obtiene como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [e^{\gamma t} v_i] &= m_i^{-1} e^{\gamma t} (F_i(t) + G_i(t)), \\ \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} \frac{d}{dt} [e^{\gamma t} v_i] dt &= m_i^{-1} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} (F_i(t) + G_i(t)) dt, \\ e^{\gamma t} v_i(t) \Big|_{t_n}^{t_n + \Delta t} &= m_i^{-1} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt + m_i^{-1} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Evaluamos y dejamos solo el lado izquierdo para $v(t_n + \Delta t)$ nos da:

$$\begin{aligned} e^{\gamma(t_n + \Delta t)} v_i(t_n + \Delta t) - e^{-\gamma t_n} v_i(t_n) &= \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt \\ &+ \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt \\ v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma(t_n + \Delta t)} \left[v_i(t_n) e^{-\gamma t_n} + \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} e^{\gamma t} F_i(t) dt + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. + \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{\gamma t} G_i(t) dt \right] \\
v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{\gamma(t-t_n)} F_i(t) dt \\
&+ \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{\gamma(t-t_n)} G_i(t) dt. \tag{3.17}
\end{aligned}$$

Hacemos la sustitución de la fuerza en serie de Taylor contemplada en (3.5) y se define la integral del término estocástico como [48]:

$$V_i = \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{\gamma(t-t_n)} G_i(t) dt. \tag{3.18}$$

El término anterior se tratará posteriormente. Al realizar las integrales sobre el término que contiene a la fuerza $F_i(t)$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{\gamma(t-t_n)} \left(F_i(t_n) + \dot{F}_i(t_n)(t-t_n) \right) dt + V_i, \\
v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} F_i(t_n) \left[\gamma^{-1} e^{\gamma(t-t_n)} \right]_{t_n}^{t_n+\Delta t} + \\
&+ \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \dot{F}_i(t_n) \left[\gamma^{-2} (\gamma(t-t_n) e^{\gamma(t-t_n)} - e^{\gamma(t-t_n)}) \right]_{t_n}^{t_n+\Delta t} + V_i. \tag{3.19}
\end{aligned}$$

Evaluando las integrales se obtiene:

$$\begin{aligned}
v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} F_i(t_n) \gamma^{-1} (e^{\gamma \Delta t} - 1) \\
&+ \frac{e^{-\gamma \Delta t}}{m_i} \dot{F}_i(t_n) \gamma^{-2} [\gamma \Delta t e^{\gamma \Delta t} - e^{\gamma \Delta t} + 1] + V_i. \\
v_i(t_n + \Delta t) &= e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + (\gamma m)^{-1} F_i(t_n) [1 - e^{-\gamma \Delta t}] + \\
&+ (m_i \gamma^2)^{-1} \dot{F}_i(t_n) [\gamma \Delta t - (1 - e^{-\gamma \Delta t})] + V_i. \tag{3.20}
\end{aligned}$$

Al hacer las siguientes sustituciones obtenemos una expresión más clara [49]:

$$c_0 = e^{-\gamma \Delta t}, \quad c_1 = (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_0), \quad c_2 = (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_1). \tag{3.21}$$

Es necesario multiplicar los términos que involucran a la fuerza $F(t_n)$ y su derivada respecto al tiempo $\dot{F}(t_n)$ por las siguientes expresiones, $\Delta t/\Delta t$ y $(\Delta t/\Delta t)^2$ respectivamente:

$$v_i(t_n + \Delta t) = e^{-\gamma \Delta t} v_i(t_n) + (m_i \gamma)^{-1} F_i(t_n) [1 - e^{-\gamma \Delta t}] \left(\frac{\Delta t}{\Delta t} \right)$$

$$\begin{aligned}
& +(m_i\gamma^2)^{-1}\dot{F}_i(t_n) [\gamma\Delta t - (1 - e^{-\gamma\Delta t})] \left(\frac{\Delta t}{\Delta t}\right)^2 + V_i \\
v_i(t_n + \Delta t) &= c_0v_i(t_n) + \frac{1}{m_i}c_1F_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{m_i}c_2\dot{F}_i(t_n)\Delta t^2 + V_i. \quad (3.22)
\end{aligned}$$

Al considerar la expresión $\dot{F}_i(t_n)$ dada por la definición de límite obtenemos la solución numérica de la velocidad para los átomos usados como termostatos:

$$v_i(t_n + \Delta t) = c_0v_i(t_n) + (c_1 - c_2)\frac{1}{m_i}F_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{m_i}c_2F_i(t_n + \Delta t)\Delta t + V_i. \quad (3.23)$$

La expresión anterior es equivalente a la velocidad obtenida con el método de Velocity-Verlet pero con un átomo que obedece la ecuación de Langevin (3.14) y la cual se reduce al método de Velocity-Verlet cuando $\gamma = 0$.

Para obtener las posiciones es necesario integrar dos veces la ec. (3.14). La primer integración se realiza sobre el intervalo de tiempo $t \in [t_n, t]$. Partimos de la ec. (3.16) evaluando y dejamos solo el lado izquierdo para $v_i(t_n)$ obteniendo:

$$v_i(t) = e^{-\gamma t} \left[e^{\gamma t_n} v_i(t_n) + \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma t} F_i(t) dt + \frac{1}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma t} G_i(t) dt \right]. \quad (3.24)$$

Introducimos la exponencial $e^{-\gamma t}$ en las integrales como la multiplicación de dos exponenciales de la siguiente forma:

$$e^{-\gamma t} \int e^{\gamma t} (\dots) dt \rightarrow e^{-\gamma(t+t_n-t_n)} \int e^{\gamma t} (\dots) dt \rightarrow e^{-\gamma(t-t_n)} \int e^{\gamma(t'-t_n)} (\dots) dt', \quad (3.25)$$

donde (\dots) denotan los términos que acompañan a la exponencial $e^{\gamma t}$. La ec. (3.24) queda entonces como:

$$\begin{aligned}
v_i(t) &= e^{-\gamma(t-t_n)} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} F_i(t') dt' + \\
&+ \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt'. \quad (3.26)
\end{aligned}$$

Al hacer la sustitución en la expansión en serie de Taylor para la fuerza $F_i(t)$ en (3.5) e integrar resulta:

$$v_i(t) = e^{-\gamma(t-t_n)} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} F_i(t_n) \gamma^{-1} e^{\gamma(t'-t_n)} \Big|_{t_n}^t$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \dot{F}_i(t_n) \gamma^{-2} \left[\gamma(t' - t_n) e^{\gamma(t'-t_n)} - e^{\gamma(t'-t_n)} \right]_{t_n}^t \\
& + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt'. \tag{3.27}
\end{aligned}$$

Al evaluar las integrales se obtiene:

$$\begin{aligned}
v_i(t) &= e^{-\gamma(t-t_n)} v_i(t_n) + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} F_i(t_n) \gamma^{-1} (e^{\gamma(t-t_n)} - 1) \\
& + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \dot{F}_i(t_n) \gamma^{-2} \left[\gamma(t - t_n) e^{\gamma(t-t_n)} - e^{\gamma(t-t_n)} + 1 \right] + \\
& + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt'. \tag{3.28}
\end{aligned}$$

Reacomodamos términos y obtenemos:

$$\begin{aligned}
v_i(t) &= e^{-\gamma(t-t_n)} v_i(t_n) + (m_i \gamma)^{-1} F_i(t_n) [1 - e^{-\gamma(t-t_n)}] \\
& + (m_i \gamma^2)^{-1} \dot{F}_i(t_n) \left[\gamma(t - t_n) - 1 + e^{-\gamma(t-t_n)} \right] + \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt'. \tag{3.29}
\end{aligned}$$

De esta última expresión hacemos la segunda integración en el intervalo $t \in [t_n, t_n + \Delta t]$. La integral que incluye al término de la derivada respecto al tiempo de la fuerza se omite ya que tiene términos de tercer orden. Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
\int_{t_n}^{t_n+\Delta t} v_i(t) dt &= \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} e^{-\gamma(t-t_n)} v_i(t_n) dt + (m_i \gamma)^{-1} \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} F_i(t_n) [1 - e^{-\gamma(t-t_n)}] dt \\
& + \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \frac{1}{m_i} e^{-\gamma(t-t_n)} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt' dt. \tag{3.30}
\end{aligned}$$

Definimos la integral que contiene al término estocástico de la siguiente manera [48]:

$$X_i = \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \frac{e^{-\gamma(t-t_n)}}{m_i} \int_{t_n}^t e^{\gamma(t'-t_n)} G_i(t') dt' dt. \tag{3.31}$$

Al igual que el término V_i , un tratamiento más detallado se dará más adelante. Al realizar la integral (3.30) se obtiene:

$$x_i(t) \Big|_{t_n}^{t_n+\Delta t} = \gamma^{-1} v_i(t_n) e^{-\gamma(t-t_n)} \Big|_{t_n}^{t_n+\Delta t} + (m_i \gamma)^{-1} F_i(t_n) \left[t - \gamma^{-1} e^{-\gamma(t-t_n)} \right]_{t_n}^{t_n+\Delta t} + X_i. \tag{3.32}$$

Al evaluar los límites de integración obtenemos:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + \gamma^{-1} v_i(t_n) (1 - e^{-\gamma \Delta t}) + (m_i \gamma)^{-1} F_i(t_n) [\gamma \Delta t - (1 - e^{-\gamma \Delta t})] + X_i. \quad (3.33)$$

Introducimos de nuevo las constantes c_0 , c_1 y c_2 multiplicando por $(\Delta t / \Delta t)$ y $(\Delta t / \Delta t)^2$ el segundo y tercer término respectivamente, y al ordenar términos obtenemos la posición de una manera análoga al método de Velocity-Verlet:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + c_1 v_i(t_n) \Delta t + \frac{c_2}{m_i} F_i(t) \Delta t^2 + X_i. \quad (3.34)$$

Términos estocásticos

Los términos V_i y X_i dados por las expresiones (3.18) y (3.31) son de carácter aleatorio ya que la fuerza $G_i(t)$ es de naturaleza estocástica. A pesar de esto, los valores deben de ser coherentes con la física subyacente en la ecuación de Langevin. La fuerza G_i debe de satisfacer lo siguiente:

$$\langle G_i(t) G_i(t') \rangle = AK(t - t'), \quad (3.35)$$

donde A es una constante de proporcionalidad y $K(t - t')$ es una función memoria. Dada la naturaleza de la ecuación de Langevin, suponemos que $G_i(t)$ tiene un espectro de ruido blanco por lo que la función memoria está dada por $K(t - t') = \delta(t - t')$, es decir, está dada por la delta de Dirac. Esto significa que la fuerza G_i deja de estar correlacionada cuando $t \neq t'$ por lo que las variaciones en el baño térmico no tienen efecto para tiempos diferentes [34, 50]. También es posible obtener información física para un proceso estocástico a través de una función de distribución, por ejemplo al considerar la ecuación de difusión en 1D:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad ; \quad f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.36)$$

Seguiremos el camino dado por una función de distribución que dependa tanto de las posiciones como de las velocidades, basada en un proceso Márkov. La construcción de la función de distribución de probabilidad de las posiciones y velocidades está basado en que por separado estas cumplen con distribuciones de probabilidad normales por lo que su distribución conjunta es también una distribución normal o gaussiana. Esta distribución está dada por [52, 53]:

$$W(X_i, V_i) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_v\sqrt{1 - \left(\frac{C_{xv}}{\sigma_x\sigma_v}\right)^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\left[1 - \left(\frac{C_{xv}}{\sigma_x\sigma_v}\right)^2\right]} \left[\frac{X_i^2}{\sigma_x^2} - 2C_{xv}\frac{X_i V_i}{\sigma_x^2\sigma_v^2} + \frac{V_i^2}{\sigma_v^2}\right]\right\}, \quad (3.37)$$

donde σ_x^2 y σ_v^2 son la varianza de la posición y velocidad respectivamente y C_{xv} es la covarianza de ambas. Al obtener las varianzas y covarianzas queda definida la distribución de probabilidad bivariada (3.37).

Para construir la función de distribución de las posiciones y velocidades se utiliza la propiedad de la autocorrelación de $G_i(t)$ y se integran de manera directa los términos X_i y V_i . Para obtener las varianzas y covarianzas se sigue un camino un poco largo y tedioso, y dado que no es el tema principal de la tesis solo se cita la referencia en la que puede consultarse que es en [45]. Aquí solo pondremos los resultados principales los cuales son los siguientes. Para la varianza de V_i se tiene:

$$\langle V_i(t)V_i(t') \rangle = \sigma_v^2 = \frac{k_B T}{m_i} (1 - e^{-2\gamma\Delta t}). \quad (3.38)$$

La covarianza C_{xv} de la velocidad y de la posición es:

$$\langle X_i(t)V_i(t') \rangle = C_{xv} = \frac{k_B T}{\gamma m_i} (1 - e^{-2\gamma\Delta t})^2. \quad (3.39)$$

La varianza de la posición X_i es:

$$\langle X_i(t)X_i(t') \rangle = \sigma_x^2 = \frac{k_B T}{m_i \gamma^2} (2\gamma\Delta t - 3 + 4e^{-\gamma\Delta t} - e^{-2\gamma\Delta t}). \quad (3.40)$$

Con estos valores podemos finalmente conocer la expresión de la distribución de probabilidad (3.37) y con ella obtener las contribuciones de los términos estocásticos X_i y V_i mediante dos ecuaciones dadas por Paterlini y Ferguson en [54] resultando lo siguiente:

$$X_i = \sqrt{\sigma_x^2} \eta_1 \quad ; \quad V_i = \sqrt{\sigma_v^2} \left(C_{xv} \eta_1 + \sqrt{1 - C_{xv}^2} \right) \eta_2. \quad (3.41)$$

donde η_1 y η_2 son dos números aleatorios independientes con una distribución gaussiana con promedio cero y varianza unitaria.

3.2. Modelo de confinamiento

El circuito en el que se llevaron a cabo las dinámicas consistió en un cilindro en el cual se confinaron inicialmente un total de 10,496 moléculas de agua. Para el confinamiento se utilizaron potenciales exponenciales como se muestra enseguida. Para la parte radial el potencial de confinamiento es el siguiente:

$$V_{CR} = \sum_{i=1}^N V_0 e^{\alpha(r_i - r_D)}, \quad (3.42)$$

donde V_0 es la intensidad del potencial, α la rapidez de crecimiento del potencial, r_D es el radio del cilindro y r_i es la distancia radial de la partícula respecto del eje paralelo del cilindro que en nuestro caso fue el eje x .

Para el confinamiento en los bordes del cilindro el potencial que lo simula es:

$$V_{CL} = \sum_{i=1}^N \frac{V_0 (e^{\alpha x_i} + e^{-\alpha x_i})}{V_N}, \quad (3.43)$$

donde V_N es la normalización del potencial dada por:

$$V_N = e^{\alpha x_L} + e^{-\alpha x_L}, \quad (3.44)$$

con x_L el límite longitudinal del potencial.

3.3. Implementación de los cálculos numéricos

3.3.1. Fluido implícito

La primera implementación de los cálculos consistieron en simular de una manera implícita el fluido. Para esto, solo se simularon en las dinámicas las moléculas del fullereno y su algoritmo de evolución estuvo dado por las ecs. (3.23) y (3.34), que corresponden a los átomos langevianos, más el término de la aceleración constante correspondiente a la fuerza actuando sobre las moléculas. Esto es:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + c_1 v_i(t_n) \Delta t + \frac{c_2}{m_i} F_i(t) \Delta t^2 + X_i + \frac{1}{2} a \Delta t^2, \quad (3.45)$$

$$v_i(t_n + \Delta t) = c_0 v_i(t_n) + (c_1 - c_2) \frac{1}{m_i} F_i(t_n) \Delta t + \frac{1}{m_i} c_2 F_i(t_n + \Delta t) \Delta t + V_i + a \Delta t. \quad (3.46)$$

Primero se termalizó el sistema durante 20 ps a una temperatura de 296 K y después se jalaron las moléculas durante 10 ps. La toma de datos consistió en lo siguiente: se variaron las aceleraciones, las moléculas de fullereno y además el coeficiente γ que aparece en las constantes c_0 , c_1 y c_2 en (3.21). Cada cinco pasos de la dinámica (correspondientes a 5 fs) se guardó la posición y velocidad del centro de masa del fullereno al igual que su velocidad.

3.3.2. Fluido explícito

El cilindro en el que se llevaron a cabo las dinámicas se llenó con moléculas de agua de una forma aleatoria. Las dimensiones del cilindro con el que se trabajó fueron de un radio de $R_c = 28.0 \text{ \AA}$ y una longitud igual a $L_c = 128.0 \text{ \AA}$. El número total inicial de moléculas de agua fueron 10,496 por lo que se cumplía una densidad de 995.95 kg/m^3 (ver Figura 3.3)². Se dejó termalizar el bulto de agua de la siguiente manera: los átomos que estaban a una distancia igual o menor a 8.0 \AA de la orilla radial del cilindro se consideraron átomos langevianos (termostatos) con $\gamma = 8.0 \text{ ps}^{-1}$ y los restantes fueron considerados átomos de Verlet tal como se muestra en la Figura 3.5. La dinámica se corrió por 50 ps para que las moléculas se distribuyeran uniformemente y se alcanzara una temperatura de equilibrio alrededor de 296 K. Cuando lo anterior sucedió, se tomó la última geometría de la dinámica y de ella se partió para introducir las diferentes moléculas de fullereno.

