

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

## Simulazione di fluidi ad alto numero di Schmidt con Dissipative Particle Dynamics



### Relatori

Prof. Antonio Buffo  
Prof. Gianluca Boccardo  
Prof. Daniele Marchisio

### Candidato

Chiara di Tullio

Ottobre, 2021



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>6</b>
<b>I</b>	<b>9</b>
<b>1 Meccanica statistica</b>	<b>10</b>
1.1 Ensembles . . . . .	11
1.2 Proprietà termodinamiche . . . . .	11
1.3 Meccanica statistica del non-equilibrio . . . . .	13
<b>2 Aspetti teorici sulla Dissipative particle dynamics</b>	<b>18</b>
2.1 Un metodo <i>coarse-graining</i> . . . . .	19
2.2 Equazioni di governo . . . . .	20
2.3 Parametro repulsivo . . . . .	24
2.4 Approccio modificato . . . . .	26
2.5 Coefficiente di attrito effettivo $\gamma_{eff}$ . . . . .	30
<b>3 Proprietà di trasporto</b>	<b>33</b>
3.1 Viscosità, equazioni di Green-Kubo e SACF . . . . .	33
3.2 Coefficiente di diffusione . . . . .	37
<b>4 Schemi di integrazione temporale</b>	<b>40</b>
4.1 Algoritmo Velocity-Verlet . . . . .	41
4.2 Algoritmo Shardlow splitting . . . . .	42
4.3 Confronto e scelta dell'integratore opportuno . . . . .	43
<b>II</b>	<b>48</b>
<b>5 Dettagli sulle simulazioni, aspetti computazionali e numerici</b>	<b>49</b>
5.1 Inizializzazione dei parametri . . . . .	50
5.2 Creazione della box di simulazione e sua configurazione . . . . .	51
5.3 Running della simulazione . . . . .	53

---

5.4	Post-processing con l'equazione di Green-Kubo . . . . .	54
5.5	Coefficiente di diffusione . . . . .	56
5.6	Calcolo della funzione di distribuzione radiale RDF . . . . .	57
5.7	Dettaglio delle simulazioni effettuate . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Risultati</b>	<b>60</b>
6.1	Confronto tra Velocity-Verlet e Shardlow splitting algorithm .	60
6.2	Ricerca del time-step ottimale . . . . .	63
6.3	Numero di Schmidt . . . . .	70
6.4	Analisi dei tempi di calcolo . . . . .	74
	<b>Conclusioni</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Input script in LAMMPS</b>	<b>78</b>

# Elenco delle figure

1.1	Insieme canonico per un sistema composto da due parti non interagenti, immagine presa da [1] . . . . .	12
2.1	Funzione di distribuzione radiale per diversi valori di $N_m$ in un sistema DPD aperto, immagine presa da [5] . . . . .	25
2.2	Viscosità in funzione del parametro $s$ , immagine presa da [7] .	27
2.3	Viscosità in funzione del parametro $s$ e del raggio di cut-off, immagine presa da [7] . . . . .	28
2.4	Numero di Schmidt in funzione del parametro $s$ e del raggio di cut-off, immagine presa da [7] . . . . .	29
2.5	Funzione peso generalizzata della forza dissipativa, immagine presa da [10] . . . . .	29
2.6	Coefficiente di diffusione in funzione di $\gamma$ nei diversi termostati. Nel caso combinato solo $\gamma_{\perp}$ è stato variato mentre $\gamma_{\parallel} = 1$ , immagine presa da [15] . . . . .	31
2.7	Viscosità in funzione di $\gamma$ nei diversi termostati e a diverse velocità di deformazione, immagine presa da [15] . . . . .	31
3.1	Due rappresentazioni della coda della stessa SACF. In alto la procedura A. I cerchi neri sono i punti della SACF mentre la curva rossa è l'interpolazione mediante legge di potenza. In basso la procedura B. La linea nera è la SACF mentre la curva rossa è l'interpolazione mediante legge di potenza, immagine presa da [25] . . . . .	36
3.2	Integrale cumulativo della viscosità calcolato secondo approccio Green-Kubo. La linea nera è l'integrale cumulativo. La linea rossa rappresenta il valor medio e il coefficiente di variazione valutati tra $t=5$ e $t=10$ , immagine presa da [25] . . .	37
4.1	VACF ottenuta utilizzando tutti gli integratori considerati a $\Delta t = 0.04$ per differenti valori di $\Lambda$ ; a) $\Lambda = 1.5$ , b) $\Lambda = 6.0$ , c) $\Lambda = 10.67$ , immagine presa da [20] . . . . .	44

4.2	SACF ottenuta utilizzando tutti gli integratori considerati a $\Delta t = 0.04$ per differenti valori di $\Lambda$ ; a) $\Lambda = 1.5$ , b) $\Lambda = 6.0$ , c) $\Lambda = 10.67$ , immagine presa da [20] . . . . .	44
4.3	Rappresentazione di un dominio spaziale 2D decomposto usando 16 processori, immagine presa da [27] . . . . .	46
5.1	<i>Beads</i> rappresentativi della componente acquosa per diversi numeri di <i>coarse-graining</i> , immagine presa da [32] . . . . .	50
5.2	Rappresentazione delle condizioni al contorno periodiche, immagine presa da [30] . . . . .	52
5.3	Rappresentazione esemplificativa della RDF . . . . .	58
6.1	Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante due integratori differenti . . . . .	61
6.2	Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante <i>velocity-Verlet algorithm</i> . . . . .	62
6.3	Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante <i>Shardlow splitting algorithm</i> . . . . .	62
6.4	Andamento del time-step al variare di $\gamma_{eff}$ per $N_m = 3$ . . . . .	64
6.5	Andamento del time-step al variare di $\gamma_{eff}$ per $N_m = 6$ . . . . .	64
6.6	Andamento del time-step al variare di $\gamma_{eff}$ per $N_m = 10$ . . . . .	64
6.7	Viscosità cumulativa per il set di valori: $N_m = 10$ , $s = 0.7$ , $\gamma = 28$ e $r_C^D = 1.2$ , con time-step pari a 0.03, 0.01, 0.005 e 0.003 . . . . .	65
6.8	Funzione di distribuzione radiale per il set di valori: $N_m = 10$ , $s = 0.7$ , $\gamma = 28$ e $r_C^D = 1.2$ . . . . .	70
6.9	Andamento del numero di Schmidt al variare di $\gamma_{eff}$ . . . . .	72
6.10	Interpolazione dei dati mediante linea di tendenza di potenza in scala doppio logaritmica con $x=1.5$ . . . . .	73
6.11	Interpolazione dei dati mediante linea di tendenza di potenza in scala doppio logaritmica con $x=3.1$ , $y=1$ e $z=0$ . . . . .	73