Para cada uno de los fullerenos se les dejó un espacio suficiente en la parte central de uno de los extremos del bulto y se procedió de nuevo a termalizar el bulto de agua con el fullereno adentro por otros 50 ps con la misma estrategia. La temperatura de termalización del sistema de agua más fullereno fue alrededor de los 296 K. Cuando se alcanzó la termalización se procedió a comenzar los experimentos.

Los experimentos consistieron en ‘jalar’ los átomos de fullereno a lo largo de la dirección paralela al eje principal del cilindro con una aceleración constante (ver Figura 3.4), es decir, a cada átomo de la molécula de fullereno se le asignó una aceleración en su algoritmo de evolución de la posición y velocidad más aparte de la aceleración debida por las fuerzas del potencial de interacción de Lennard-Jones (3.2) (recordemos que consideramos los átomos de carbono como neutros por lo que no hubo interacción de Coulomb con los átomos de la molécula de agua) y el potencial armónico que conformaba la estructura molecular. Los algoritmos de evolución para las posiciones y velocidades de los átomos de la molécula de fullereno fueron:

$$x_i(t_n + \Delta t) = x_i(t_n) + v_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{2m_i}F_i(t_n)\Delta t^2 + \frac{1}{2}a\Delta t^2 + O(\Delta t^3), \quad (3.47)$$

$$v_i(t_n + \Delta t) = v_i(t_n) + \frac{1}{2m_i} [F_i(t_n + \Delta t) + F_i(t_n)] \Delta t + a\Delta t + O(\Delta t^2), \quad (3.48)$$

con $a = \text{cte}$. Esta aceleración es análoga a una aceleración gravitacional, pero es lo suficientemente grande como para que el golpeteo ‘estocástico’ que

²Las imágenes se tomaron del visualizador VMD [55].

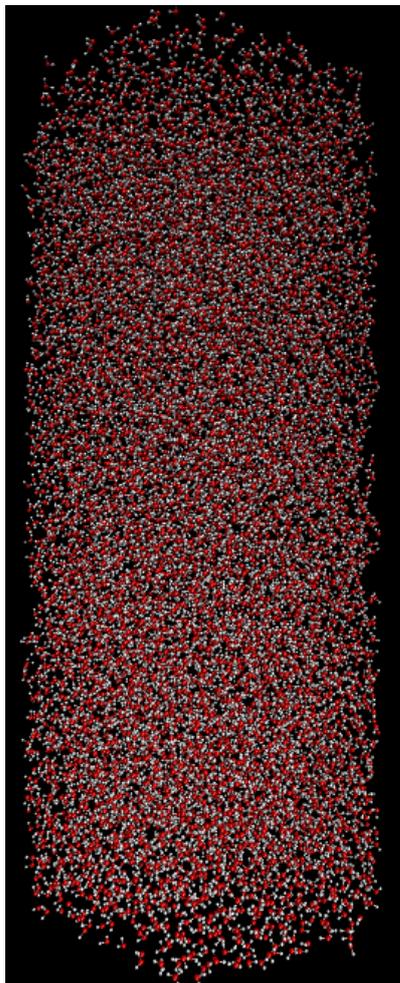


Figura 3.3: Cilindro con 10,496 moléculas de agua en el cual se llevaron los experimentos.

genera el medio (moléculas de agua) por medio de la interacción debida al potencial de Lennard-Jones no impidiera un movimiento tipo balístico.

Para saber si los experimentos eran factibles en los tiempos de cómputo habituales de la dinámica molecular, se estimó un aproximado en el cual se alcanzaría la velocidad terminal predicha por la ley de Stokes. La velocidad de una partícula que se mueve en línea recta por un medio viscoso bajo la acción de una fuerza constante es [56]:

$$v(t) = \frac{F}{K\mu} (1 - e^{-(K\mu/m)t}), \quad (3.49)$$

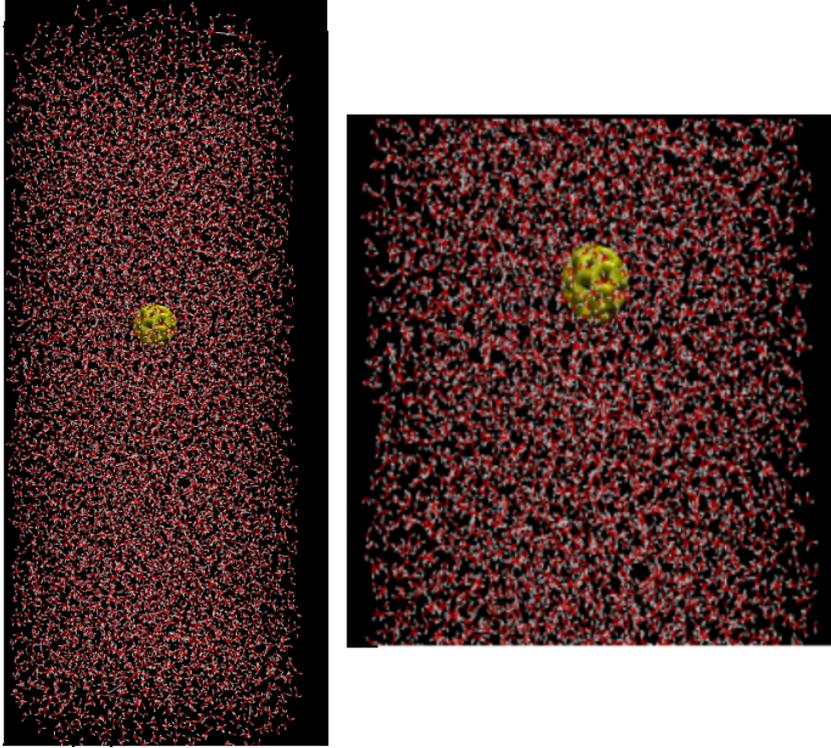


Figura 3.4: Foto tomada de un experimento. De color amarillo se presenta la molécula de fullereno, en este caso un C_{60} .

donde F es la fuerza constante que mueve a la partícula, m su masa, μ es la viscosidad del medio y K es una constante que depende de la estructura geométrica de la partícula, que para el caso esférico es $K = 6\pi R$ con R el radio de ella. El tiempo de relajación se define como $\tau = m/K\mu$ y corresponde al tiempo en que la velocidad es el 63% de la velocidad terminal. Para una molécula de fullereno C_{60} , con $R \approx 3.5 \text{ \AA}$, el tiempo aproximado de relajación es de $\tau \sim 2 \times 10^{-13} s = 0.2 ps$, lo que resulta accesible a los tiempos promedio en los cálculos de dinámica molecular.

Otro factor a determinar es la aceleración con la cual fueron jalados los átomos del fullereno. La ley de Stokes se satisface en los números bajos de Reynolds por lo que se procedió a trabajar en un régimen dado por $0.01 \leq Re \leq 0.1$. La velocidad terminal de una partícula esférica en un medio viscoso bajo la acción de una fuerza constante es [56]:

$$v_t = \frac{F}{6\pi R\mu} \quad \text{con} \quad F = ma. \quad (3.50)$$

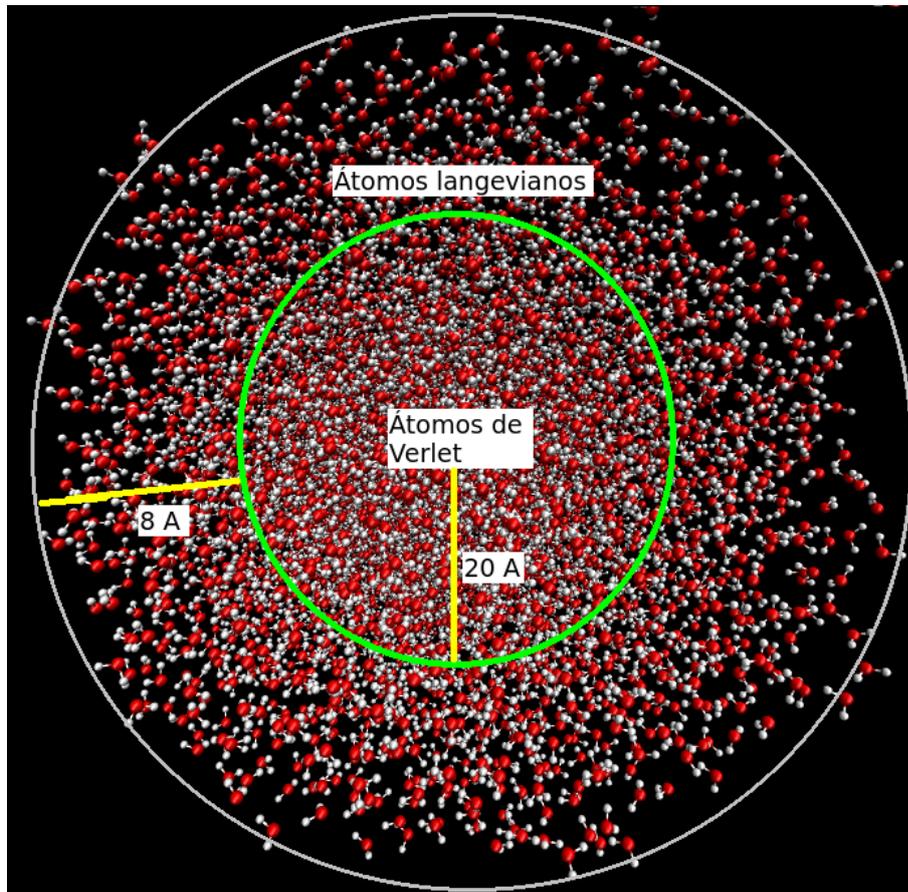


Figura 3.5: Vista transversal del cilindro con las moléculas de agua marcando las zonas en las que se consideraron átomos de Verlet y langevianos.

Una velocidad típica en dinámica molecular está en el orden de $0.001 \leq v \leq 0.1 \text{ \AA/fs}$. Al imponer en el número de Reynolds, $Re = \frac{Lv_t\rho}{\mu}$, los valores: $Re = 0.05$, $L = 1 \text{ \AA}$, $\rho = 995.95 \text{ kg/m}^3$ y $\mu = 9.33 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}$, se obtiene una velocidad terminal igual a $v_t = 468.4 \text{ m/s}$. Al sustituir estos valores en (3.50) y considerando una molécula de fullereno C_{60} se obtiene una aceleración en el orden de $a \sim 10^{15} \text{ m/s}^2 = 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Es de notar que esta aceleración es 15 órdenes de magnitud más grande a una aceleración gravitacional en el planeta tierra, lo que puede llevar a exceder el rango de validez de la respuesta lineal vista en la sección 2.2.4. Por lo anterior, se vuelve muy importante tener un buen termostato para que disipe lo suficientemente bien la energía que inyecta al sistema el campo externo ficticio que actúa sobre los átomos del fullereno. El que disipe la energía lo suficientemente bien indica

que mantenga al sistema durante las dinámicas no muy lejos del equilibrio térmico y se satisfaga la teoría de respuesta lineal. Una justificación de todo esto puede ser consultada en la referencia [57].

Por tal motivo, en cada una de las dinámicas se dejó la capa exterior del cilindro como átomos langevianos (los átomos que estaban a 8 Å o menos de la orilla radial del cilindro) y los demás como átomos de Verlet. En todas y toda la dinámica se procuró que las posiciones y velocidades de los átomos de las moléculas de fullereno fueran evolucionadas con las expresiones (3.47) y (3.48).

La toma de datos consistió en lo siguiente: se variaron las aceleraciones y las moléculas de fullereno, cada cinco pasos de la dinámica (correspondientes a 5 fs) se guardó la posición del centro de masa del fullereno al igual que su velocidad. Las fuerzas que se oponen al movimiento de la molécula son las ‘viscosas’. Como fuerzas de este tipo se consideraron las fuerzas debidas al potencial de interacción de Lennard-Jones, por lo que fueron guardadas cada paso tanto sobre cada átomo del fullereno como la resultante sobre su centro de masa. La temperatura del sistema se almacenó igualmente en cada paso de la dinámica para poder monitorearla.

Para los dos casos, fluido implícito y explícito, los datos del centro de masa para la posición se tomaron de la expresión:

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad (3.51)$$

para la velocidad del centro de masa con:

$$\mathbf{v}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.52)$$

y para la fuerza de arrastre sobre el centro de masa:

$$\mathbf{F}_{cm} = \sum_{i=1}^N F_i^{(LJ)} \quad (3.53)$$

con $F_i^{(LJ)}$ la fuerza debida al potencial de interacción de Lennard-Jones sobre cada átomo del fullereno.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Parametrización de la molécula C_{20}

La molécula de fullereno C_{20} se parametrizó con cálculos de DFT. Para diferentes geometrías se calculó su energía y esta fue graficada para poder ajustar una curva a los valores. Las variaciones en las geometrías de la molécula fueron tales que solo se tomara en cuenta el grado de libertad de interés (dímeros, trímeros o tetrámeros). Por ejemplo: para los dímeros se seleccionaron dos átomos vecinos y se fue variando su distancia paralela, para los trímeros se escogieron tres átomos y dos de ellos se abrieron en el plano que formaban los tres y para los tetrámeros se escogieron cuatro átomos y uno de ellos se fue desplazando respecto del plano que formaban los otros tres. Lo anterior se presenta en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Las gráficas de energías se muestran en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

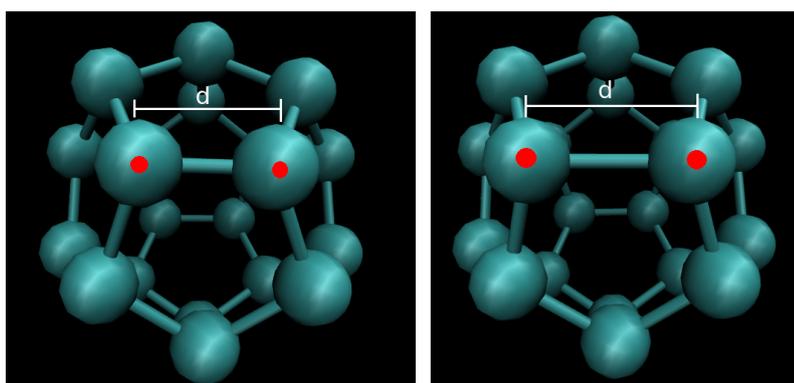


Figura 4.1: Manera en que fueron movidos los átomos para obtener la gráfica de energía correspondiente al grado de libertad de los dímeros.

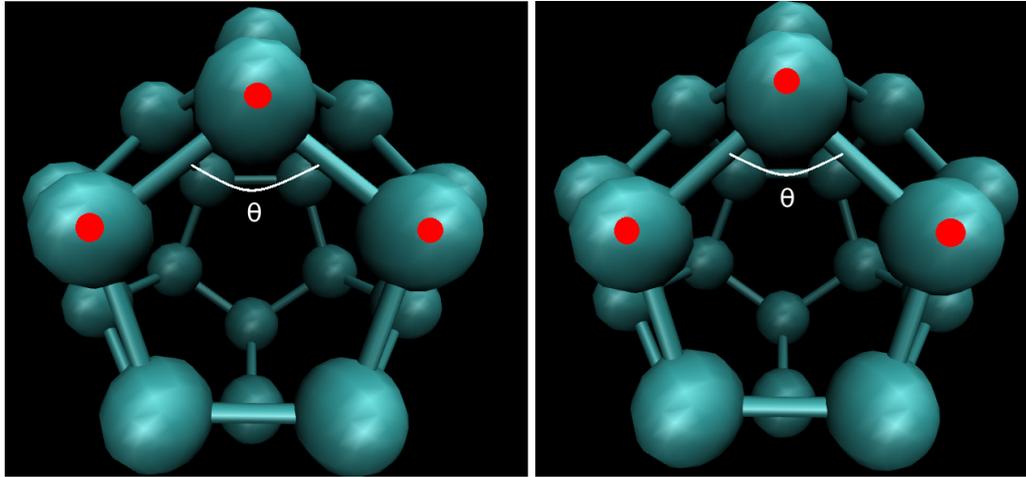


Figura 4.2: Manera en que fueron movidos los átomos para obtener la gráfica de energía correspondiente al grado de libertad de los trímeros.

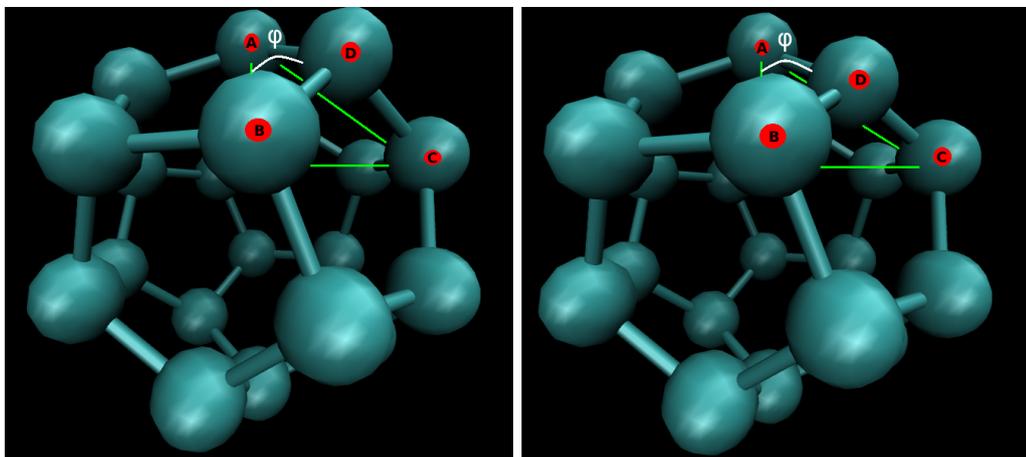


Figura 4.3: Manera en que fueron movidos los átomos para obtener la gráfica de energía correspondiente al grado de libertad de los tetrámeros. Para esto se consideran dos planos, el formado por los átomos A, B y C, y el formado por los átomos A, B y D. El ángulo diedro o de tetrámeros corresponde al ángulo que hacen estos dos planos.

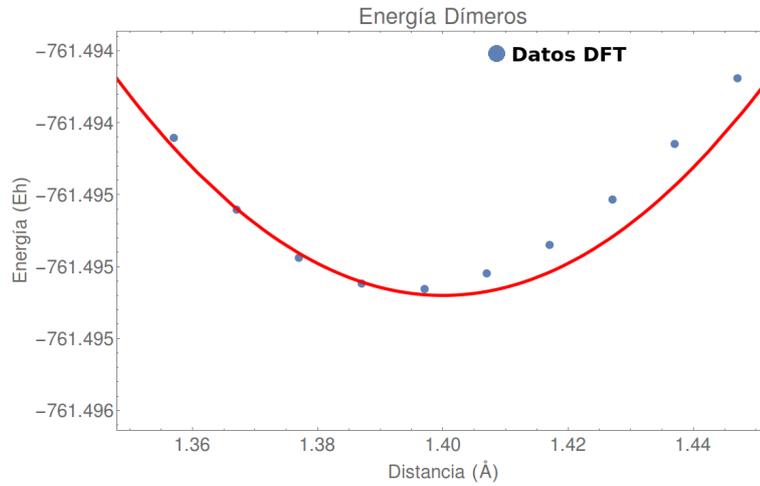


Figura 4.4: Gráfica para la energía del grado de libertad correspondiente a los dímeros. Los puntos en color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos de DFT y en rojo se muestra la curva ajustada. En este caso la curva ajustada corresponde a $y(x) = 0.555(x - 1.40)^2 - 761.495$ lo que equivale a $r_0^{(C20)} = 1.40 \text{ \AA}$ y $k_d^{(C20)} = 1.111 \text{ Eh/\AA}^2$.

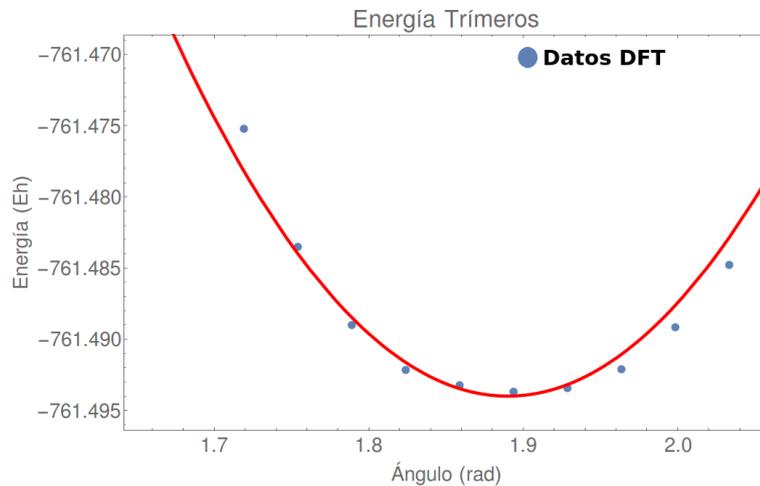


Figura 4.5: Gráfica para la energía del grado de libertad correspondiente a los trímeros. Los puntos en color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos de DFT y en rojo se muestra la curva ajustada. En este caso la curva ajustada corresponde a $y(x) = 0.542(x - 1.89)^2 - 761.494$ lo que equivale a $\theta_0^{(C20)} = 108.29^\circ$ y $k_t^{(C20)} = 1.084 \text{ Eh/rad}^2$.

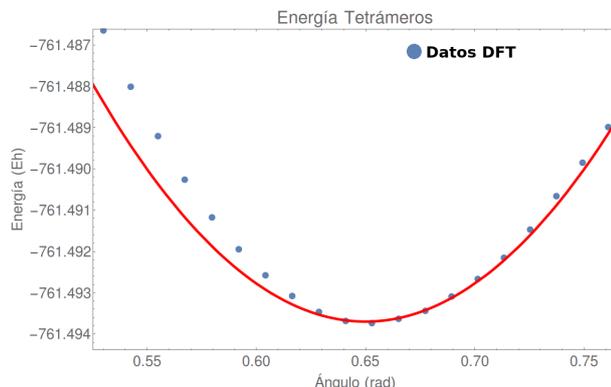


Figura 4.6: Gráfica para la energía del grado de libertad correspondiente a los tetrámeros. Los puntos en color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos de DFT y en rojo se muestra la curva ajustada. En este caso la curva ajustada corresponde a $y(x) = 0.369(x - 0.65)^2 - 761.494$ lo que equivale a $\phi_0^{(C20)} = 37.24^\circ$ y $k_{te}^{(C20)} = 0.737 \text{ Eh/rad}^2$.

4.2. Fluido implícito

Para este caso las dinámicas fueron solo con las moléculas de fullereno y sus átomos fueron simulados con las ecs. (3.45) y (3.46), por lo que se tenía un fluido implícito en las ecuaciones de evolución. Para cada una de las moléculas se varió el coeficiente de fricción γ que aparece en las ecs. antes referenciadas con los valores 2, 4 y 6 ps^{-1} mientras que las aceleraciones con que fueron jaladas fueron 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y $2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Al considerar la ley de Stokes se tienen las relaciones siguientes: $m\gamma = 6\pi\mu R$ y $F = 6\pi\mu Rv_t$. R es el radio de la molécula esférica, la velocidad terminal v_t la obtenemos por medio de los cálculos numéricos y la fuerza $F = ma$ es la fuerza con la que fueron jaladas las moléculas, por lo que es posible encontrar un valor “experimental” de viscosidad μ al simular el fluido implícito para el caso de las moléculas con geometría esférica a través de la relación:

$$\mu = \frac{F}{6\pi Rv_t}. \quad (4.1)$$

Para la molécula de C_{70} al tomar en cuenta el factor de forma dinámico de las ecs. (2.77) y (2.78) podemos escribir $m\gamma = 3\pi\mu d_n Q$ y $F = 3\pi\mu d_n Qv_t$ donde $Q = 1.6854$ y $d_n = 3.91 \text{ \AA}$ para el C_{70} . La viscosidad en este caso está

dada por:

$$\mu = \frac{F}{3\pi d_n Q v_t}. \quad (4.2)$$

Se presenta enseguida gráficas de posiciones y velocidades además de tablas con datos de las velocidades terminales para cada molécula y de las viscosidades obtenidas.

Molécula C₂₀

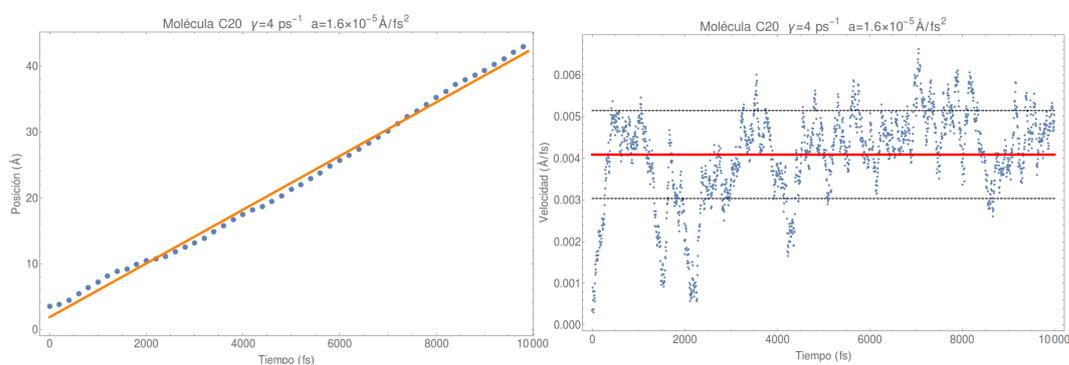


Figura 4.7: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) de la molécula C₂₀ durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.6 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ y $\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal. Para los demás datos las gráficas son cualitativamente similares.

	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{Å/fs}$)		
aceleración (10^{-5}Å/fs^2)	$\gamma = 2 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 6 \text{ ps}^{-1}$
1.0	5.29 ± 0.94	2.66 ± 0.86	1.78 ± 1.15
1.2	6.47 ± 1.03	2.92 ± 1.31	1.73 ± 1.02
1.4	6.93 ± 0.73	3.62 ± 0.98	2.52 ± 1.11
1.6	8.06 ± 1.20	4.09 ± 1.05	3.36 ± 0.96
1.8	8.57 ± 0.81	4.13 ± 0.84	3.07 ± 1.15
2.0	9.77 ± 1.13	5.09 ± 0.82	3.70 ± 0.86

Cuadro 4.1: Tabla que muestra las velocidades terminales y su desviación estándar para las dinámicas de la molécula C_{20} para los valores respectivos de aceleración y de coeficiente de fricción γ .

	Viscosidad μ ec. 4.1 ($\times 10^{-4} \text{kg/ms}$)		
aceleración (10^{-5}Å/fs^2)	$\gamma = 2 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 6 \text{ ps}^{-1}$
1.0	1.90	3.79	5.66
1.2	1.87	4.14	7.00
1.4	2.04	3.90	5.60
1.6	2.00	3.94	4.80
1.8	2.12	4.40	5.91
2.0	2.06	3.96	5.45
Teórica	2.02	4.03	6.05

Cuadro 4.2: Tabla que muestra las viscosidades considerando la ec. (4.1) para las dinámicas de la molécula C_{20} de radio $R = 2.1 \text{Å}$ con los valores respectivos de aceleración y coeficiente de fricción γ . Las viscosidades teóricas corresponden a la relación $\mu = m\gamma/6\pi R$.

Molécula C₆₀

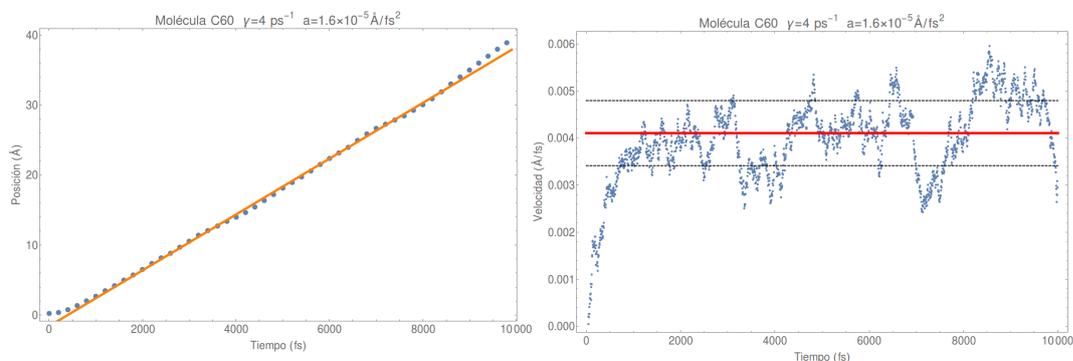


Figura 4.8: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) de la molécula C₆₀ durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.6 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ y $\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal. Para los demás datos las gráficas son cualitativamente similares.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$)		
	$\gamma = 2 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 6 \text{ ps}^{-1}$
1.0	4.81 ± 0.58	2.58 ± 0.47	1.57 ± 0.54
1.2	6.41 ± 0.60	3.08 ± 0.61	2.01 ± 0.55
1.4	6.97 ± 0.58	3.45 ± 0.47	2.34 ± 0.52
1.6	8.21 ± 0.51	4.12 ± 0.66	2.60 ± 0.70
1.8	8.89 ± 0.54	4.65 ± 0.67	3.01 ± 0.54
2.0	10.05 ± 0.53	4.98 ± 0.57	3.20 ± 0.52

Cuadro 4.3: Tabla que muestra las velocidades terminales y su desviación estándar para las dinámicas de la molécula C₆₀ para los valores respectivos de aceleración y coeficiente de fricción γ .

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Viscosidad μ ec. 4.1 ($\times 10^{-4} \text{ kg/ms}$)		
	$\gamma = 2 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$	$\gamma = 6 \text{ ps}^{-1}$
1.0	3.72	6.93	11.14
1.2	3.35	6.97	10.68
1.4	3.59	7.26	10.70
1.6	3.49	6.95	11.01
1.8	3.62	6.92	10.69
2.0	3.56	7.18	11.18
Teórica	3.58	7.15	10.73

Cuadro 4.4: Tabla que muestra las viscosidades considerando la ec. (4.1) para las dinámicas de la molécula C_{60} de radio $R = 3.55 \text{ \AA}$ con los valores respectivos de aceleración y coeficiente de fricción γ . Las viscosidades teóricas corresponden a la relación $\mu = m\gamma/6\pi R$.

Molécula C_{70}

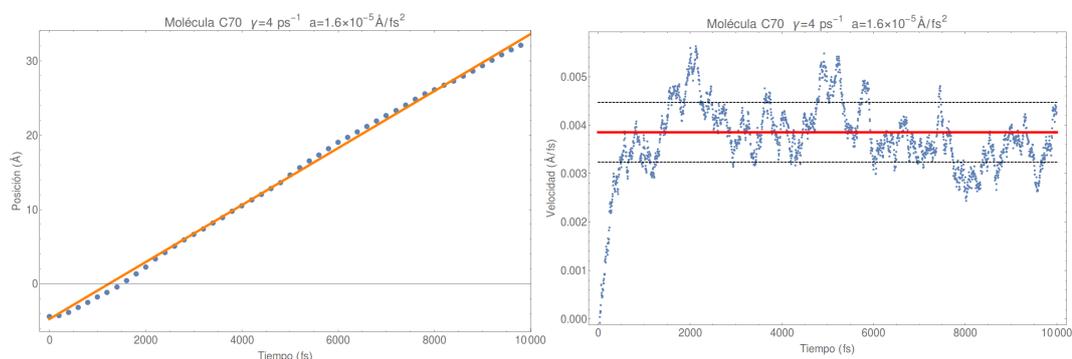


Figura 4.9: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) de la molécula C_{70} durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.6 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ y $\gamma = 4 \text{ ps}^{-1}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal. Para los demás datos las gráficas son cualitativamente similares.

aceleración (10^{-5} Å/fs ²)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3}$ Å/fs)		
	$\gamma = 2$ ps ⁻¹	$\gamma = 4$ ps ⁻¹	$\gamma = 6$ ps ⁻¹
1.0	4.94 ± 0.63	2.41 ± 0.54	1.63 ± 0.48
1.2	6.16 ± 0.42	2.93 ± 0.49	2.03 ± 0.53
1.4	6.74 ± 0.60	3.44 ± 0.51	2.33 ± 0.52
1.6	7.98 ± 0.46	3.85 ± 0.62	2.83 ± 0.47
1.8	8.06 ± 0.51	4.49 ± 0.45	2.94 ± 0.52
2.0	9.96 ± 0.46	5.15 ± 0.55	3.26 ± 0.44

Cuadro 4.5: Tabla que muestra las velocidades terminales y su desviación estándar para las dinámicas de la molécula C₇₀ para los valores respectivos de aceleración y coeficiente de fricción γ .

aceleración (10^{-5} Å/fs ²)	Viscosidad μ ec. 4.2 ($\times 10^{-4}$ kg/ms)		
	$\gamma = 2$ ps ⁻¹	$\gamma = 4$ ps ⁻¹	$\gamma = 6$ ps ⁻¹
1.0	4.55	9.32	13.78
1.2	4.38	9.20	13.28
1.4	4.67	9.14	13.50
1.6	4.50	9.34	12.70
1.8	5.02	9.01	13.76
2.0	4.51	8.73	13.78
Teórica	4.50	8.99	13.48

Cuadro 4.6: Tabla que muestra las viscosidades considerando la ec. (4.2) para las dinámicas de la molécula C₇₀ con $d_n = 3.91$ Å y $Q = 1.68541$, y los valores respectivos de aceleración y coeficiente de fricción γ . Las viscosidades teóricas corresponden a la relación $\mu = m\gamma/3\pi d_n Q$.

Como resumen de esta sección tenemos lo siguiente. Para este caso las únicas fuerzas que se involucraron en las simulaciones eran las concernientes a los potenciales armónicos que mantenían la estructura de las moléculas, por lo que explícitamente no existía una fuerza de arrastre que se opusiera al movimiento. Al jalar las moléculas con una aceleración constante, uno podría esperar que la posición con respecto al tiempo del centro de masa en la componente donde se aplicó la aceleración generara una parábola en su gráfica. Lo anterior no sucede y puede observarse en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9. La ecuación que se ajusta corresponde a una recta, lo que corresponde a un movimiento con una velocidad constante. Los términos estocásticos dados en las ecs. (3.41) son los que causan que el movimiento se desarrolle gráficamente como una recta en la componente que está acelerada.

En cada una de las dinámicas se alcanza la velocidad terminal en promedio constante, y al hacer uso de la ley de Stokes la viscosidad que se obtiene está muy cerca del valor esperado, lo que puede corroborarse en las Tablas 4.2, 4.4 y 4.6.

4.3. Fluido explícito

El bulto con el que se trabajó consistió en un cilindro con 10,496 moléculas de agua y dimensiones de un radio de $R_c = 28.0 \text{ \AA}$ y una longitud igual a $L_c = 128.0 \text{ \AA}$ dando una densidad de 995.95 kg/m^3 y temperatura de 296 K. Los valores de los potenciales de confinamiento dados en (3.42) y (3.43) son $V_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ Eh}$ y $\alpha = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$. En la Figura 4.10 se presenta la función de distribución de pares para el bulto de agua con el que se trabajó y la función de distribución de pares obtenida por medio de simulaciones Monte Carlo, dinámica molecular del modelo de agua TIP4P/2005 y difracción de neutrones del trabajo dado por Skinner y demás en la referencia [59] a una temperatura de 23° C .