# Elenco delle tabelle

2.1	Proprietà dinamiche del sistema DPD, presa da [7] . . . . .	28
5.1	Set di parametri DPD con $s = 0.7$ . . . . .	59
6.1	Risultati complessivi per arrivare alla scelta del $\Delta t$ ottimale per i set di valori con $N_m = 3$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD. . . . .	66
6.2	Risultati complessivi per arrivare alla scelta del $\Delta t$ ottimale per i set di valori con $N_m = 6$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD. . . . .	67
6.3	Risultati complessivi per arrivare alla scelta del $\Delta t$ ottimale per i set di valori con $N_m = 10$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD. . . . .	68
6.4	Risultati definitivi. Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD. . . . .	69
6.5	Risultati relativi alle proprietà di trasporto. Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD. . . . .	71
6.6	Durata della simulazione per processore in vari set di parametri DPD e per vari $\Delta t$ . . . . .	75

# Introduzione

I fluidi complessi sono ampiamente utilizzati in vari settori industriali come l'industria della cosmesi, farmaceutica e alimentare. In tali fluidi sono presenti microstrutture che ne determinano proprietà reologiche e termodinamiche. Studiarne le proprietà reologiche è fondamentale perché giocano un ruolo cruciale nella definizione di regole di progettazione e di scale-up dei processi e delle apparecchiature in cui sono trattati. La Dissipative Particle Dynamics (DPD) è uno strumento computazionale nato con l'intento di simulare i fluidi complessi, perché permette di esplorare le lunghe scale spaziali e temporali tipiche delle microstrutture che si formano in tali fluidi a differenza delle comuni tecniche atomistiche (come la Molecular Dynamics, MD). Recentemente la comunità scientifica sta valutando la possibilità di utilizzare questa tecnica anche per la predizione quantitativa di proprietà fisiche, come avviene per la MD. Le difficoltà che si riscontrano maggiormente sono relative alla parametrizzazione dei differenti sistemi da analizzare e al passaggio da unità DPD ad unità reali delle varie grandezze. La DPD è infatti un metodo di *coarse-graining* che raggruppa un certo numero di molecole, pari a  $N_m$ , in una singola particella, chiamata *bead*, portando ad un netto vantaggio computazionale rispetto alla dinamica molecolare (MD). I gradi di libertà rimossi dalla procedura di *coarse-graining* vengono reintrodotti tramite l'aggiunta di due contributi nella equazione del moto per le *beads*, ovvero i contributi dissipativo e stocastico, oltre al contributo conservativo basato su potenziali soffici, in maniera tale da modellare il rumore termico tipico delle scale molecolari soddisfacendo il teorema della fluttuazione-dissipazione.

La simulazione di tali fluidi richiede una fase propedeutica di gestione di fluidi semplici, come l'acqua, per poter ottenere dei risultati quanto più prossimi alla realtà. In questo lavoro, infatti, è stato analizzato il comportamento reologico di un fluido DPD semplice, costituito da singole *beads* interagenti, anche in condizioni di alto numero di Schmidt.

Nel cercare di approssimare al meglio tali proprietà è fondamentale soffermarsi sulla scelta opportuna dell'integratore temporale da utilizzare per poter ridurre l'incertezza dei risultati ottenuti. Tutto ciò, facendo anche riferimento al costo computazionale che una simulazione possa richiedere in base alle condizioni di input stabilite.



L'obiettivo di tale tesi, una volta individuato l'integratore idoneo da utilizzare, è quello di ricerca del time-step ottimale per la valutazione della viscosità in ogni simulazione, considerando l'effetto complessivo di dissipazione che caratterizza il sistema. In particolare, vedere se esiste una relazione o tendenza tra il time-step scelto e il coefficiente di attrito effettivo  $\gamma_{eff}$ . Inoltre, analizzando condizioni in cui il numero di Schmidt risulta piuttosto elevato, si ricerca un'altra eventuale relazione tra  $Sc$  e  $\gamma_{eff}$ .

Il lavoro si dirama in due parti. La Parte I include la trattazione delle nozioni teoriche relative agli argomenti che hanno interessato tale lavoro. In particolare, il Capitolo 1 introduce i cenni di meccanica statistica con relativa definizione di un insieme e valutazione delle proprietà termodinamiche sfruttando la funzione di partizione canonica. Inoltre, introduce il concetto di meccanica statistica di non equilibrio e sue proprietà. Il Capitolo 2 introduce, invece, gli aspetti teorici della DPD con relative equazioni di governo, modifiche al modello che hanno permesso lo svolgimento delle simulazioni di tale lavoro e il coefficiente di attrito effettivo che permette di monitorare il livello di dissipazione intrinseca del sistema simulato. Il Capitolo 3 introduce quelle che sono le proprietà di trasporto che sono state calcolate in questa tesi e ne introduce i concetti teorici alla base per la loro valutazione in termini di procedure di calcolo ed equazioni. Il Capitolo 4, invece, tratta degli schemi d'integrazione temporale la cui scelta corretta permette di ottenere un risultato più accurato.

Nella Parte II si trovano dettagli sulla simulazione, aspetti computazionali, e si presentano e discutono i risultati ottenuti. Nel dettaglio il Capitolo 5 analizza approfonditamente lo script del file input passando per l'inizializzazione dei parametri, la creazione della box di simulazione e sua configurazione, fino al running della simulazione e poi analizzando la fase di post-processing con calcolo della viscosità mediante formula di Green-Kubo, coefficiente di diffusione e funzione di distribuzione radiale. Il Capitolo 6 confronta il *velocity-Verlet algorithm* e lo *Shardlow splitting algorithm* consigliandone quello che permette di ottenere il risultato più corretto. Inoltre, si valutano i time-step ottimali e li si relaziona a  $\gamma_{eff}$  e  $Sc$ . In Appendice A si riporta l'input dello script adoperato.

# Parte I

# Capitolo 1

## Meccanica statistica

La termodinamica è usata per studiare le proprietà macroscopiche della materia. La meccanica quantistica è usata per esaminare le proprietà molecolari. Il legame tra meccanica quantistica e termodinamica è fornito dalla meccanica statistica, il cui scopo è quello di dedurre le proprietà macroscopiche della materia dalle proprietà delle molecole che compongono il sistema.