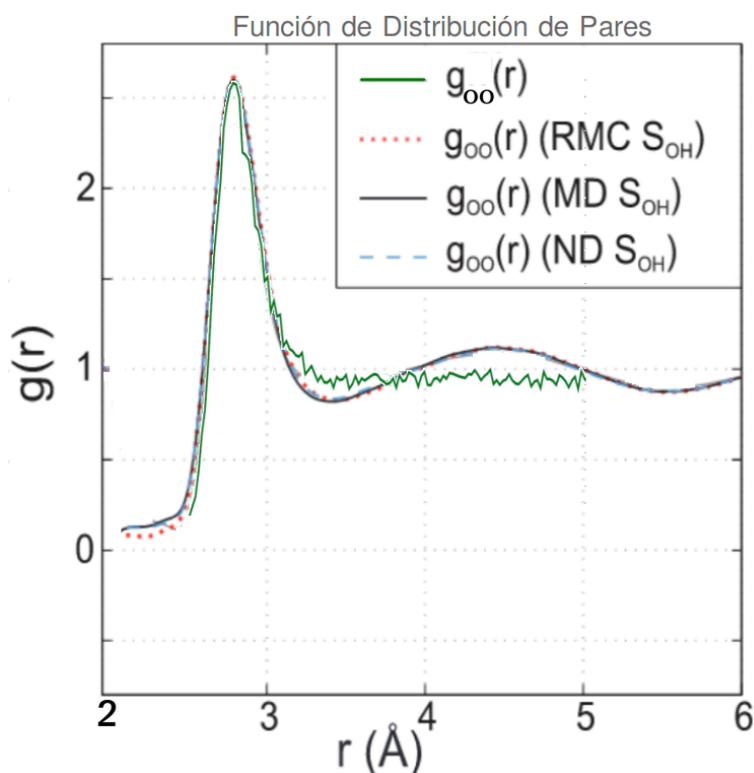


Figura 4.10: La gráfica con línea verde corresponde a la función de distribución de pares O-O del bulto de agua con el que se trabajó en la dinámica. La línea punteada roja corresponde a simulación Monte Carlo, la línea negra utilizando el modelo TIP4P/2005 y las líneas azules a difracción de neutrones.

Enseguida se presentan los datos de la posición, velocidad y fuerza de arrastre sobre el centro de masa (CM) para las moléculas de fullereno cuando fueron arrastradas en el bulto de agua, además de la temperatura del sistema agua+fullereno. También se presentan tablas de viscosidad al tomar en cuenta la ley de Stokes para las moléculas con geometría esférica. Para la molécula de C_{70} se discutirá la viscosidad medida en el último capítulo al hablar sobre el factor de estructura dinámico.

Cada una de las moléculas fue colocada con su CM en la posición correspondiente a la coordenada 50 \AA del eje paralelo a la dirección de arrastre que corresponde al eje x , y la dirección en que fue jalada fue en el sentido negativo por lo que la velocidad terminal resultante es negativa y su fuerza de arrastre positiva. Cada dinámica consistió en jalar las moléculas desde un extremo del cilindro hasta el otro extremo, por lo que el número total de pasos fue diferente para cada aceleración y molécula.

Molécula C_{20}

Para la molécula de C_{20} se varió la aceleración con la que fueron jalados sus átomos desde $3.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ hasta $4.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ con cambios de $1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA/fs}^2$. Se muestran las gráficas de las dinámicas correspondientes a la aceleración $a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ y $a = 4.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$, que corresponden a la mayor y menor aceleración. Las demás dinámicas muestran un comportamiento cualitativamente igual. Al final se presentan tablas para los datos de cada una de las dinámicas, valores de viscosidades considerando la ley de Stokes y su modificación, y una gráfica de la fuerza de arrastre en función de la velocidad terminal con el fin de mostrar la linealidad tal como predice la ley de Stokes.

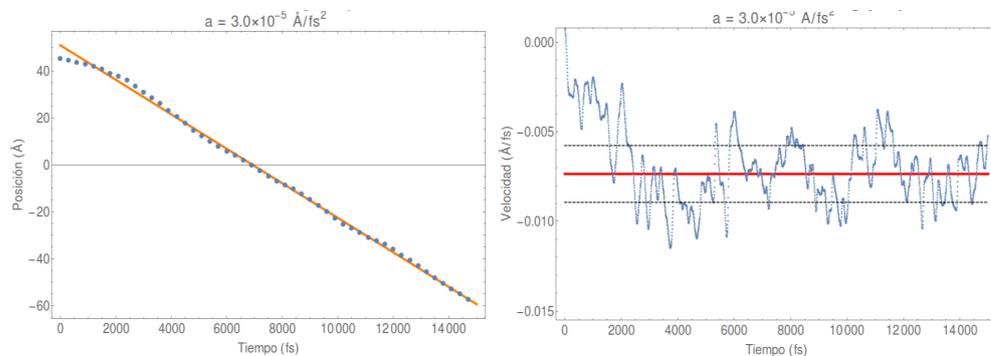


Figura 4.11: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

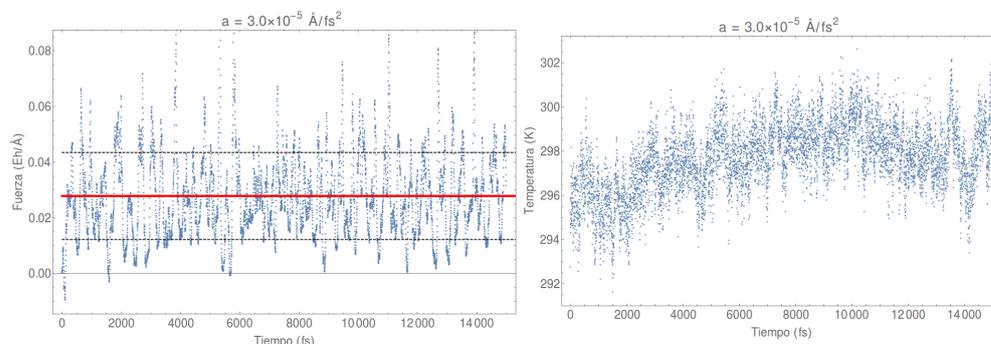


Figura 4.12: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

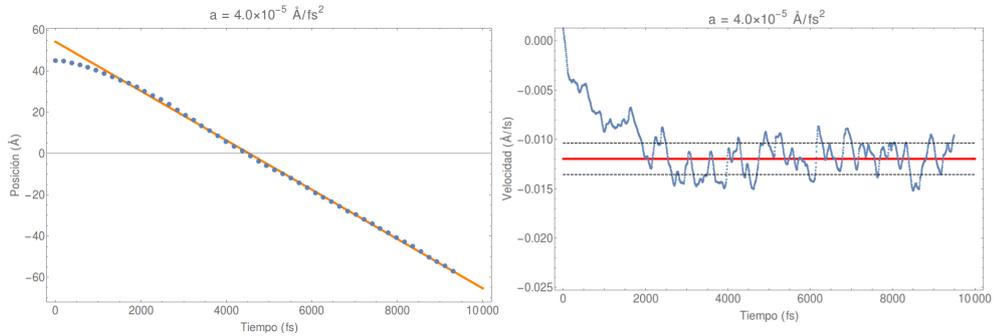


Figura 4.13: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 4.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

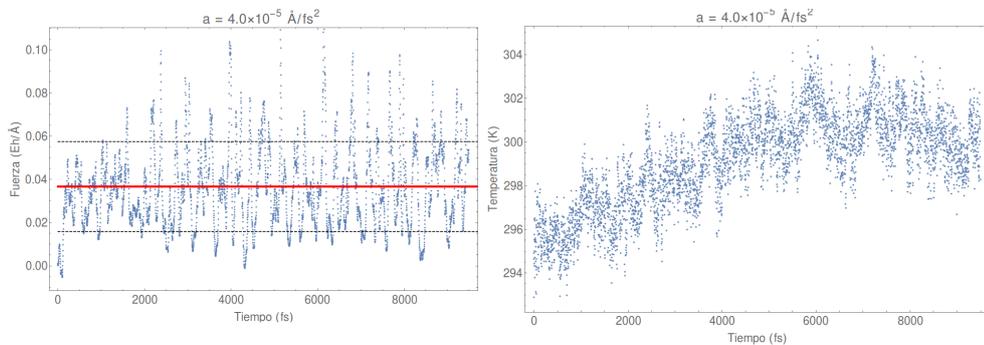


Figura 4.14: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 4.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$)	Fuerza de Arrastre ec. 3.53 ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)	Fuerza de Jalón $F = ma$ ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)
3.0	7.35 ± 1.59	2.782 ± 1.563	2.745
3.1	8.28 ± 1.52	2.849 ± 1.488	2.836
3.2	8.62 ± 1.93	2.918 ± 1.562	2.928
3.3	8.45 ± 1.58	3.029 ± 1.725	3.019
3.4	9.75 ± 1.45	3.115 ± 1.695	3.111
3.5	9.82 ± 1.63	3.230 ± 1.977	3.202
3.6	10.28 ± 1.55	3.293 ± 1.723	3.294
3.7	10.68 ± 1.39	3.406 ± 1.918	3.385
3.8	11.17 ± 1.84	3.443 ± 1.743	3.477
3.9	11.20 ± 1.75	3.628 ± 1.997	3.568
4.0	11.97 ± 1.58	3.670 ± 2.081	3.660

Cuadro 4.7: Tabla con los resultados para las dinámicas con la molécula de C_{20} . Las velocidades terminales se dan en valores absolutos. La velocidad terminal y la fuerza de arrastre en función de la aceleración tienen un incremento tal que puede ser ajustado por una recta con ecuación $v_t(a) = 428.727a - 0.005$ para la velocidad terminal y $F(a) = 914.491a + 0.0001$ para la fuerza de arrastre.

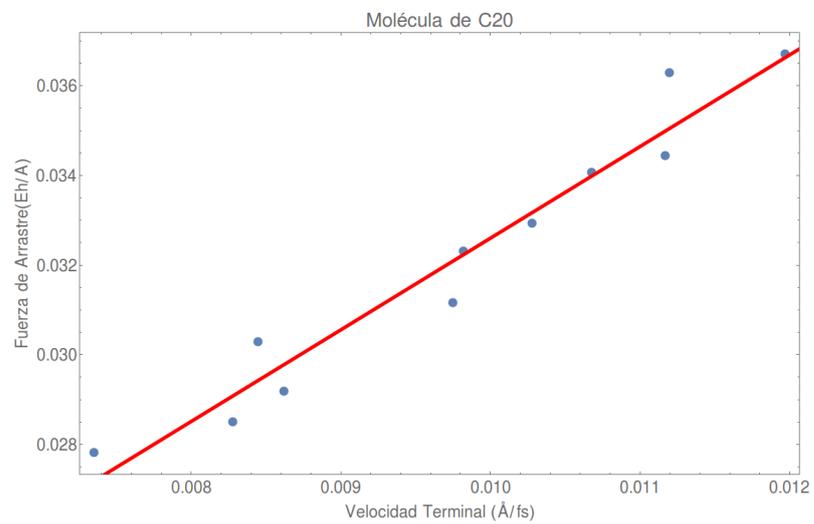


Figura 4.15: Gráfica de la fuerza de arrastre con respecto a la velocidad terminal. La recta ajustada corresponde a la ec. $F(v_t) = 2.04371v_t + 0.01216$.

Podemos escribir que la fuerza de arrastre es proporcional a la velocidad terminal tal que $F = K_1 v_t$ y que esta constante de proporcionalidad es proporcional al radio de la esfera, $K_2 = K_1 R$. Para la molécula de C_{20} se tiene $R_{C_{20}} = 2.1 \text{ \AA}$, por lo tanto:

$$K_1 = 2.04371 \frac{\text{Eh fs}}{\text{\AA}^2} = 0.89089 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (4.3)$$

$$K_2 = 0.97320 \frac{\text{Eh fs}}{\text{\AA}^3} = 0.42424 \times 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \quad (4.4)$$

Consideramos que la molécula de C_{20} cumple una geometría lo suficientemente esférica tal que se satisface la ley de Stokes (2.72) o su modificación (2.76) podemos reportar una viscosidad con estas expresiones de la manera siguiente:

$$\mu = \frac{F_{\text{superficie}}}{6\pi R_p v_t}, \quad (4.5)$$

o

$$\mu = \frac{F_{\text{superficie}}}{6\pi R_p v_t (1 + 2l^*) (1 + 3l^*)^{-1} \left[1 + \frac{3}{8} R_e (1 + 2l^*) (1 + 3l^*)^{-1} \right]}. \quad (4.6)$$

Recordemos que $l^* = l/R_p$ con l la longitud de deslizamiento y cuantifica la relación entre la velocidad relativa y la tensión viscosa tangencial. Imponemos a esta cantidad como un cuarto del perímetro de una circunferencia con el radio de una molécula de C_{20} , $R_{C_{20}} = 2.1 \text{ \AA}$, esto es $l = 3.3 \text{ \AA}$ lo que da $l^* = 1.57$. Considerando todo lo anterior se presenta enseguida la viscosidad para cada experimento considerando las ecs. (4.5) y (4.6).

aceleración (10^{-5} Å/fs ²)	μ ec. 4.5 (10^{-4} kg/ms)	μ ec. 4.6 (10^{-4} kg/ms)
3.0	4.17	5.62
3.1	3.79	5.16
3.2	3.73	5.07
3.3	3.95	5.37
3.4	3.52	4.79
3.5	3.62	4.93
3.6	3.53	4.80
3.7	3.51	4.78
3.8	3.39	4.62
3.9	3.57	4.85
4.0	3.38	4.60

Cuadro 4.8: Viscosidades resultantes al considerar las ecs. (4.5) y (4.6) para la molécula de C₂₀. La viscosidad del agua a una temperatura de 25° C corresponde a $\mu = 8.91 \times 10^{-4}$ kg/ms [58].

Seguimos el camino de las constantes de proporcionalidad K_1 y K_2 teniendo en cuenta la ley de Stokes. Proponemos ahora $K_3 = K_2\mu$ donde μ la tomamos como los promedios de las viscosidades obtenidas, tanto con la ec. 4.5 como con la ec. 4.6. Para la ec. (4.5):

$$K_3 = 11.6201 \tag{4.7}$$

Para la ec. (4.6)

$$K_3 = 8.5485 \tag{4.8}$$

Molécula C₆₀

A continuación se muestran los datos para la molécula de fullereno C₆₀. En este caso se varió la aceleración con la que fueron jalados sus átomos desde 1.0×10^{-5} Å/fs² hasta 2.0×10^{-5} Å/fs² con cambios de 1.0×10^{-6} Å/fs². Se muestran las gráficas de las dinámicas correspondientes a la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5}$ Å/fs² y $a = 2.0 \times 10^{-5}$ Å/fs² que corresponden a la mayor y menor aceleración. Las demás dinámicas muestran un comportamiento cualitativamente igual. Al final se presentan tablas para los datos de cada una de las dinámicas, valores de viscosidades considerando la ley de Stokes y su modificación, y una gráfica de la fuerza de arrastre en función de la velocidad terminal con el fin de mostrar la linealidad tal como predice la ley de Stokes.