Le proprietà macroscopiche tipiche sono entropia, energia interna, capacità termica, tensione superficiale, costante dielettrica, viscosità, conduttività elettrica e velocità di reazione chimica. Le proprietà molecolari includono masse molecolari, geometrie molecolari, forze intramolecolari e forze intermolecolari.

A causa dell'enorme numero di molecole in un sistema macroscopico, si utilizzano metodi statistici invece di tentare di considerare il movimento di ciascuna molecola nel sistema. La meccanica statistica dell'equilibrio, chiamata anche termodinamica statistica, si occupa di sistemi in equilibrio termodinamico. La meccanica statistica del non equilibrio si occupa delle proprietà di trasporto e delle velocità di reazione chimica.

Il termine macrostato indica lo stato termodinamico di un sistema che può essere specificato fornendo le variabili termodinamiche  $T$ ,  $P$  e  $N$  o  $T$ ,  $V$  e  $N$  o qualche altro insieme di tre qualsiasi proprietà termodinamiche, dove  $T$  è la temperatura,  $P$  la pressione,  $V$  il volume e  $N$  è la composizione. Inoltre è osservabile sperimentalmente, a differenza del microstato.

Il termine microstato indica lo stato quantico di un sistema e viene specificato dalle molecole presenti in ciascuno degli stati quantici molecolari disponibili. A causa del numero molto elevato di particelle in un sistema, esiste un numero enorme di microstati diversi, compatibili con un dato macrostato.

## 1.1 Ensembles

Un *ensemble* è un'ipotetica raccolta di un numero infinito di sistemi non interagenti, ciascuno dei quali si trova nello stesso macrostato del sistema di interesse. Sebbene i membri dell'insieme siano macroscopicamente identici, mostrano un'ampia varietà di microstati, poiché molti microstati differenti sono compatibili con lo stesso macrostato.

Secondo il teorema ergodico: “La media temporale misurata, di una proprietà macroscopica nel sistema di interesse, è uguale al valore medio di quella proprietà nell'insieme” [1]. Questo postulato ci consente di utilizzare la media temporale o la media d'insieme a seconda della convenienza.

Nell'insieme *canonico* la temperatura, il volume e la composizione sono costanti ed è indicato anche come insieme: NVT. Esistono altri insiemi, come l'insieme *microcanonico* dove l'energia totale  $E$ , il volume  $V$  e la composizione  $N$  sono costanti ed è indicato anche come insieme NVE. L'insieme microcanonico descrive i possibili stati di un sistema meccanico isolato quando l'energia è nota esattamente, ma senza ulteriori informazioni sullo stato interno. Ciò vuol dire che la temperatura può fluttuare. Il grande insieme canonico rappresenta i possibili stati di un sistema mantenuto in equilibrio termodinamico (termico e chimico); è anche noto come insieme  $\mu VT$ . L'insieme isothermico-isobarico mantiene costante la temperatura  $T$  e la pressione costante  $p$  ed è anche chiamato insieme  $NpT$ . La scelta dell'insieme dipende dalle trasformazioni termodinamiche che si vogliono condurre.

## 1.2 Proprietà termodinamiche

Per valutare le proprietà termodinamiche come pressione, energia interna ed entropia per un generico sistema, si immagina un insieme in cui ciascuno dei sistemi ha la stessa temperatura, volume e composizione. Ogni sistema dell'insieme si trova in un bagno molto grande a temperatura costante. Per il postulato precedente si ha che qualsiasi proprietà macroscopica del sistema deve essere calcolata come media sull'insieme in un tempo fisso. Ad esempio, l'energia interna termodinamica  $U$  sarà uguale all'energia media dei sistemi nell'insieme:  $U = \langle E_j \rangle$ . A causa delle suddette fluttuazioni,  $E_j$  non sarà esattamente lo stesso per i diversi sistemi nell'insieme. Scrivendo:

$$U = \langle E_j \rangle = \sum_j p_j E_j, \quad (1.1)$$

dove  $p_j$  è la probabilità che un sistema si trovi nel microstato  $j$ , la cui energia è  $E_j$ .

Un postulato fondamentale nella meccanica statistica è: “Per un sistema termodinamico di volume, composizione e temperatura fissi, tutti gli stati quantici che hanno uguale energia, hanno la stessa probabilità di

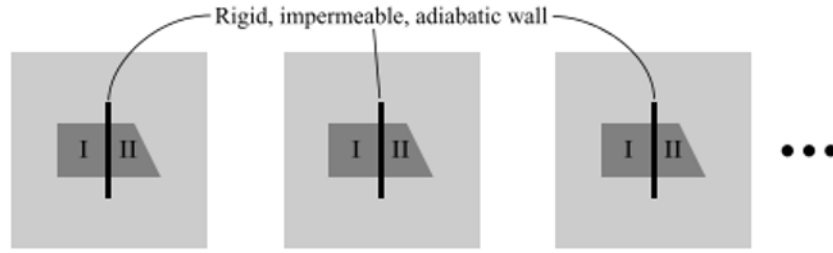


Figura 1.1: Insieme canonico per un sistema composto da due parti non interagenti, immagine presa da [1]

verificarsi” [1]. Questo postulato ed il postulato di uguaglianza delle medie di insieme e delle medie temporali, sono i due postulati fondamentali della meccanica statistica. Se i microstati  $i$  e  $k$  del sistema macroscopico hanno la stessa energia ( $E_i = E_k$ ), allora  $p_i$  è uguale a  $p_k$ . Pertanto,  $p_j$  può dipendere solo dall’energia di stato  $j$  e non da come questa energia è distribuita tra le molecole:

$$p_j = f(E_j) \text{ per } T, V, \text{ composizione fissi.} \quad (1.2)$$

Si vuole ora valutare l’espressione che definisce la probabilità  $p_j$ . Per trovare la funzione  $f$ , si immagina di inserire un secondo sistema di volume, temperatura e composizione fissi in ciascun bagno termostatico dell’insieme, come mostrato in Fig.1.1.

Si ha:

$$p_{I,j} = f(E_{I,j}) \text{ e } p_{II,k} = g(E_{II,k}), \quad (1.3)$$

dove  $p_{I,j}$  è la probabilità che il sistema I sia nel microstato  $j$  (la cui energia è  $E_{I,j}$ ),  $p_{II,k}$  è la probabilità che il sistema II sia nel microstato  $k$  (la cui energia è  $E_{II,k}$  e  $f$  e  $g$  sono, a questo punto, funzioni sconosciute. Considerando I e II per formare un unico sistema composto ( $I + II$ ) di volume, temperatura e composizione fissi, si ha:

$$p_{I+II,i} = h(E_{I+II,i}). \quad (1.4)$$

Dove  $p_{I+II,i}$  è la probabilità che il sistema I+II sia nel microstato  $i$  la cui energia è  $E_{I+II,i}$  e  $h$  è una funzione. I sottosistemi I e II sono indipendenti l’uno dall’altro, quindi  $E_{I+II,i} = E_{I,j} + E_{II,k}$ . Il microstato  $i$  del sistema composto  $I + II$  è definito a partire dai microstati  $j$  e  $k$  dei sottosistemi indipendenti I e II.

La probabilità che due eventi indipendenti si verifichino entrambi è pari al prodotto delle probabilità di ciascun evento, quindi la probabilità che il sistema  $I+II$  sia nel microstato  $i$  è il prodotto delle probabilità che il sistema I sia nel microstato  $j$  e quella in cui il sistema II si trovi nel microstato  $k$ . Quindi  $p_{I+II,i} = p_{I,j} \cdot p_{II,k}$ . Sostituendo le varie probabilità con le rispettive

funzioni di energia si ha:

$$h(E_{I+II,i}) = h(E_{I,j} + E_{II,k}) = f(E_{I,j})g(E_{II,k}). \quad (1.5)$$

Applicando la derivata rispetto a  $E_{I,j}$  e poi rispetto a  $E_{II,k}$  e usando la regola della catena si arriva a ricavare che:

$$p_{I,j} = \alpha e^{-\beta E_{I,j}} \text{ e } p_{II,k} = c e^{-\beta E_{II,k}}. \quad (1.6)$$

Sapendo che la sommatoria delle probabilità deve essere unitaria si ottiene:

$$\sum_j p_j = \sum_j \alpha \exp(-\beta E_j) = 1 \Rightarrow \alpha = 1 / \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (1.7)$$

con  $\beta = 1/k_b T$ . Qui si introduce un elemento fondamentale della meccanica statistica, ovvero  $\sum_j \exp(-\beta E_j)$  che prende il nome di *funzione di partizione canonica* e viene indicata con la lettera  $Z$  che deriva dalla parola tedesca Zustandssumme, che significa somma sugli stati [1].

### 1.3 Meccanica statistica del non-equilibrio

Per la trattazione di sistemi di non equilibrio spesso si fa riferimento alla *teoria del moto browniano*. L'equazione utilizzata in questo campo è quella che prende il nome di equazione di *Langevin* che considera la partecipazione di forze d'attrito e di forze casuali. Queste due tipologie di forze sono correlate tra loro mediante il teorema della Fluttuazione-Dissipazione. Generalmente la teoria è applicabile ad una particella di piccole dimensioni immersa in un fluido e che si muove secondo un moto casuale detto anche moto browniano. La parte del moto irregolare è data dalla fluttuazione variabile nel tempo. Per rappresentare il moto, in ambito della meccanica classica si procede utilizzando le equazioni di Newton o di Hamilton.

A questo punto per una particella sferica che si muove in un fluido, assumendo un caso monodimensionale, l'equazione di Newton che può essere scritta è:

$$m \frac{dv}{dt} = F_{total}(t), \quad (1.8)$$

con  $F_{total}(t)$  si indica la forza istantanea che agisce sulla particella al tempo  $t$ . Questa forza è il risultato delle interazioni tra la particella browniana e il mezzo circostante. Se le posizioni delle molecole sono note come funzione del tempo allora la forza è una funzione ben nota nel tempo, di conseguenza non è una forza casuale. È però noto che questa forza è spesso dominata da una forza d'attrito  $-\zeta v$ , proporzionale alla velocità della particella browniana. Sapendo che per la valutazione del coefficiente d'attrito si utilizza

l'espressione di Stokes per cui  $\zeta = 6\pi\eta a$ . Da cui l'equazione prima riportata, diventa:

$$m \frac{dv}{dt} \approx -\zeta v. \quad (1.9)$$

Questa, essendo un'equazione differenziale del primo ordine, presenta la seguente soluzione:

$$v(t) = e^{-\zeta t/m} v(0). \quad (1.10)$$

Da qui si può facilmente osservare che per un tempo  $t \rightarrow \infty$  la velocità tende a zero. Questo nella realtà non può accadere in quanto la velocità quadratica media di una particella all'equilibrio termico è pari  $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$ . Questo fa capire che l'espressione di  $F_{total}(t)$ , vista come risultato del solo contributo frizionale, non è propriamente corretta. È necessario, infatti, aggiungere un ulteriore contributo indicato con  $\delta F(t)$ , introducendo così l'effetto fluttuante. L'equazione del moto diventa:

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + \delta F(t). \quad (1.11)$$

Questa equazione è nota come l'equazione di *Langevin* per una particella browniana.

Il contributo fluttuante prende anche il nome di rumore. Esso è il risultato di collisioni casuali, della particella d'interesse con le particelle dell'ambiente circostante. Questa forza durante l'impatto dovrebbe variare rapidamente nel tempo di osservazione, ovvero un intervallo di tempo infinitesimale. Gli effetti della fluttuazione possono essere rappresentati attraverso il primo ed il secondo momento:

$$\langle \delta F(t) \rangle = 0, \quad \langle \delta F(t) \delta F(t') \rangle = 2B \delta(t - t'), \quad (1.12)$$

con  $B$  che indica l'intensità della forza relativa al contributo fluttuante. La funzione delta nel tempo indica che non vi è alcuna correlazione tra gli impatti in intervalli di tempo distinti  $dt$  e  $dt'$ . Inoltre, il seguente modello dinamico porta ad una rappresentazione della forza fluttuante secondo una distribuzione gaussiana.