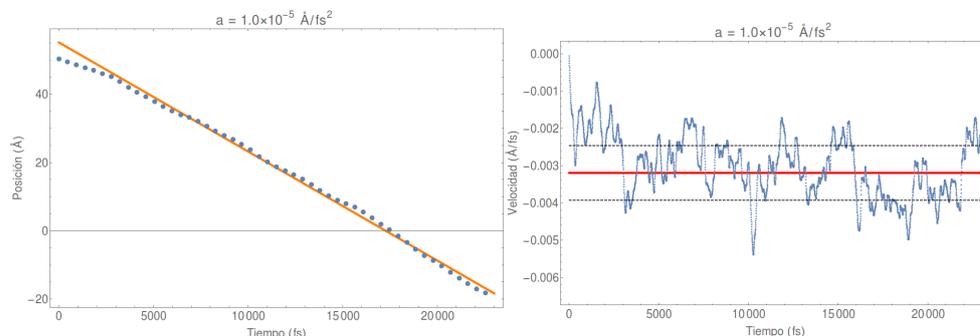


Figura 4.16: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

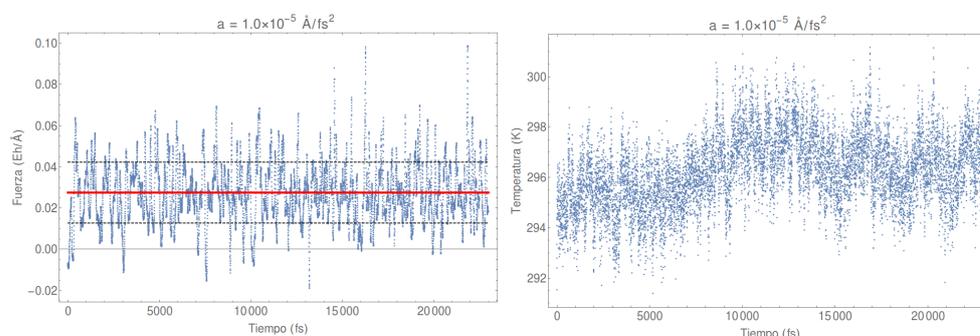


Figura 4.17: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

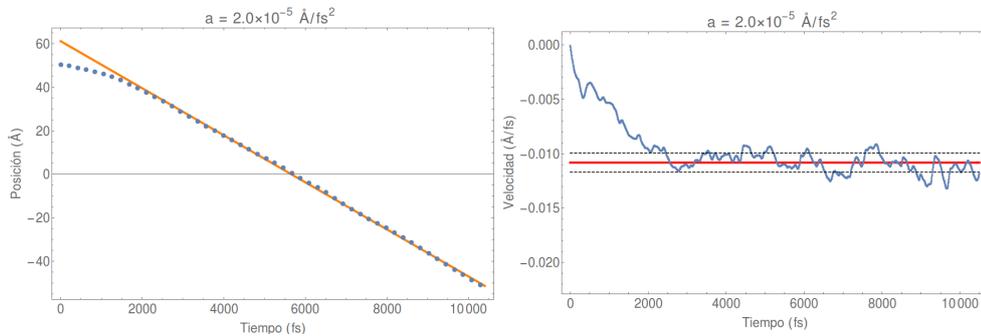


Figura 4.18: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

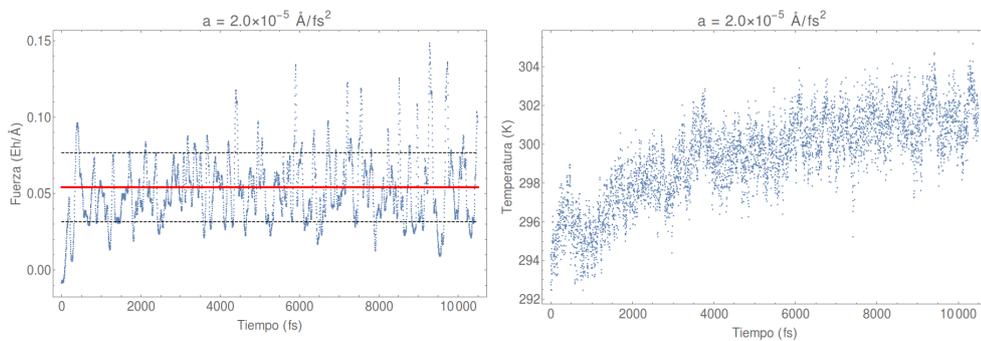


Figura 4.19: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$)	Fuerza de Arrastre ec. 3.53 ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)	Fuerza de Jalón $F = ma$ ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)
1.0	3.19 ± 0.73	2.750 ± 1.478	2.745
1.1	3.09 ± 0.75	3.036 ± 1.406	3.019
1.2	4.87 ± 0.74	3.283 ± 1.622	3.294
1.3	5.58 ± 0.79	3.566 ± 1.525	3.568
1.4	6.49 ± 0.99	3.854 ± 1.668	3.843
1.5	6.61 ± 0.88	4.112 ± 1.832	4.117
1.6	6.83 ± 0.57	4.379 ± 1.676	4.392
1.7	8.30 ± 0.90	4.669 ± 1.772	4.666
1.8	9.00 ± 1.00	4.976 ± 1.936	4.941
1.9	10.19 ± 1.09	5.166 ± 2.178	5.215
2.0	10.83 ± 0.88	5.417 ± 2.257	5.490

Cuadro 4.9: Tabla con los resultados para las dinámicas con la molécula de C_{60} . Las velocidades terminales se dan en valores absolutos. La velocidad terminal y la fuerza de arrastre en función de la aceleración tienen un incremento tal que puede ser ajustado por una recta con ecuación $v_t(a) = 770.63636a - 0.005$ para la velocidad terminal y $F(a) = 2696.818a + 0.001$ para la fuerza de arrastre.

Escribimos a la fuerza de arrastre proporcional a la velocidad terminal tal que $F = K_1 v_t$ y que esta constante de proporcionalidad es proporcional al radio de la esfera, $K_2 = K_1 R$. Para la molécula de C_{60} se tiene $R_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}$, por lo tanto:

$$K_1 = 3.34537 \frac{\text{Eh fs}}{\text{\AA}^2} = 1.45831 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (4.9)$$

$$K_2 = 0.94235 \frac{\text{Eh fs}}{\text{\AA}^3} = 0.41079 \times 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \quad (4.10)$$

Consideremos igualmente que la geometría de la molécula de C_{60} satisface lo suficientemente bien a una partícula esférica con radio $R = 3.55 \text{ \AA}$ y de longitud de deslizamiento igual a un cuarto del perímetro, es decir, $l = 5.58 \text{ \AA}$ y por lo tanto $l^* = 1.57$. Considerando de nuevo las ecs. (4.5) y (4.6) se tienen las viscosidades de la Tabla 4.10.

Con $K_3 = K_2 \mu$ donde μ la tomamos como los promedios de las viscosidades obtenidas, tanto con la ec. 4.5 como con la ec. 4.6. Para la ec. (4.5):

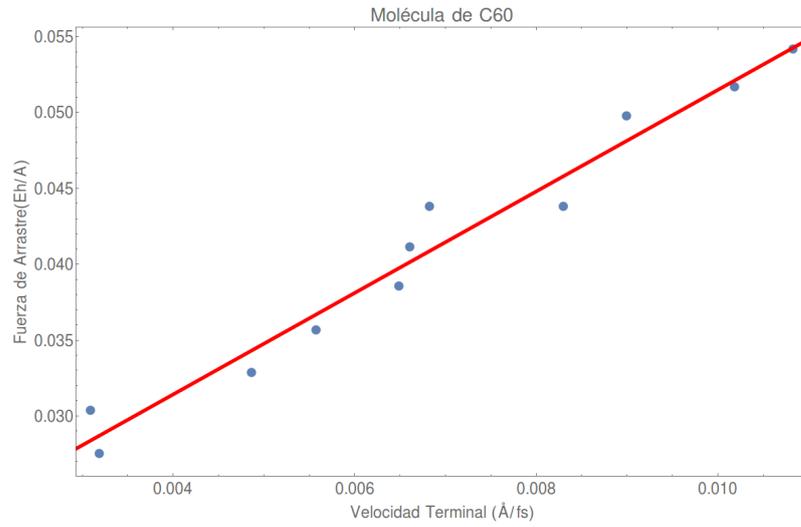


Figura 4.20: Gráfica de la fuerza de arrastre con respecto a la velocidad terminal. La recta ajustada corresponde a la ec. $F(v_t) = 3.34537v_t + 0.0180313$.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	μ ec. 4.5 (10^{-4} kg/ms)	μ ec. 4.6 (10^{-4} kg/ms)
1.0	5.61	7.63
1.1	6.39	8.70
1.2	4.40	5.98
1.3	4.17	5.68
1.4	3.87	5.27
1.5	4.05	5.52
1.6	4.18	5.68
1.7	3.67	4.99
1.8	3.60	4.90
1.9	3.30	4.49
2.0	3.26	4.44

Cuadro 4.10: Viscosidades resultantes al considerar las ecs. (4.5) y (4.6) para la molécula de C_{60} . La viscosidad del agua a una temperatura de 25° C corresponde a $\mu = 8.91 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}$ [58].

$$K_3 = 9.7176 \quad (4.11)$$

Para la ec. (4.6)

$$K_3 = 7.1453 \quad (4.12)$$

Molécula C₇₀

Para la molécula de C₇₀ los experimentos se realizaron de dos maneras diferentes. Esta molécula no tiene una geometría esférica sino tipo elipsoide, por lo que la posición inicial para ser jalada fue de dos maneras distintas tal como se muestra en la Figura 4.21. Cabe señalar que para los casos en que la posición inicial fue la del lado izquierdo de la Figura 4.21 el perfil de la molécula tendió a ser el mismo durante la dinámica, mientras que para la posición inicial del lado derecho no. Es de remarcar que para la posición inicial del lado derecho la molécula siempre tendió a rotar 90° y tener el perfil de la molécula del lado izquierdo durante la mayor parte de la dinámica, por lo que el factor dinámico de estructura para ambos casos se considera el mismo, el cual es $Q = 1.6854$.

Se muestran los datos primeramente para la posición inicial correspondiente al lado izquierdo de la Figura 4.21 y después los del lado derecho. Los datos

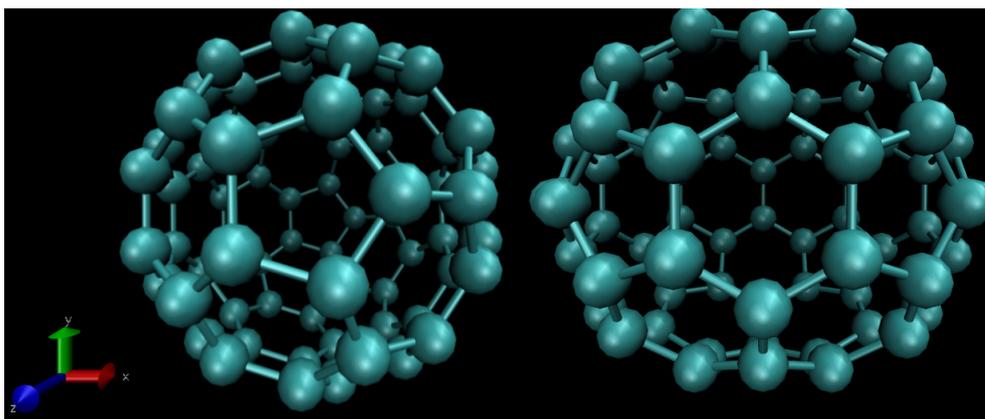


Figura 4.21: Posiciones iniciales de la molécula del C₇₀ para las dinámicas. Puede verse que fue rotada un ángulo de 90° alrededor del eje y . Las moléculas fueron jaladas en una dirección paralela al eje x indicado por el eje color rojo.

de la molécula C₇₀ con el perfil inicial izquierdo se referirán como C₇₀-I y los del lado derecho como C₇₀-D. Para C₇₀-I se varió la aceleración con la que fueron jalados sus átomos desde $1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ hasta $2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ con cambios de $1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA/fs}^2$. Se muestran las gráficas de las dinámicas correspondientes a la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ y $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ que corresponden a la mayor y menor aceleración. Las demás dinámicas muestran un comportamiento cualitativamente igual. Al final se presentan tablas para los datos de cada una de las dinámicas, gráficas de la fuerza de arrastre

en función de la velocidad terminal con el fin de mostrar la linealidad y al último una tabla con las viscosidades medidas considerando la modificación a la ley de Stokes para objetos no esféricos.

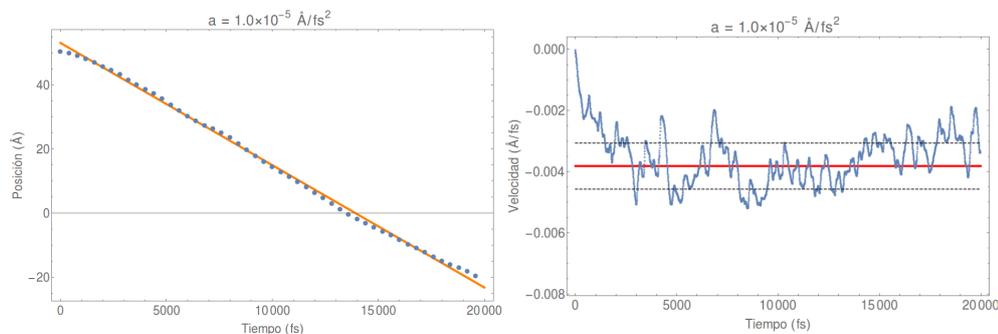


Figura 4.22: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula C_{70} -I. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

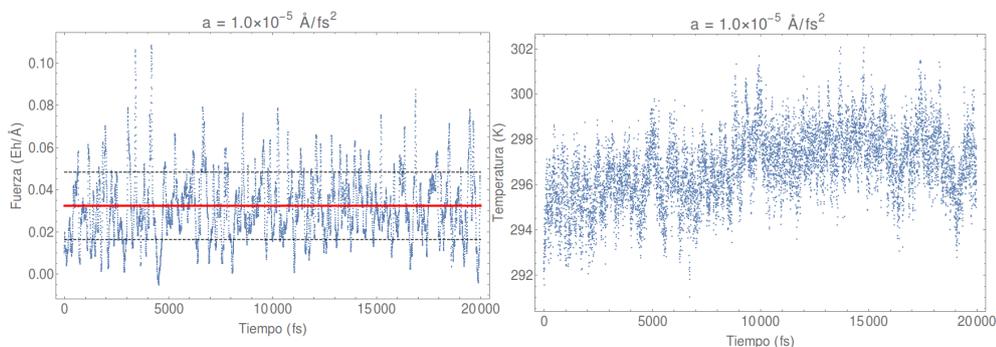


Figura 4.23: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula C_{70} -I. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

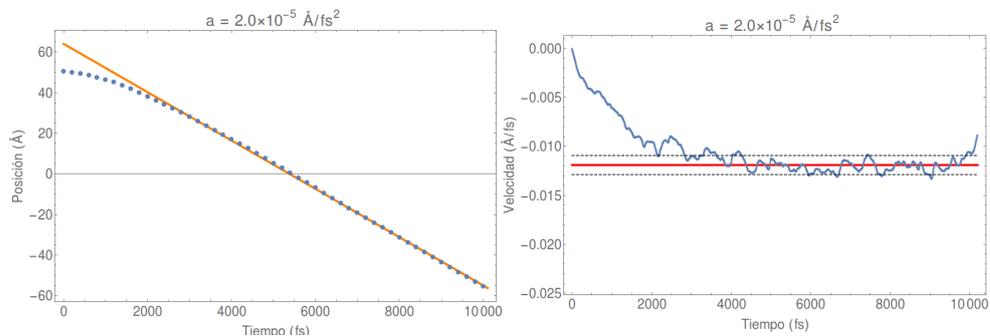


Figura 4.24: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula C_{70} -I. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

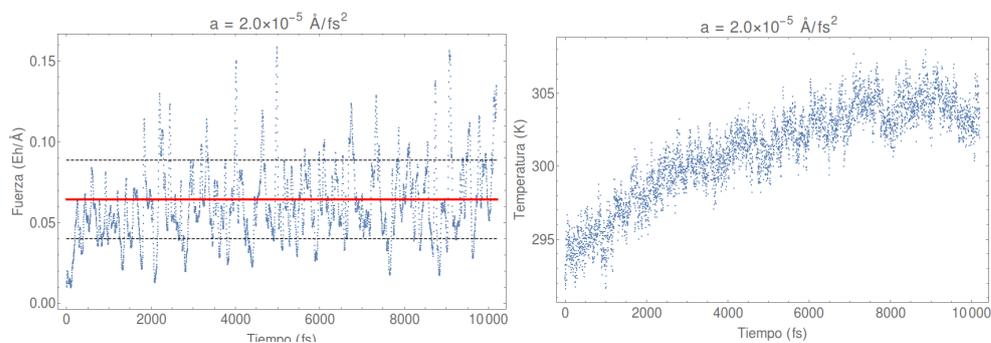


Figura 4.25: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula C_{70} -I. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$)	Fuerza de Arrastre ec. 3.53 ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)	Fuerza de Jalón $F = ma$ ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)
1.0	3.82 ± 0.75	3.234 ± 1.594	3.202
1.1	4.43 ± 0.90	3.541 ± 1.610	3.523
1.2	5.27 ± 0.70	3.833 ± 1.588	3.843
1.3	5.43 ± 0.69	4.141 ± 1.637	4.163
1.4	6.95 ± 0.66	4.528 ± 1.954	4.483
1.5	7.50 ± 0.81	4.849 ± 2.102	4.803
1.6	8.65 ± 0.80	5.167 ± 2.035	5.124
1.7	8.83 ± 0.87	5.428 ± 2.044	5.444
1.8	9.63 ± 0.80	5.830 ± 2.131	5.764
1.9	10.64 ± 1.74	6.063 ± 2.522	6.084
2.0	11.91 ± 0.97	6.431 ± 2.430	6.405

Cuadro 4.11: Tabla con los resultados para las dinámicas con la molécula de C₇₀-I. Las velocidades terminales se dan en valores absolutos. La velocidad terminal y la fuerza de arrastre en función de la aceleración tienen un incremento tal que puede ser ajustado por una recta con ecuación $v_t(a) = 789.86782a - 0.004$ para la velocidad terminal y $F(a) = 3207a + 0.0001$ para la fuerza de arrastre.

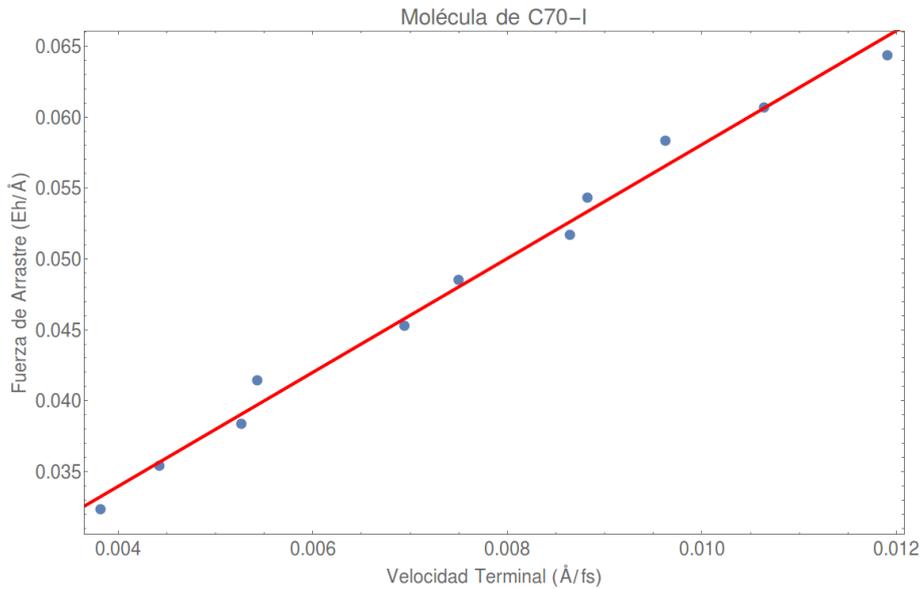


Figura 4.26: Gráfica de las fuerzas de arrastre promedio con respecto a la velocidad terminal promedio de la molécula C₇₀-I. En rojo se muestra la recta ajustada que corresponde a la ecuación $F(v_t) = 4.0175v_t + 0.0179$.

Si consideramos que se satisface algo análogo a la ley de Stokes, es decir, que la fuerza de arrastre es lineal en función de la velocidad que es lo que se observa gráficamente, podemos establecer una constante de proporcionalidad K dado por $F = Kv_t$. Para la molécula de C₇₀ con la posición inicial considerada se obtiene:

$$K = 4.0177 \frac{\text{Eh fs}}{\text{Å}^2} = 1.3666 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}}{\text{s}}. \quad (4.13)$$

Pasemos ahora a mostrar los datos de la molécula con la posición correspondiente al lado derecho de la Figura 4.21, C₇₀-D. Se varió la aceleración con la que fueron jalados sus átomos desde $1.0 \times 10^{-5} \text{ Å/fs}^2$ hasta $2.0 \times 10^{-5} \text{ Å/fs}^2$ con cambios de $1.0 \times 10^{-6} \text{ Å/fs}^2$. Se muestran las gráficas de las dinámicas correspondientes a la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ Å/fs}^2$ y $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ Å/fs}^2$ que corresponden a la mayor y menor aceleración. Las demás dinámicas muestran un comportamiento cualitativamente igual. Al final se presentan tablas para los datos de cada una de las dinámicas y una gráfica de la fuerza de arrastre en función de la velocidad terminal con el fin de mostrar la linealidad.

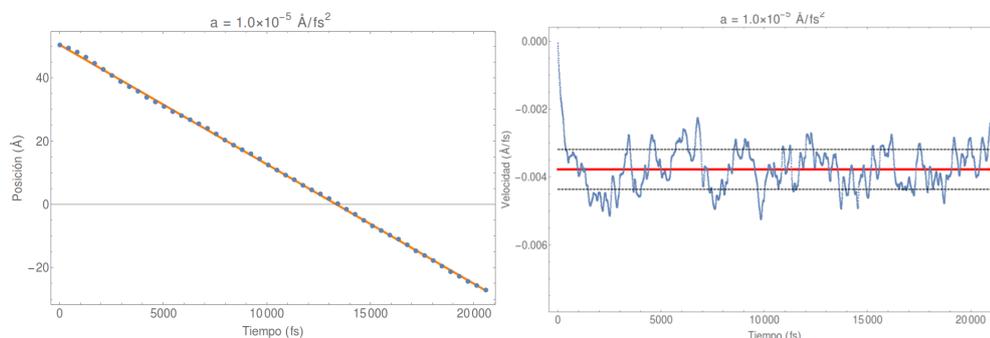


Figura 4.27: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula $C_{70}\text{-D}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

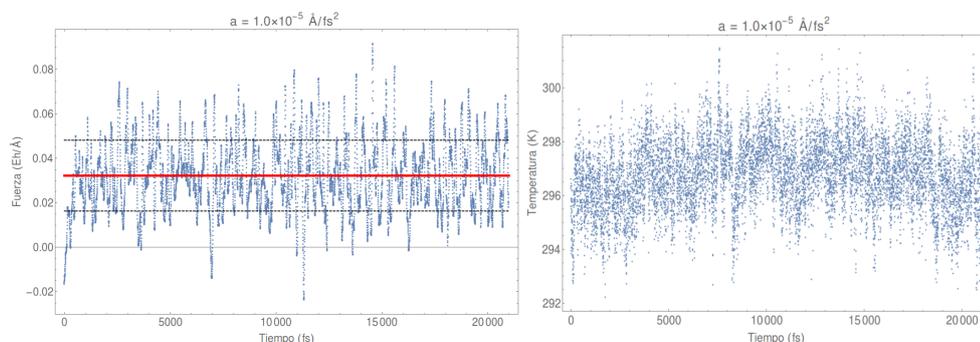


Figura 4.28: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula $C_{70}\text{-D}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

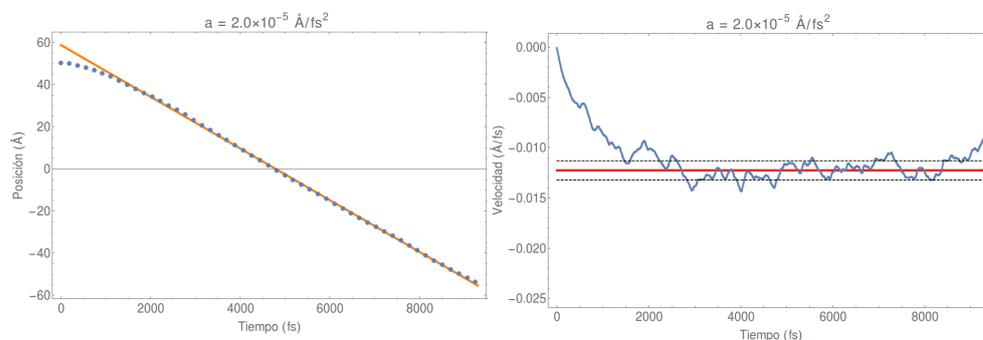


Figura 4.29: Datos de la posición (gráfica izquierda) y de la velocidad (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula $C_{70}\text{-D}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la recta color naranja en la gráfica de la posición corresponde a la recta ajustada, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la velocidad terminal y las líneas punteadas en color negro corresponde a la desviación estándar de la velocidad terminal.

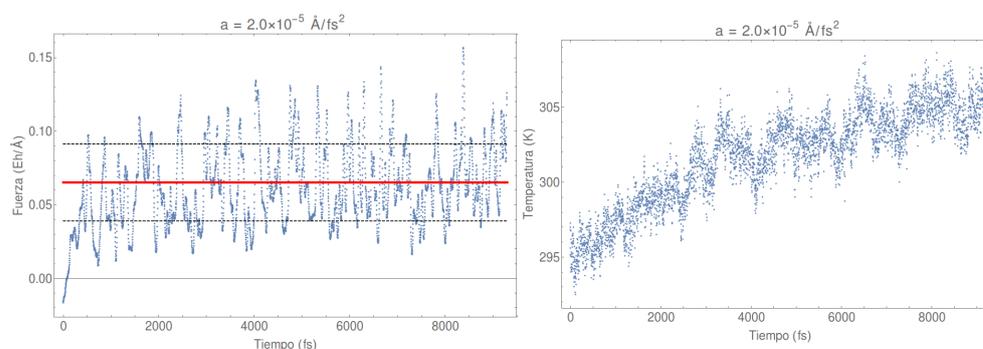


Figura 4.30: Datos de la fuerza de arrastre (gráfica izquierda) y de la temperatura (gráfica derecha) durante la evolución de la dinámica con la aceleración $a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ \AA/fs}^2$ para la molécula $C_{70}\text{-D}$. Los puntos color azul corresponden a los datos obtenidos de los cálculos numéricos, la línea color rojo corresponde al valor promedio de la fuerza de arrastre y las líneas punteadas en color negro corresponde a las desviación estándar de la fuerza de arrastre.

aceleración (10^{-5} \AA/fs^2)	Velocidad Terminal ec. 3.52 ($\times 10^{-3} \text{ \AA/fs}$)	Fuerza de Arrastre ec. 3.53 ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)	Fuerza de Jalón $F = ma$ ($\times 10^{-2} \text{ Eh/\AA}$)
1.0	3.78 ± 0.59	3.225 ± 1.593	3.202
1.1	4.35 ± 0.83	3.541 ± 1.421	3.523
1.2	4.95 ± 0.85	3.888 ± 1.637	3.843
1.3	6.09 ± 0.96	4.187 ± 1.720	4.163
1.4	5.94 ± 0.71	4.435 ± 1.665	4.483
1.5	8.15 ± 0.91	4.828 ± 1.895	4.803
1.6	8.91 ± 0.79	5.233 ± 2.054	5.124
1.7	9.52 ± 1.30	5.498 ± 2.499	5.444
1.8	10.89 ± 1.05	5.824 ± 2.249	5.764
1.9	11.32 ± 1.01	6.130 ± 2.418	6.084
2.0	12.27 ± 0.95	6.517 ± 2.609	6.405

Cuadro 4.12: Tabla con los resultados para las dinámicas con la molécula de C_{70} -D. Las velocidades terminales se dan en valores absolutos. La velocidad terminal y la fuerza de arrastre en función de la aceleración tienen un incremento tal que puede ser ajustado por una recta con ecuación $v_t(a) = 890.727a - 0.006$ para la velocidad terminal y $F(a) = 3276.73a - 0.001$ para la fuerza de arrastre.

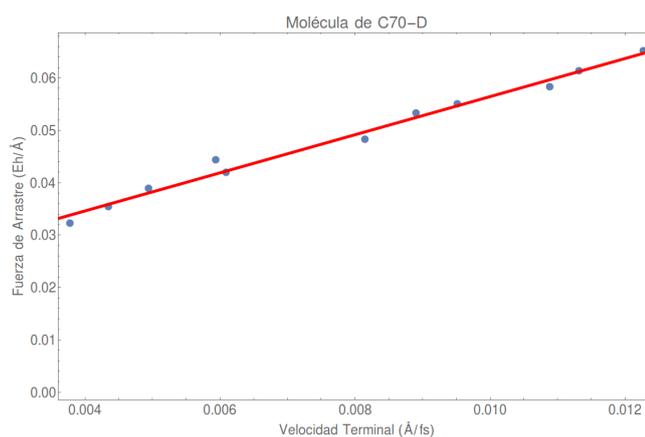


Figura 4.31: Gráfica de las fuerzas de arrastre promedio con respecto a la velocidad terminal promedio de la molécula C_{70} -D. En rojo se muestra la recta ajustada que corresponde a la ecuación $F(v_t) = 3.63789v_t + 0.0200503$.

Para este caso al considerar la relación lineal $F = Kv_t$ se tiene:

$$K = 3.63789 \frac{\text{Eh fs}}{\text{Å}^2} = 1.58583 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}}{\text{s}}. \quad (4.14)$$

Las viscosidades correspondientes se presentan en la Tabla 4.13. Considerando los valores de la pendiente en las gráficas de la fuerza respecto a la

aceleración (10^{-5} Å/fs^2)	C₇₀-I μ (10^{-4} kg/ms)	C₇₀-D μ (10^{-4} kg/ms)
1.0	5.94	5.99
1.1	5.61	5.71
1.2	5.10	5.51
1.3	5.35	4.82
1.4	4.57	5.24
1.5	4.54	4.16
1.6	4.19	4.12
1.7	4.31	4.05
1.8	4.25	3.75
1.9	4.00	3.80
2.0	3.79	3.73

Cuadro 4.13: Viscosidades resultantes al considerar la ec. $\mu = \frac{F}{3\pi d_n Q v_t}$ para la molécula de C₇₀. La viscosidad del agua a una temperatura de 25° C corresponde a $\mu = 8.91 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}$ [58].

velocidad terminal presentadas en las Figuras 4.30 y 4.31, el promedio de las viscosidades para cada una de las dinámicas y el valor de d_n tenemos lo siguiente. Para la molécula del lado izquierdo de la Figura 4.21 (C₇₀-I) el factor de estructura dinámico dado por los cálculos numéricos es:

$$Q_I = 0.7899. \quad (4.15)$$

Para la molécula del lado derecho (C₇₀-D):

$$Q_D = 0.9305. \quad (4.16)$$

Como conclusión de esta sección tenemos lo siguiente. Las fuerzas del potencial de Lennard-Jones son las responsables del golpeteo estocástico que el medio ejerce sobre la partícula Browniana. La relación de la fuerza en función de la velocidad terminal sigue presentando una tendencia lineal tal como lo predice la ley de Stokes, lo cual puede corroborarse en las Figuras

4.15, 4.20, 4.26 y 4.31. Las dinámicas con la molécula de C_{70} muestran que los movimientos en medios viscosos en donde los objetos no tienen geometría esférica, tienden a ser de tal manera que el área proyectada en la dirección de movimiento sea la mayor.

Como se dijo en la sección de teoría de respuesta lineal, la respuesta del medio en el cual hay una partícula Browniana sujeta a una fuerza externa constante, ec. 2.100, no es instantánea, sino que después de cierto tiempo el medio comienza a absorber la energía que el campo suministra en una tasa constante. Lo anterior es observado en las dinámicas de esta tesis y en los fenómenos que se presenta una fuerza de arrastre al jalar objetos con una fuerza constante en un medio viscoso. El objeto después de cierto tiempo se mueve con una velocidad en promedio constante, que es sinónimo de una energía cinética en promedio constante. La energía 'excedente' que suministra la fuerza, se transfiere al medio viscoso por medio de transferencia de momento a sus moléculas constituyentes, esto a través de las interacciones electrónicas.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis hemos verificado que la ley de Stokes se satisface en la escala nanométrica. Dicha ley tiene como origen las interacciones entre las nubes electrónicas de los átomos del fluido.

Fluido implícito

En este caso, se omitió el fluido de manera explícita, pero se contempló su participación en el movimiento Browniano de una partícula de manera implícita. La forma implícita del fluido se tomó en cuenta a través de dos factores importantes: i) fuerzas estocásticas en la ecuación de Langevin y ii) una función de distribución compatible con tal ecuación que regulaba a los términos estocásticos, tomando en cuenta la temperatura y viscosidad del fluido. Después de varias simulaciones se pudo concluir que, bajo este esquema, se reproduce la dinámica de una partícula Browniana inmersa en un fluido caracterizado por el coeficiente de fricción γ y a su vez la ley de Stokes, todo esto desde un nivel atomístico. Por ejemplo, al aplicar una fuerza constante a la partícula Browniana dentro del fluido, se observó que esta alcanza la velocidad terminal predicha por la ley de Stokes.

Fluido explícito

Para el segundo caso se consideró un fluido explícito que consistió en agua modelada con un potencial tipo TIP3P. El papel de la partícula Browniana lo jugó un fullereno, del cual variamos su tamaño y geometría. Las simulaciones mostraron un movimiento característico de partícula Browniana, no obstante, bajo la acción de la fuerza constante se observó a la partícula alcanzar una velocidad (terminal) constante, mostrando cierta oscilación respecto al valor promedio. Hay que hacer notar que, en este caso, se tiene la existencia

de fuerzas explícitas de las partículas del fluido actuando sobre los átomos de la partícula Browniana. Dichas fuerzas se deben a la interacción del potencial de Lennard-Jones. Estas fuerzas son las responsables de ejercer una fuerza de arrastre, o de fricción, y que en una escala macroscópica se catalogan como fuerzas viscosas.

En el movimiento de la partícula en el fluido bajo la acción de una fuerza constante se observa: i) una conversión de energía potencial en energía cinética de la partícula, ii) la cual al alcanzar su velocidad terminal, la energía potencial se transforma en energía cinética del fluido, lo cual a su vez se refleja en iii) un pequeño aumento de temperatura del fluido.

Las viscosidades que se obtienen en las simulaciones para el caso de las moléculas de C_{20} y C_{60} son del orden de magnitud esperado al comparar con las predichas por la ley de Stokes. En particular, observamos que el valor de la viscosidad se acerca más al valor experimental mientras menor sea la velocidad terminal. Esto se debe a que el número de Reynolds es menor, por lo que las ecuaciones de Stokes se satisfacen de una manera más efectiva. Nótese que al deducirse la ley de Stokes se toman consideraciones explícitas, hasta cierto grado idealizadas, que no se satisfacen del todo en la escala de las dinámicas realizadas. Por ejemplo, Stokes supone que la partícula esférica solo tiene movimiento traslacional y no rotacional, ya que si la molécula gira se involucran más grados de libertad. En nuestras dinámicas, los fullerenos pueden girar, por lo que la condición impuesta en la deducción de la ley de Stokes no se cumple. Otra condición que no se cumple es la de no-resbalamiento. Existen esfuerzos realizados por otros autores donde se intentan introducir correcciones a la ley de Stokes. Matthews y Hill, artículo [29], trabajan con efectos de resbalamiento, resultando en coeficientes de viscosidad más cercanos al experimento, al considerar sus resultados con los datos de nuestras dinámicas.

Para la molécula C_{70} no se puede utilizar directamente la ley de Stokes, ya que no tiene una geometría esférica. No obstante, nuestros resultados demuestran que esta molécula también alcanza una velocidad terminal en promedio constante, y en el caso del fluido explícito, la relación que existe entre la fuerza de arrastre y la velocidad terminal es lineal, tal como lo predice la ley de Stokes. El trabajo presentado por el autor Leith en la referencia [31] generaliza la ley de Stokes para objetos no esféricos de una manera efectiva, lo cual se confirma con nuestros resultados.

Existen métodos alternativos para determinar la viscosidad de un fluido. El

autor Hess (referencia [60]) obtiene valores similares a los nuestros utilizando un modelo SPC para el agua. Los autores Hummer y Yeh (referencia [61]) estudian la viscosidad del modelo TIP3P del agua y obtienen valores cercanos a los nuestros. Los autores Abascal y González (artículo [62]) comparan varios modelos de agua para obtener viscosidades, y también obtienen valores muy similares a los nuestros para el caso TIP3P. Ellos concluyen que el mejor modelo para reproducir las propiedades viscosas del agua es el TIP4P/2005. En cada uno de los trabajos antes referenciados utilizan métodos diferentes al nuestro para medir la viscosidad.