A partire dall'Eq.(1.11), che è un'equazione differenziale lineare, del primo ordine, non omogenea, si ricava l'espressione corretta della velocità della particella:

$$v(t) = e^{-\zeta t/m} v(0) + \int_0^t dt' e^{-\zeta(t-t')/m} \delta F(t')/m. \quad (1.13)$$

Il primo termine fornisce il decadimento esponenziale della velocità iniziale e il secondo termine fornisce il contributo alla velocità prodotta dal rumore casuale. Da questo si riesce ad ottenere la velocità quadratica media:

$$\langle v(t)^2 \rangle = e^{-2\zeta t/m} v(0)^2 + \frac{B}{\zeta m} (1 - e^{-2\zeta t/m}). \quad (1.14)$$

Per  $t \rightarrow \infty$  il valore raggiunto dalla velocità è pari a  $B/\zeta m$ . Ma  $\langle v(t)^2 \rangle$  all'equilibrio deve anche essere uguale a  $k_B T/m$ . Allora si ricava che  $B = \zeta k_B T$ . Il risultato ottenuto è alla base del teorema della Fluttuazione-Dissipazione che mette in relazione il contributo fluttuante con l'entità dell'attrito o della dissipazione. Esprime l'equilibrio tra l'attrito, che tende a portare qualsiasi sistema a uno stato completamente morto, e il rumore, che tende a mantenere il sistema vivo. Questo equilibrio è necessario per avere uno stato di equilibrio termico a lungo termine.

La meccanica statistica dell'equilibrio si basa sull'idea di un insieme statistico, come visto in sezione 1.1, dove le proprietà termodinamiche citate si valutano usufruendo della funzione di partizione canonica.

La meccanica statistica del non equilibrio si basa sulla stessa idea di insieme statistico. Una differenza fondamentale, tuttavia, è che mentre c'è un solo stato di equilibrio, ci sono molti stati di non equilibrio. Non esiste una funzione di partizione univoca da utilizzare come punto di partenza per il calcolo delle proprietà di trasporto. Le *funzioni di correlazione temporale* svolgono lo stesso ruolo delle funzioni di partizione e delle funzioni di correlazione di coppie spaziali nella meccanica statistica di non equilibrio. Molte proprietà dei sistemi fuori equilibrio, ad esempio coefficienti di viscosità, conduttività termica, diffusione e conduttività, sono determinate dalle funzioni di correlazione temporale.

Incontriamo una funzione di correlazione temporale ogni volta che analizziamo il comportamento statistico di una quantità dipendente dal tempo  $A(t)$  misurata su un lungo periodo. La quantità  $A(t)$  potrebbe essere, ad esempio, la velocità di una singola particella seguita in una simulazione al computer di un liquido. La prima fase dell'analisi è la media temporale della quantità stessa,

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t). \quad (1.15)$$

Sottraendone poi la rispettiva media, si ottiene la fluttuazione  $\delta A$

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle. \quad (1.16)$$

Si osserva spesso che le fluttuazioni in tempi diversi sono correlate. Il prodotto medio temporale di due fluttuazioni in tempi diversi,

$$C(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau ds \delta A(s) \delta A(t+s) \quad (1.17)$$

è chiamata *funzione di correlazione temporale* (TCF) di  $A$ . La fluttuazione quadratica media convenzionale, ovvero la media temporale delle fluttuazioni allo stesso istante di tempo, è  $C(0)$ . Se il sistema in esame è ergodico, una media di lungo periodo equivale a una media di equilibrio di insieme.

È qui che entrano in gioco i metodi della meccanica statistica. Proprio come si ottiene la pressione calcolando la funzione di partizione di un insieme



statistico, invece di fare una media temporale di un singolo campione, qui si ricava una funzione di correlazione temporale calcolando una media di insieme del prodotto di due fluttuazioni invece della sua media temporale.

Finora si è discusso solo di equazioni di Langevin lineari. Hanno il grande vantaggio pratico che permettono di trovare soluzioni analitiche facilmente. Ad esempio, è così che è stato derivato il teorema della Fluttuazione-Dissipazione. Ma spesso si incontrano equazioni di Langevin non lineari nella modellazione di problemi fisici.

I fondamenti della meccanica statistica del non equilibrio si basano, inoltre, sull'equazione di *Liouville*. L'equazione di Liouville è associata alla dinamica hamiltoniana; la corrispondente equazione associata alla dinamica di Langevin è chiamata equazione di Fokker-Planck.

Nella meccanica classica, un sistema è completamente specificato dalle sue coordinate e dalle quantità di moto coniugate. Di solito ce ne sono molte; per comodità di notazione, l'insieme di tutte le coordinate sarà indicato con il singolo simbolo  $q$ , e le quantità di moto con il singolo simbolo  $p$ . La coppia  $(p, q)$  fornisce la posizione del sistema nel suo spazio delle fasi, o punto di fase. Inoltre, quando non è necessario essere più specifici, questo punto è indicato per maggiore brevità con  $X$ . Il comportamento dinamico del sistema è determinato dalla sua Hamiltoniana  $H(p, q)$  o  $H(X)$ . Il moto del sistema nello spazio delle fasi è governato dalle equazioni di *Hamilton*,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \quad (1.18)$$

Nella meccanica statistica classica, le medie sono determinate dalla funzione di distribuzione dello spazio delle fasi  $f(p, q, t)$  o  $f(X, t)$ . La probabilità di trovare lo stato del sistema nella regione  $dX$  attorno al punto  $X$  al tempo  $t$  è  $f(X, t)dX$ . La probabilità è conservata; la probabilità totale che il sistema sia da qualche parte è sempre l'unità,  $\int dX f(X, t) = 1$ .

L'equazione di *Liouville* per la funzione di distribuzione di probabilità è:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial f}{\partial q} + \frac{\partial H}{\partial q} \cdot \frac{\partial f}{\partial p}. \quad (1.19)$$

Spesso è conveniente scriverlo sotto forma di operatore. L'operatore di Liouville è definito da:

$$L = -\frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial H}{\partial q} \cdot \frac{\partial}{\partial p}. \quad (1.20)$$

Quindi l'equazione di Liouville diventa:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -Lf. \quad (1.21)$$

L'obiettivo della meccanica statistica di non equilibrio è comprendere l'evoluzione temporale delle proprietà dinamiche di un sistema a più corpi.

Queste possono essere alcune proprietà osservabili sperimentalmente, come le variabili idrodinamiche (densità di massa, densità di quantità di moto e densità di energia), o possono anche essere alcune delle coordinate e quantità di moto stesse. L'importante è che le proprietà dinamiche di un sistema siano funzioni del suo stato.

Le *equazioni di Fokker-Planck* sono una forma di equazione di Liouville utilizzata per trattare il comportamento statistico di sistemi dinamici con attrito markoviano e rumore gaussiano. Finora si è parlato delle equazioni di Langevin e del teorema della Fluttuazione-Dissipazione associato. Le equazioni lineari di Langevin sono facili da risolvere e gli effetti del rumore sono facili da calcolare. Ma quelle non lineari non sono facili da risolvere; la non linearità, pur non essendo un problema per le simulazioni numeriche, introduce serie difficoltà negli studi analitici. Un modo pratico per gestire queste difficoltà è costruire l'equazione di Fokker-Planck che corrisponde a una data equazione di Langevin.