El tema principal de la tesis no fue medir la viscosidad del fluido simulado, sino mostrar las limitantes de la ley de Stokes a escala nanométrica. Si bien dicha ley se sigue satisfaciendo en este régimen, debe ser aplicada con cautela. En resumen, la estructura atómica es muy relevante a escalas nanométricas y la hipótesis del medio continuo comienza a no tener validez. Finalmente, el enfoque propuesto en esta tesis es el primero de su clase.

Apéndice A

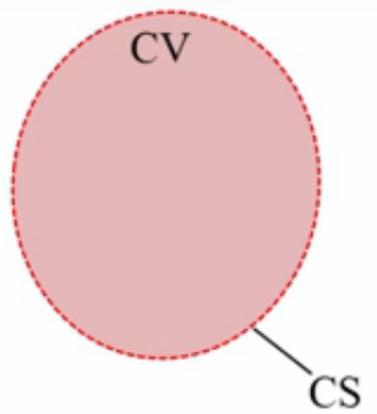
Teorema de transporte de Reynolds

En este Apéndice se deduce el teorema de transporte de Reynolds siguiendo el camino de la referencia [63], además de las imágenes que se utilizan aquí corresponden a las de la referencia dada. La mecánica de fluidos tiene como prioridad explicar, desde el punto de vista del continuo, cómo un fluido se mueve en el espacio así como las fuerzas que lo provocan. Un fluido puede poseer diferentes propiedades físicas de interés de estudio las cuales son medibles en un laboratorio permitiéndonos esto probar la teoría. Estas propiedades que el fluido puede poseer se clasifican en dos tipos: propiedades intensivas y propiedades extensivas. De manera sencilla, una propiedad extensiva es aquella que depende de la cantidad de la sustancia considerada (volumen, masa, energía, etc.), mientras que una propiedad intensiva es independiente de la cantidad de la sustancia (presión, temperatura, densidad, etc.).

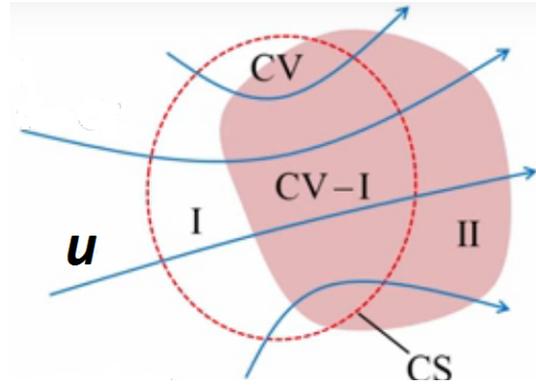
Queremos cuantificar el cambio de la propiedad extensiva B en un sistema que ocupa un cierto volumen el cual puede deformarse al desplazarse el sistema, apoyándonos en un volumen de control fijo en el espacio con el fin de poder relacionar cantidades (ecuaciones) locales con cantidades que se desplazan. Para medir la variación de una propiedad se puede ocupar su tasa de variación temporal que se logra analíticamente al calcular la derivada de la propiedad con respecto al tiempo.

Consideremos cierta cantidad de fluido en un volumen de control fijo, y sin poderse deformar, que transporta alguna propiedad extensiva B . La cantidad intensiva que le corresponde a B la denotamos con la letra minúscula b , que es la cantidad de la propiedad extensiva por unidad de masa, $b = \frac{B}{m}$. A cierto

tiempo t el sistema considerado coincide con el volumen de control fijo como se muestra en la Figura A.1a de color rosado. A un tiempo $t + dt$ el fluido fluyó saliendo parte del sistema del volumen de control, y de igual manera entra otra cantidad de fluido que ya no es parte del sistema considerado (color blanco de la Figura A.1b). Para esto, la velocidad \mathbf{u} que consideramos es la velocidad medida por un observador que está en el volumen de control. Para el tiempo t la cantidad de la propiedad extensiva B_{sis} que posee el sistema



(a) Volumen de control considerado. Al tiempo t , el sistema coincide con el volumen de control.



(b) Al tiempo $t + dt$, parte del sistema continúa aún en el volumen de control mientras que parte de él salió.

coincide con la cantidad B_{vc} contenida en el volumen de control, es decir:

$$B_{sis}(t) = B_{vc}(t), \quad (\text{A.1})$$

ya que el sistema y el volumen de control coinciden. Para el tiempo $t + dt$, la cantidad de la propiedad extensiva del sistema estará expresada como la cantidad de propiedad extensiva en el volumen de control en el tiempo $t + dt$ menos la que entró al fluir el fluido, más la cantidad extensiva del sistema que salió del volumen de control.

La región ocupada en el volumen de control por fluido ajeno al sistema la denotamos con el número romano I, mientras que la cantidad de fluido que pertenece al sistema y salió del volumen de control le asignamos el número II. Lo anterior se expresa analíticamente como:

$$B_{sis}(t + dt) = B_{vc}(t + dt) - B_I(t + dt) + B_{II}(t + dt). \quad (\text{A.2})$$

Establecemos 4 puntos sobre la superficie del volumen de control que denotamos como A, F, C y D. La región de entrada al volumen de control del

fluido ajeno al sistema está dada por la región de los puntos AFC, mientras que la región de salida de fluido son los puntos ADC. La tasa de cambio de la cantidad extensiva por unidad de tiempo está dada por el valor de la cantidad extensiva evaluada en $t + dt$ menos la cantidad extensiva evaluada en t , dividido todo entre el diferencial de tiempo dt . En forma analítica:

$$\frac{dB_{sis}}{dt} = \frac{B_{sis}(t + dt) - B_{sis}(t)}{(t + dt) - t} = \frac{B_{sis}(t + dt) - B_{sis}(t)}{dt}. \quad (A.3)$$

Sustituyendo (A.2) en (A.3) se tiene:

$$\frac{dB_{sis}}{dt} = \frac{B_{vc}(t + dt) - B_I(t + dt) + B_{II}(t + dt) - B_{sis}(t)}{dt}. \quad (A.4)$$

Retomando la consideración de que el sistema coincide con el volumen de control al tiempo t y por lo tanto $B_{sis}(t) = B_{vc}(t)$, sustituimos:

$$\frac{dB_{sis}}{dt} = \frac{B_{vc}(t + dt) - B_I(t + dt) + B_{II}(t + dt) - B_{vc}(t)}{dt}. \quad (A.5)$$

Reagrupamos términos:

$$\frac{dB_{sis}}{dt} = \frac{B_{II}(t + dt)}{dt} - \frac{B_I(t + dt)}{dt} + \frac{B_{vc}(t + dt) - B_{vc}(t)}{dt}. \quad (A.6)$$

Analicemos uno a uno los términos del lado derecho de (A.6) comenzando con las regiones I (región del volumen de control ajena al sistema) y II (región fuera del volumen de control que contiene parte del sistema). Para el tiempo t , el sistema entero está dentro del volumen de control, por lo que no hay fluido ajeno al sistema dentro o parte del fluido del sistema fuera, por lo que tenemos $B_I(t) = B_{II}(t) = 0$. La expresión analítica para el cambio en las regiones I y II está dada por:

$$\frac{dB_I}{dt} = \frac{B_I(t + dt) - B_I(t)}{(t + dt) - t} = \frac{B_I(t + dt)}{dt} = \dot{B}_{en}^{AFC}, \quad (A.7)$$

con *en* interpretándose como el flujo de entrada. Para la región de salida (*sal*) II:

$$\frac{dB_{II}}{dt} = \frac{B_{II}(t + dt) - B_{II}(t)}{(t + dt) - t} = \frac{B_{II}(t + dt)}{dt} = \dot{B}_{sal}^{ADC}. \quad (A.8)$$

Las expresiones \dot{B}_{en}^{AFC} y \dot{B}_{sal}^{ADC} cuantifican la cantidad de la propiedad extensiva que entra y sale del volumen de control respectivamente. Podemos

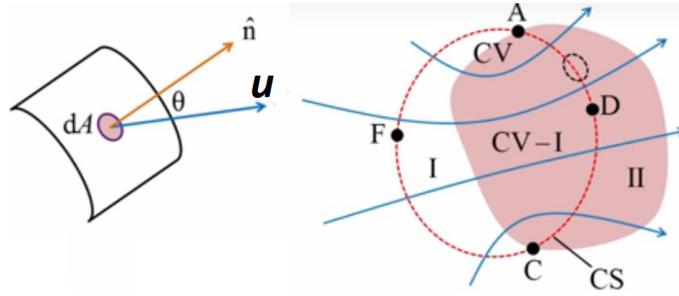


Figura A.1: Análisis sobre un diferencial de área de la superficie de control.

encontrar expresiones más detalladas para estos resultados si hacemos nuestro análisis más minucioso sobre la superficie del volumen de control, tanto en la región de entrada como de salida del fluido. Comencemos considerando una pequeña porción de superficie dA sobre la región de salida ADC. El vector de velocidad \mathbf{u} y el vector normal unitario $\hat{\mathbf{n}}$ a la superficie son mostrados en la Figura A.1. El ángulo entre estos vectores va de $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, además de considerar un signo negativo ($-$) cuando el flujo es de entrada (región AFC). El fluido que atravesó la frontera dA formará un cilindro oblicuo que contiene una masa dm y volumen dV mientras transcurrió una pequeña cantidad de tiempo dt . Este cilindro se formará en la dirección del vector de velocidad tal como se muestra en la Figura A.2, y contendrá una pequeña cantidad de la propiedad extensiva dB . El largo del cilindro está dado por la magnitud del vector velocidad multiplicada por el tiempo, $dL = udt$. La cantidad extensiva puede expresarse en su forma intensiva con la siguiente relación $dB = bdm$ y el diferencial de masa puede ser expresado en términos de la densidad del fluido como $dm = \rho dV$. Con esto, podemos escribir:

$$dB = bdm = b\rho dV. \quad (\text{A.9})$$

El volumen de un cilindro oblicuo está dado por la multiplicación de su área dA y la altura de él, la cual es la altura medida en dirección normal a la superficie y denotamos como dL_n . Geométricamente, dL_n es la proyección de dL en dirección normal a la superficie y está dada por $dL_n = dL \cos \theta$. Así:

$$dV = dA dL_n = dA dL \cos \theta = dA u dt \cos \theta. \quad (\text{A.10})$$

Sustituyendo (A.10) en (A.9) se obtiene:

$$dB = b\rho dA u dt \cos \theta. \quad (\text{A.11})$$

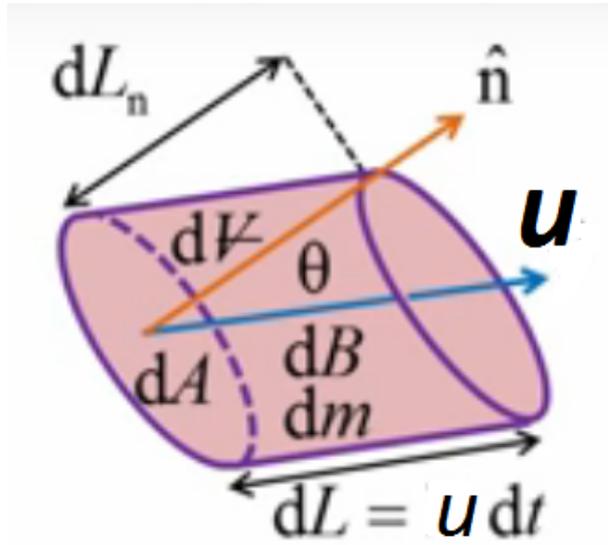


Figura A.2: Cilindro oblicuo formado por el fluido que atraviesa el diferencial de superficie dA en un diferencial de tiempo dt .

Dividimos entre un diferencial de tiempo dt para obtener la tasa de flujo de la propiedad extensiva a través del diferencial de superficie dA :

$$\frac{dB}{dt} = \frac{b\rho dA u dt \cos \theta}{dt} = b\rho dA u \cos \theta. \quad (\text{A.12})$$

Notemos que podemos hacer uso de la definición de producto escalar ya que:

$$u \cos \theta = (u)(1) \cos \theta = |\mathbf{u}||\hat{\mathbf{n}}| \cos \theta = \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}. \quad (\text{A.13})$$

Sustituimos este resultado en (A.12) para obtener:

$$\frac{dB}{dt} = b\rho (\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA = \dot{B}_{sal}^{dA}. \quad (\text{A.14})$$

Ponemos la etiqueta dA para enfatizar que esta es la tasa de salida de la propiedad extensiva B por el diferencial de área. Podemos encontrar la tasa de salida de la propiedad extensiva por la región ADC integrando sobre toda el área la tasa de salida de B por el diferencial de área:

$$\dot{B}_{sal}^{ADC} = \int_{ADC} \dot{B}_{sal}^{dA} = \int_{ADC} b\rho (\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA. \quad (\text{A.15})$$

El flujo de salida de B , es la propiedad intensiva b multiplicada por la densidad, el producto escalar entre el vector velocidad y el vector normal a la

superficie, por el diferencial de área, y todo esto integrado sobre toda la superficie ADC. Si ahora hacemos el mismo análisis para la región de entrada del flujo que corresponde a la región AFC, el único cambio que tendrá es el signo menos. Así:

$$\dot{B}_{en}^{AFC} = \int_{AFC} -b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA. \quad (\text{A.16})$$

El signo negativo se debe a que el vector velocidad en esta región es hacia adentro del volumen de control y el vector normal hacia afuera, por lo que el ángulo entre estos vectores es mayor a $\frac{\pi}{2}$. Reescribimos los términos de la ec. (A.6) con lo obtenido por el análisis anterior como:

$$\frac{B_{II}(t + dt)}{dt} - \frac{B_I(t + dt)}{dt} = \dot{B}_{sal}^{ADC} - \dot{B}_{en}^{AFC}. \quad (\text{A.17})$$

Esta expresión representa el flujo neto total de la propiedad extensiva que salió del volumen de control. Sustituyendo (A.15) y (A.16) obtenemos:

$$\begin{aligned} \dot{B}_{sal}^{ADC} - \dot{B}_{en}^{AFC} &= \int_{ADC} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA - \int_{AFC} -b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA \\ &= \int_{ADC} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA + \int_{AFC} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Dado que estamos integrando sobre dos regiones que conforman a una sola es posible combinar las integrales en una:

$$\int_{ADC} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA + \int_{AFC} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA = \int_{sc} b\rho(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}}) dA. \quad (\text{A.19})$$

Ahora tenemos una integral que barre toda la superficie de control denotada por las líneas rojas de la Figura A.1b. Analicemos el último término de la ec. (A.6):

$$\frac{B_{vc}(t + dt) - B_{vc}(t)}{dt} = \frac{dB_{vc}}{dt}. \quad (\text{A.20})$$

Este término representa la tasa de cambio en el tiempo de la propiedad extensiva B dentro del volumen de control, y está dado por el valor de la propiedad extensiva en el tiempo $t + dt$ menos el valor de la propiedad extensiva en el tiempo t dividida por el tiempo dt . La propiedad extensiva B en el volumen de control puede ser obtenida considerando un elemento pequeño del fluido que está dentro de él. Este pequeño elemento tiene un cierto volumen dV con una pequeña cantidad de masa dm y una pequeña porción de la propiedad extensiva dB . Asumiremos que los elementos de fluido elegidos son lo suficientemente pequeños para que la densidad ρ sea constante en dV , sin

embargo, la densidad puede variar de elemento de fluido a elemento de fluido. La expresión analítica para lo anterior es:

$$B_{vc} = \int_{vc} dB = \int_{vc} bdm = \int_{vc} b\rho dV. \quad (\text{A.21})$$

Ahora tomamos la tasa de cambio en el tiempo de la propiedad extensiva dentro del volumen de control como:

$$\frac{dB_{vc}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\int_{vc} b\rho dV \right]. \quad (\text{A.22})$$

Juntando todos los términos y sustituyendo en (A.6), obtenemos:

$$\frac{dB_{sis}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{vc} b\rho dV + \int_{sc} b\rho (\mathbf{u} \cdot \hat{n}) dA. \quad (\text{A.23})$$

La ecuación anterior es útil cuando una propiedad extensiva B en un sistema cambia en el tiempo en términos que pueden ser relacionados con un volumen de control. La expresión (A.23), dice que la tasa de cambio de B en el tiempo en un sistema es igual a la tasa de acumulación de la propiedad extensiva en el volumen de control, más la tasa de flujo neto de salida por la superficie del volumen de control de la propiedad extensiva. A esto se le conoce como el *teorema de transporte de Reynolds* y tradicionalmente se ponen letras D mayúsculas del lado izquierdo de la siguiente manera:

$$\frac{DB_{sis}}{Dt} = \frac{d}{dt} \int_{vc} b\rho dV + \int_{sc} b\rho (\mathbf{u} \cdot \hat{n}) dA, \quad (\text{A.24})$$

a lo que se le llama derivada material. Es importante remarcar que el vector velocidad \mathbf{u} es la velocidad que mide un observador que está en el volumen de control fijo. El teorema de transporte de Reynolds es de gran importancia en la mecánica de fluidos ya que en la práctica los problemas relacionados con esta área son raramente resueltos aplicando directamente la ec. (A.24). En vez de eso, el teorema de transporte Reynolds es utilizado para derivar las leyes de conservación para volúmenes de control, y son estas leyes derivadas las que nos permiten resolver problemas.

Los volúmenes de control en mecánica de fluidos generalmente no varían en forma al pasar el tiempo, pero esto no significa que lo obtenido no aplique a volúmenes de control que pueden variar en forma con el transcurrir del tiempo. Cuando esto sucede es necesario considerar la variación temporal en los límites de las integrales, ya que tanto el volumen como su superficie variarán. Así:

$$\frac{DB_{sis}}{Dt} = \frac{d}{dt} \int_{vc(t)} b\rho dV + \int_{sc(t)} b\rho (\mathbf{u} \cdot \hat{n}) dA. \quad (\text{A.25})$$

Apéndice B

Rotación y tasa de corte

Con el fin de identificar las cantidades tensoriales que representan la rotación y el corte se considera un elemento de fluido infinitesimal de forma rectangular y observamos su cambio de forma y orientación cuando fluye. Apoyémonos en la Figura B.1 que representa la proyección del elemento considerado en el plano xy a un tiempo $t = 0$ y tiene por lados δx y δy . El elemento de fluido es rectangular inicialmente y su centro coincide con el origen de un sistema

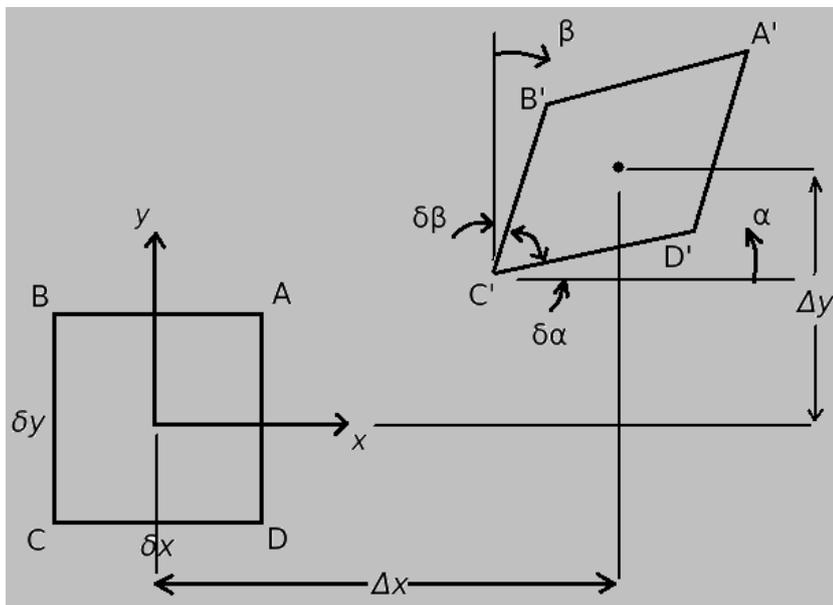


Figura B.1: Elemento infinitesimal de fluido al tiempo $t = 0$ indicado por los lados $ABCD$ y al tiempo $t = \delta t$ por los lados $A'B'C'D'$.

coordinado. Después de cierto tiempo δt el centroide del elemento se habrá

movido hacia un nuevo lugar como se muestra. La distancia recorrida es:

$$\Delta x = \int_0^{\delta t} u[x(t), y(t)] dt \quad ; \quad \Delta y = \int_0^{\delta t} v[x(t), y(t)] dt. \quad (\text{B.1})$$

Dado que $\Delta x, \Delta y \rightarrow 0$ para $\delta t \rightarrow 0$, las componentes de la velocidad pueden ser expandidas en series de Taylor alrededor del punto $(0, 0)$:

$$\Delta x = \int_0^{\delta t} \left[u(0, 0) + x(t) \frac{\partial u}{\partial x}(0, 0) + y(t) \frac{\partial u}{\partial y}(0, 0) + \dots \right] dt. \quad (\text{B.2})$$

Integrando:

$$\begin{aligned} \Delta x &= u(0, 0)\delta t + \int_0^{\delta t} \left[x(t) \frac{\partial u}{\partial x}(0, 0) + y(t) \frac{\partial u}{\partial y}(0, 0) + \dots \right] dt, \\ \Delta x &= u(0, 0)\delta t + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

De una manera similar.

$$\Delta y = v(0, 0)\delta t + \dots \quad (\text{B.4})$$

Mientras el elemento de fluido se desplaza las esquinas pueden rotar como se indica en la Figura B.1 al tiempo $t = \delta t$. La rotación del lado CD a su nueva posición C'D' está dada por el ángulo $\delta\phi$, donde ϕ es positivo en sentido anti-horario. La rotación del lado BC a su nueva posición B'C' está dado por $\delta\beta$, donde β es positivo en sentido horario. Expresiones analíticas para $\delta\phi$ y $\delta\beta$ en términos de las componentes de la velocidad se obtienen de la manera siguiente. De la geometría del elemento de fluido al tiempo $t = \delta t$ se tiene:

$$\begin{aligned} \delta\phi &= \tan^{-1} \left(\frac{\text{componente } y \text{ de D'C'}}{\text{componente } x \text{ de D'C'}} \right), \\ \delta\phi &= \tan^{-1} \left\{ \frac{[v(\frac{1}{2}\delta x, -\frac{1}{2}\delta y)\delta t + \dots] - [v(-\frac{1}{2}\delta x, -\frac{1}{2}\delta y)\delta t + \dots]}{\delta x + \dots} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

donde v está evaluada primeramente en el punto D cuyas coordenadas son $(\frac{1}{2}\delta x, -\frac{1}{2}\delta y)$ y el segundo punto C con coordenadas $(-\frac{1}{2}\delta x, -\frac{1}{2}\delta y)$. La componente x del lado D'C' será únicamente diferente por la cantidad δx , por lo que el valor explícito no es evaluado. Expandiendo la componente de la velocidad v en series de Taylor alrededor del punto $(0, 0)$:

$$\delta\phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{[v(0, 0) + \frac{1}{2}\delta x(\partial v/\partial x)(0, 0) - \frac{1}{2}\delta y(\partial v/\partial y)(0, 0) + \dots] \delta t}{\delta x(1 + \dots)} \right\}$$

$$\delta\phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{[v(0,0) - \frac{1}{2}\delta x(\partial v/\partial x)(0,0) - \frac{1}{2}\delta y(\partial v/\partial y)(0,0) + \dots] \delta t}{\delta x(1 + \dots)} \right\},$$

$$\delta\phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{[\delta x(\partial v/\partial x)(0,0) + \dots] \delta t}{\delta x(1 + \dots)} \right\} = \tan^{-1} \left\{ \frac{[(\partial v/\partial x)(0,0) + \dots] \delta t}{(1 + \dots)} \right\},$$

$$\delta\phi = \tan^{-1} \left\{ \left[\frac{\partial v}{\partial x}(0,0) + \dots \right] \delta t \right\}. \quad (\text{B.6})$$

El argumento de \tan^{-1} es pequeño por lo que puede ser expandido en serie:

$$\delta\phi = \left[\frac{\partial v}{\partial x}(0,0) + \dots \right] \delta t \quad ; \quad \frac{\delta\phi}{\delta t} = \frac{\partial v}{\partial x}(0,0) + \dots \quad (\text{B.7})$$

La ecuación (B.7) representa el cambio del ángulo ϕ por unidad de tiempo. Cuando $\delta x, \delta y, \delta t \rightarrow 0$ esta expresión resulta:

$$\dot{\phi} = \frac{\partial v}{\partial x}(0,0). \quad (\text{B.8})$$

Por medio de un procedimiento similar se obtiene para el cambio del ángulo β :

$$\dot{\beta} = \frac{\partial u}{\partial y}(0,0). \quad (\text{B.9})$$

Recordemos que ϕ se mide en sentido anti-horario y β en sentido horario. La tasa de rotación del elemento de fluido alrededor de su centroide está dada por:

$$\frac{1}{2} (\dot{\beta} - \dot{\phi}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right). \quad (\text{B.10})$$

La acción de corte es medida por la tasa en que los lados B'C' y D'C' son aproximados entre ellos, esto es:

$$\frac{1}{2} (\dot{\beta} + \dot{\phi}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right). \quad (\text{B.11})$$

El análisis presentado es para una proyección del elemento de fluido en el plano xy y puede generalizarse para un plano $x_j x_i$ arbitrario siguiendo un análisis similar. La tasa de corte y rotación en su forma general están dados por:

$$\text{Tasa de rotación} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (\text{B.12})$$

$$\text{Tasa de corte} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{B.13})$$

Cualquiera de las dos tasas puede ser representada por un tensor de segundo orden. La tasa de rotación es un tensor antisimétrico y tiene únicamente tres componentes independientes mientras que el tensor de tasa de corte es simétrico y tiene seis elementos independientes. Estas dos cantidades son la parte antisimétrica y simétrica de un tensor que llamaremos *tensor de tasa de deformación* e_{ij} que se define como:

$$e_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \quad (\text{B.14})$$

La parte antisimétrica de e_{ij} representa la tasa de rotación del elemento de fluido alrededor de su propio eje mientras que la parte simétrica representa la tasa de corte del elemento de fluido.

Bibliografía

- [1] “Archimedes (Greek mathematician) - Britannica Online Encyclopedia” <https://www.britannica.com/biography/Archimedes> consultado en 02-2019.
- [2] “Tratado Sobre el Equilibrio de los Líquidos, Blaise Pascal” <https://www.criticadelibros.com/metaliteratura-y-ensayo/tratado-sobre-el-equilibrio-de-los-liquidos-blaise-pascal/> consultado en 02-2019.
- [3] Fermi E., Pasta J., Ulam S., Los Alamos report LA-1940 (1955).
- [4] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. “*Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*”. J. Chem. Phys. 31 (2): 459 (1959).
- [5] G. Garbrecht (1987). *Hydrologic and hydraulic concepts in antiquity in Hydraulics and Hydraulic Research: A Historical Review* (A.A. Balke-ma).
- [6] “viscosity” Merriam-Webster Dictionary <https://www.merriam-webster.com/dictionary/viscosity>
- [7] A. Rahman, *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).
- [8] D. Levesque and L. Verlet, *Computer “Experiments” on Classical Fluids. III. Time-Dependent Self-Correlation Functions*, Phys. Rev. A **6**, 2514 (1970).
- [9] D. Levesque, L. Verlet, and J. Kürkijarvi, *Computer “Experiments” on Classical Fluids. IV. Transport Properties and Time-Correlation Functions of the Lennard-Jones Liquid near Its Triple Point*, Phys. Rev. A **7**, 1690 (1973).

- [10] W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst, and B. Moran, *Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics*, Phys. Rev. A **22**, 1690 (1980).
- [11] W. G. Hoover, *Nonequilibrium Molecular Dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **34**, 103 (1983).
- [12] W. T. Ashurst and W. G. Hoover, *Argon Shear Viscosity via a Lennard-Jones Potential with Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics*, Phys. Rev. Lett. **31**, 206 (1973).
- [13] W. T. Ashurst and W. G. Hoover, *Dense-fluid shear viscosity via nonequilibrium molecular dynamics*, Phys. Rev. A **11**, 658 (1975).
- [14] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, *Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces*, Phys. Fluid A **1**, 5 (1989).
- [15] S. Balasubramanian, C. J. Mundy, and M. L. Klein, *Shear viscosity of polar fluids: Molecular dynamics calculations of water*, J. Chem. Phys. **105**, 24 (1996).
- [16] G. Arya, E. J. Maginn, and H. Chang, *Efficient viscosity estimation from molecular dynamics simulation via momentum impulse relaxation*, J. Chem. Phys. **113**, 2079 (2000).
- [17] D. J. Evans and G. P. Morris, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic, London, 1990.
- [18] A. J. C. Ladd, *Equations of motion for non-equilibrium molecular dynamics simulations of viscous flow in molecular fluids*, Mol. Phys. **53**, 459 (1984).
- [19] X. B. Nie, S. Y. Chen, W. N. E., and M. O. Robbins, *A continuum and molecular dynamics hybrid method for micro- and nano-fluid flow*, J. Fluid. Mech. **500**, 55-64 (2004).
- [20] G. Hummer and I. Yeh, *System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions*, J. Phys. Chem. B **108**, 15873-15879 (2004).
- [21] I. G. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids*, Third Edition, 1-33, Marcel Dekker, Inc. USA (2003).

- [22] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, and D. Spellman, *Vector Analysis*, Schaum's Outlines (2nd ed.). USA. McGraw Hill (2009).
- [23] Latif M. Jiji, *Heat Conduction*, Springer (2009).
- [24] *The concept of viscosity*, <http://www.columbia.edu/itc/ldeo/lackner/E4900/Themelis3.pdf> consultado en 03-2019.
- [25] S. Benavides, *Thesis: Transient Velocity From Zero to Terminal Velocity of Particles, Drops and Bubbles*, 5-14, NTNU, 2012.
- [26] U. H. Kurzweg, *Derivation of Stokes Drag Formula*, summary, 2003.
- [27] S. Childress, *An Introduction to Theoretical Fluid Dynamics*, 2007, consultado en 22/02/2019 en <https://www.math.nyu.edu/faculty/childres/fluids2007.html>.
- [28] G. G. Stokes, *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums*, Trans. Camb. Phil. Soc. **9**, 8-106 (1851).
- [29] M. T. Matthews and J. M. Hill, *Flow Around Nanospheres and Nanocylinders*, Q. Jl Mech. Appl. Math. Vol 59, No. 2, 192-210 (2005).
- [30] E. T. Copson, *Asymptotic Expansions*, Cambridge University Press (1965).
- [31] D. Leith, *Drag on Nonspherical Objects*, Aerosol Sci. Technol. **6:2**, pp. 153-161 (1987).
- [32] J. C. Slattery, *Advanced Transport Phenomena*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [33] S. J. Blundell and K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press, Great Britain (2006).
- [34] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, 4th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany (2016).
- [35] L. Onsager and R. M. Fuoss, *Irreversible Processes in Electrolytes. Diffusion, Conductance and Viscous Flow in Arbitrary Mixtures of Strong Electrolytes*, J. Phys. Chem. **32** (11), 2689-2778 (1932).
- [36] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 549 (1905).
- [37] C. Chatfield, *The Analysis of Time Series, An Introduction*, Fourth Edition, pp. 94-95, Chapman and Hall, London (1989).

- [38] L. García-Colín, L. Dagdug y J. R. Gpe. Sánchez, *Introducción a la Teoría Cinética*, pp. 111-134, El Colegio Nacional, México (2011).
- [39] N. R. Aluru and Y. Wu, *Graphitic Carbon-Water Nonbonded Interaction Parameters*, J. Phys. Chem. B. **117**, 8802-8813 (2013).
- [40] P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, R. Tonner, A. Hermann, and R. Sure, *From Small Fullerenes to the Graphene Limit: A Harmonic Force-Field Method for Fullerenes and a Comparison to Density Functional Calculations for Goldberg-Coxeter Fullerenes up to C₉₈₀*, J. Comput. Chem. **37**, 10-17 (2016).
- [41] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations*, Comp. Phys. Commun. **181**, 1477-1489 (2010).
- [42] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html consultado en 05/03/2019.
- [43] L. Verlet, *Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. **159**, 98-103 (1967).
- [44] D. Revuz and M. Yor, *Continuous Martingales and Brownian Motion*, Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften. A Series of Comprehensive Studies in Mathematics, Springer, 1999.
- [45] R. Santamaría, A. Alvarez de la Paz, L. Roskop, and L. Adamowicz, *Statistical Contact Model for Confined Molecules*, J. Stat. Phys. **164**, 1000-1025 (2016).
- [46] A. Álvarez, *Modelo de Confinamiento Molecular con Efectos de Presión y Temperatura*, Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2017).
- [47] W. E. Boyce and R. C. Di Prima, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*, Wiley, 2008.
- [48] W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, *Algorithms for brownian dynamics*, Mol. Phys. **45**(3), 637-647 (1982).

- [49] M. G. Paterlini and D. M. Ferguson, *Constant temperature simulations using the langevin equation with Velocity-Verlet integration*, Chem. Phys. Lett. **236** (1-3), 243-252 (1998).
- [50] R. Kubo, *The Fluctuation-Dissipation Theorem*, Reports on Progress in Physics, **29** (1), 255 (1966).
- [51] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, 2000.
- [52] A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, McGraw-Hill, 1991.
- [53] S. Chandrasekhar, *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*, Rev. Mod. Phys. **15**, 1-89 (1943).
- [54] M. G. Paterlini and D. M. Ferguson, *Constant temperature simulations using the Langevin equation with velocity verlet integration*, Chem. Phys. Lett. **236** (1-3), 243-252 (1998).
- [55] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, *VMD-Visual Molecular Dynamics*, J. Molec. Graphics **14**, pp. 33-38 (1996).
- [56] M. Alonso y E. J. Finn, *Física*, Vol. 1 Versión en Español, pp. 173-176, Fondo Educativo Interamericano, España (1970).
- [57] D. J. Evans and G. P. Morris, *Non-Newtonian Molecular Dynamics*, Comput. Phys. Rep., **1**, 297-343 (1984).
- [58] “Viscosidad dinámica del agua a varias temperaturas” http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/viscoh2o.pdf consultado en 04/2019.
- [59] L. B. Skinner *et al.*, *Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range*, J. Chem. Phys. **138**, 074506 (2013).
- [60] B. Hess, *Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys. **116**, pp. 209-217 (2002).
- [61] G. Hummer and I. Yeh, *System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions*, J. Phys. Chem. B **108**, pp. 15873-15879 (2004).

- [62] J. L. F. Abascal and M. A. González, *The shear viscosity of rigid water models*, J. Chem. Phys. **132**, 096101 (2010).
- [63] Fluid Mechanics: Topic 6.2 - Reynolds transport theorem, <https://www.youtube.com/watch?v=kUGxaPafeRA> consultado en 04/2019.