L'equazione di Fokker-Planck per la funzione di distribuzione  $\langle f(\mathbf{a}, t) \rangle$ , dove  $\mathbf{a}$  indica l'insieme di variabili  $a_1, a_2, \dots$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle f(\mathbf{a}, t) \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{a}) \langle f(\mathbf{a}, t) \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} \cdot \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}} \langle f(\mathbf{a}, t) \rangle \quad (1.22)$$

in cui il primo termine è quello che si ottiene in assenza di rumore, mentre, il secondo ne tiene conto [2].

## Capitolo 2

# Aspetti teorici sulla Dissipative particle dynamics

Per poter simulare un sistema multicomponente e ricavare correttamente le proprietà di trasporto, considerando appropriatamente le condizioni di equilibrio del sistema, si può utilizzare la Dinamica Molecolare, da qui in avanti indicata con MD. Questa tecnica di simulazione è riconducibile alla realizzazione di esperimenti reali. Infatti, come nella sperimentazione si sceglie un campione e ne si valutano le proprietà, sfruttando gli appropriati strumenti di misura, in un certo intervallo di tempo, allo stesso modo con MD si prende un campione con  $N$  particelle e si utilizzano le equazioni del moto di Newton, finché le proprietà del sistema non variano più e si è così giunti all'equilibrio.

Le equazioni del moto sono:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i; \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad (2.1)$$

dove  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$  sono rispettivamente i vettori posizione e velocità della particella  $i$ -esima e  $\mathbf{f}_i$  è la forza che agisce sulla particella  $i$ -esima. Raggiunto l'equilibrio si parte con le misurazioni. Il limite di questa tecnica è che i sistemi che si vogliono simulare contengono un numero davvero elevato di molecole per un lungo arco di tempo. Un esempio può essere una sospensione colloidale, un sistema appartenente alla mesoscala (10 nm-1  $\mu m$ ) con particelle solide che a loro volta sono costituite da tanti atomi. La scala temporale d'interesse è nel range che va da 1 a  $10^6$  ns [3]. Queste particelle sono, però, immerse in un solvente che contiene un numero di molecole dello stesso ordine di grandezza se non maggiore. Quindi procedere atomisticamente con MD diventa fortemente dispendioso. La *Dissipative Particle Dynamics*, d'ora in poi indicata con DPD, è una tecnica detta di *coarse-graining*, d'ora in avanti rappresentato con CG [4]. La sua popolarità è dovuta alla semplicità del suo algoritmo e alla sua versatilità [3]. Questa tecnica permette di ottenere

simulazioni più rapide e agisce da ponte tra la descrizione atomistica della MD e la teoria del continuo rappresentata dalle equazioni di Navier-Stokes [5].

## 2.1 Un metodo *coarse-graining*

La tecnica prevede il movimento delle particelle *off-lattice* [3], ovvero esse attraversano uno spazio continuo senza risentire dei vincoli di una struttura reticolare, mentre percorrono una dimensione temporale discretizzata. Tale metodo sfrutta sia potenziali semplificati per rappresentare le interazioni tra le particelle, ed inoltre, come altre tecniche CG, raggruppa più atomi in una singola particella, riducendo il numero complessivo di gradi di libertà del problema. Prevede di rimuovere tutti i dettagli descrittivi in eccesso relativi al moto delle particelle, mantenendo unicamente le informazioni riguardanti la scala dimensionale e temporale tipica del CG. Generalmente la DPD sfrutta un *potenziale a sfere soffici*. Il numero di molecole raggruppati in una particella DPD, *bead* o particella fluida, viene rappresentato con il parametro di coarse-graining  $N_m$ . Per valutare la massa di una particella DPD si moltiplica  $N_m$  per la massa di una singola molecola [5]. In seguito a questo artificio il fluido diventa costituito da *beads* interagenti tra loro.

CG permette di ridurre il tempo computazionale delle simulazioni DPD rispetto a quelle MD. È stato osservato che utilizzando acqua, CG permette di avere un vantaggio computazionale, ovvero un aumento della velocità della simulazione di circa  $1000 N_m^{5/3}$ . In particolare, nel caso di  $N_m = 5$ , il fattore è pari a 73000, mentre per  $N_m = 10$  è di circa 464000. Ma tale parametro presenta dei limiti da rispettare. I fattori vincolanti, come si legge in [5], sono:

- la solidificazione del liquido DPD dovuto all'aumento della forza conservativa;
- l'effetto di comprimibilità dovuto all'aumento del numero di Mach in simulazioni di non equilibrio;

Per studiare la relazione tra lo stato del fluido e il parametro di coarse-graining,  $N_m$ , in [5] è stato preso in analisi sia un sistema all'equilibrio che un flusso di Poiseulle. Nelle simulazioni si è cercato di mantenere costante la densità  $\rho_{DPD}$  mantenendo valida la seguente disequazione  $\rho_{DPD} \geq 3r_c^{-3}$  per garantire lo stato liquido del fluido.  $\rho_{DPD}$  dice quanti *beads* ci sono in media dentro un volume di dimensione  $r_c^3$ .

Il primo vincolo deriva dalla procedura di coarse-graining con un dominio periodico di dimensione  $(10r_c)^3$  contenente 3000 particelle. Il sistema tridimensionale analizzato, al raggiungimento dell'equilibrio, registra uno spostamento quadratico medio (MSD) che viene utilizzato per il calcolo del

coefficiente di diffusione:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle}{6t}. \quad (2.2)$$

I valori di  $N_m$  usati hanno portato a comportamenti differenti. Per  $N_m = 1$  si osserva un andamento quadratico iniziale che tende, poi, ad uno lineare, mentre per  $N_m = 100$ , il comportamento richiama maggiormente quello di una struttura solidificata. Inoltre, si è osservato che  $D$  tende a decrescere all'aumentare di  $N_m$ . Passando allo studio del flusso di tipo Poiseulle, invece, si è scoperto che per  $N_m \leq 5$  rimane valida la soluzione di incomprimibilità di Navier-Stokes. Ma all'aumentare del parametro, il profilo di velocità si avvicina a quello tipico dei fluidi non Newtoniani come, ad esempio, una soluzione polimerica.

Il modello più semplice di coarse-graining è il potenziale a sfere rigide, utilizzato per approssimare le proprietà statiche di particelle colloidali sferiche, non cariche e con interazioni trascurabili. Questo modello è limitante nel momento in cui si vuole studiare la dinamica di un sistema colloidale, in quanto, non considera la presenza del solvente. Quest'ultimo, invece, è caratterizzato da molecole che sono in continua collisione con le particelle colloidali e ne generano un moto browniano, le cui caratteristiche sono state già presentate in sezione 1.3. Non risulta necessario uno studio atomistico del solvente ma è sufficiente conoscerne la rispettiva temperatura, densità e viscosità.

## 2.2 Equazioni di governo

La differenza tra MD e DPD è che in quest'ultima si aggiunge il contributo delle forze agenti, dato dalla presenza del solvente, che presenta una componente dissipativa e una fluttuante. Ciò non porta ad una descrizione atomistica corretta, richiesta da MD, ma ad un comportamento idrodinamico corretto su lunghe scale spaziali e temporali. La forza totale  $\mathbf{F}_i$ , agente sulle particelle di massa  $m_i$  e con vettori di posizione  $\mathbf{r}$  e quantità di moto, presenta i seguenti tre contributi:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} [\mathbf{f}^C(r_{ij}) + \mathbf{f}^D(r_{ij}, \mathbf{v}_{ij}) + \mathbf{f}^R(r_{ij})]. \quad (2.3)$$

Le tre componenti risultano essere forze interparticellari, additive a coppie, agenti lungo la congiungente dei centri di massa delle *beads*. La sommatoria agisce su tutte le particelle entro il raggio di cut-off  $r_c$ , oltre il quale tutti i contributi diventano trascurabili [5].  $f_{ij}^C$  è la forza conservativa che deriva dal potenziale intermolecolare che agisce tra le particelle  $i$  e  $j$ . Spesso per questo contributo si utilizza una repulsione soffice che porta alla seguente espressione:

$$\mathbf{f}^C(r_{ij}) = \omega^C(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}. \quad (2.4)$$

Con  $\omega^C(r_{ij})$  che è la funzione peso e si presenta nella seguente forma:

$$\omega^C(r_{ij}) = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c) & r_{ij} < r_c, \\ 0 & r_{ij} \geq r_c. \end{cases} \quad (2.5)$$

$f_{ij}^D$  è la forza dissipativa che deriva da contributi frizionali e dipende sia dalle posizioni che dalle velocità delle varie particelle:

$$\mathbf{f}^D(r_{ij}, \mathbf{v}_{ij}) = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}. \quad (2.6)$$

Dove  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  e  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  è il versore nella direzione  $r_{ij}$ .  $\gamma$  è il coefficiente controllante il modulo della forza d'attrito tra due particelle DPD.  $\omega^D(r_{ij})$  descrive la variazione del coefficiente di dissipazione con la distanza fra i due *beads*  $i$  e  $j$ . L'esplicazione fisica di tale forza, prevede che per  $(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} > 0$  la particella  $i$ -esima si allontana dalla  $j$ -esima, viceversa risente di una forza viscosa verso la molecola  $j$ -esima. La forza casuale  $f_{ij}^R$  si presenta come:

$$\mathbf{f}^R(r_{ij}) = \sigma\omega^R(r_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}. \quad (2.7)$$

$\sigma$  rappresenta l'ampiezza del rumore della forza stocastica.  $\xi_{ij}$  è una variabile aleatoria che si presenta con una distribuzione Gaussiana con le seguenti proprietà stocastiche:

$$\begin{cases} \langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0, \\ \langle \xi_{ij}(t)\xi_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ii'}\delta_{jj'} + \delta_{ij'}\delta_{ji'})\delta(t - t'). \end{cases} \quad (2.8)$$

Viene anche chiamato *white-noise* e affinché si conservi la quantità di moto è necessario sia valida la proprietà di simmetria:  $\xi_{ij} = \xi_{ji}$  [6], mentre  $\omega^R(r_{ij})$  descrive le variazioni della forza casuale con la distanza. Le funzioni peso  $\omega^R(r)$  e  $\omega^D(r)$  non sono indipendenti tra loro ma devono rispettare una data relazione per garantire che le equazioni DPD agiscano come un termostato [5]:

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2. \quad (2.9)$$

E affinché sia valido il teorema della Fluttuazione-Dissipazione per il metodo DPD, analogo a quello per il moto Browniano presentato in sezione 1.3,  $\gamma$  e  $\sigma$  devono essere correlate secondo la seguente relazione [3]:

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T. \quad (2.10)$$

Groot e Warren in [8] hanno osservato che per valori di  $\sigma$  alti la temperatura tende a crescere rendendo instabile il sistema. Ciò fa capire che la scelta dei parametri deve essere accurata per rappresentare al meglio il fenomeno.

La forza stocastica  $f^R$  agisce per riscaldare il sistema, ovvero mantiene in continua agitazione termica il sistema stesso. Mentre, la forza dissipativa  $f^D$ , agisce per ridurre la velocità relativa delle particelle, rimuovendo così l'energia cinetica e raffreddando il sistema. Di conseguenza, le forze fluttuanti e dissipative agiscono insieme per mantenere una temperatura sostanzialmente costante con piccole fluttuazioni intorno alla temperatura nominale  $T$ . L'espressione generale della funzione peso dissipativa, chiamata *Generalized Weighting Function*, è la seguente:

$$\begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c^D)^s \hat{\mathbf{r}}_{ij} & r_{ij} < r_c, \\ 0 & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (2.11)$$

dove  $s$  rappresenta l'esponente della funzione peso e  $r_c^D$  è il raggio di cut-off dissipativo. Valori diversi di  $s$  possono portare ad un comportamento dinamico differente del sistema DPD. Nella formulazione generale DPD  $s = 2$  [7].

A differenza del moto Browniano dove le forze dissipative e quelle casuali non permettono di conservare la quantità di moto e si conserva solo il numero totale di particelle, nel metodo DPD esso si conserva e questo permette di avere la rappresentazione corretta del comportamento idrodinamico del sistema, attraverso le equazioni di Navier-Stokes. L'energia del sistema, invece, non va incontro a conservazione [3]. Per garantire l'invarianza Galileiana è necessario che le forze  $f^D$  e  $f^R$  dipendano unicamente dalle posizioni e dalle velocità. Invece, per garantire l'isotropia del sistema è richiesto che le forze siano vettori in presenza di condizioni di rotazione. Si osserva in Eq.(2.6) e (2.7) che la forza dissipativa ha una dipendenza lineare rispetto alla quantità di moto mentre  $f^R$  ne risulta indipendente. Ciò serve affinché l'equazione di Fokker-Planck abbia un contributo d'attrito dipendente dalla velocità e uno di diffusione indipendente da essa [6].

A partire dalla sostituzione delle espressioni di  $f^D$  e  $f^R$  nella seconda legge di Newton si ottiene un sistema di equazioni dette di Langevin che si presentano nella forma:

$$\begin{cases} dr_i = p_i/m_i dt, \\ dp_i = \left[ \sum_{j \neq i} \omega^C(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \sum_{j \neq i} -\gamma \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \right] dt + \\ \quad + \sum_{j \neq i} \sigma \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) dW_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}. \end{cases} \quad (2.12)$$

Dove  $dW_{ij}$  sono incrementi indipendenti del processo di Wiener, che è un processo stocastico descritto dalla funzione di white-noise sopra riportata. Da qui si riescono a derivare le equazioni di Fokker-Planck che sono alla base del metodo DPD. Conoscendo l'interpretazione di Itô secondo cui:

$$dW_{ij} dW_{i'j'} = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) dt, \quad (2.13)$$

con  $dW_{ij}(t)$  di ordine infinitesimale pari a  $1/2$ , si ricava  $\langle df/dt \rangle$  di una generica funzione  $f$  di secondo ordine [6].

Da qui si estrae l'equazione di Fokker-Planck che governa l'evoluzione temporale della funzione di distribuzione  $\rho(r, p; t)$  delle posizioni e delle quantità di moto di tutte le particelle:

$$\partial \rho(r, p; t) = \mathcal{L}_C \rho(r, p; t) + \mathcal{L}_D \rho(r, p; t), \quad (2.14)$$

dove  $\mathcal{L}_C$  è l'operatore di Louville, presentato in Sez.1.3, usuale di un sistema Hamiltoniano interagente con forze conservative  $F^C$

$$\mathcal{L}_C = - \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i,j} \mathbf{f}_{ij}^C \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \quad (2.15)$$

e l'operatore  $\mathcal{L}_D$  considera l'effetto di forze stocastiche e dissipative:

$$\mathcal{L}_D = \sum_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left[ \gamma \omega_D(\mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) + \sigma^2 \omega_R^2(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right]. \quad (2.16)$$

Il vantaggio di esprimere le equazioni DPD nella forma di Fokker-Planck permette l'utilizzo della *teoria dei processi di Markov* in cui il sistema evolve verso una distribuzione di equilibrio. La soluzione stazionaria dell'equazione permette di ottenere  $\rho^{eq}$  [4]. La soluzione di equilibrio non si ottiene risolvendo direttamente l'equazione di Fokker-Planck, ma è un risultato del teorema H e della dimostrazione che la distribuzione di Gibbs è la soluzione stazionaria dell'equazione di Fokker-Planck [14]. Il teorema H associa, ai processi di Markov, una funzione di Lyapunov che evolve monotonamente nel tempo. La non-monotonicità della funzione dà un'idea su eventuali instabilità numeriche dell'algoritmo implementato per simulare il sistema [35]. In particolari condizioni in cui la soluzione allo stazionario  $\rho^{eq}$  coincide con l'insieme canonico di Gibbs, si ottiene:

$$\rho^{eq} = \frac{1}{Z} \exp \left[ -\frac{H(r, p)}{k_B T} \right] = \frac{1}{Z} \exp \left[ - \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r) \right) / k_B T \right]. \quad (2.17)$$

Dove  $H$  è l'hamiltoniano del sistema e  $V(r)$  è il potenziale che dà luogo alle forze conservative,  $k_B$  è la costante di Boltzmann,  $T$  è la temperatura di equilibrio e  $Z$  è la funzione di partizione normalizzata. Considerando che l'insieme canonico è la soluzione per il sistema conservativo  $\mathcal{L}_C \rho^{eq} = 0$ , la seconda parte dell'equazione di Fokker-Planck si annulla se si soddisfano le relazioni (2.9) e (2.10) prima riportate [6].

Il potenziale  $V(r)$  è una funzione della posizione che è invariante rispetto alla rotazione e alla traslazione per poter conservare la quantità di moto e



il momento angolare. Nella formulazione originale del modello DPD, venne scelto il potenziale più semplice nella forma:

$$V(r) = \frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2. \quad (2.18)$$

Con  $a_{ij}$  che rappresenta la costante di interazione tra le particelle e  $r_c$  è il noto raggio di cut-off [3]. Questa è riconducibile all'Eq.(2.5) considerando che  $f_{ij}^C = -\frac{dV(r)}{dr}$ .

### 2.3 Parametro repulsivo

Per comprendere al meglio il parametro repulsivo  $a_{ij}$  che compare nella forza conservativa, in particolare in Eq.(2.5), si fa affidamento alla comprimibilità espressa nel modello di fluidi reali. La comprimibilità isoterma di un fluido DPD è:

$$k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \Big|_T \quad (2.19)$$

dove  $\rho$  è la densità numerica delle particelle. Definendo il rispettivo parametro adimensionale si ha:

$$k^{-1} = \frac{1}{k_B T \rho k_T} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho}. \quad (2.20)$$

Sfruttando la teoria delle perturbazioni di Andersen, Weeks e Chandler in [9], Groot e Warren in [8], hanno imposto la relazione di scaling per la comprimibilità isoterma adimensionale:

$$k^{-1} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho} \Big|_{sim} = \frac{1}{k_B T \rho k_T} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial n} \Big|_{exp} \quad (2.21)$$

in cui  $n$  è la densità numerica molecolare del sistema. Tutto ciò vale solo per  $N_m = 1$  in cui ad un *bead* corrisponde una molecola di solvente. Generalizzando, quindi, l'espressione rispetto ad un qualsiasi  $N_m$ , come fatto in [36], si ha:

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho} \Big|_{sim} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_{exp} = \frac{N_m}{k_B T} \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_{exp}. \quad (2.22)$$

Gli stessi autori dell'articolo [8] hanno ricavato, per un sistema mono-componente DPD, un'equazione di stato viriale che mette in relazione  $p$  con la densità numerica delle particelle:

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}^C \right\rangle = \rho k_B T + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^{r_c} r a_{ij} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right) g(r) r^2 dr \quad (2.23)$$

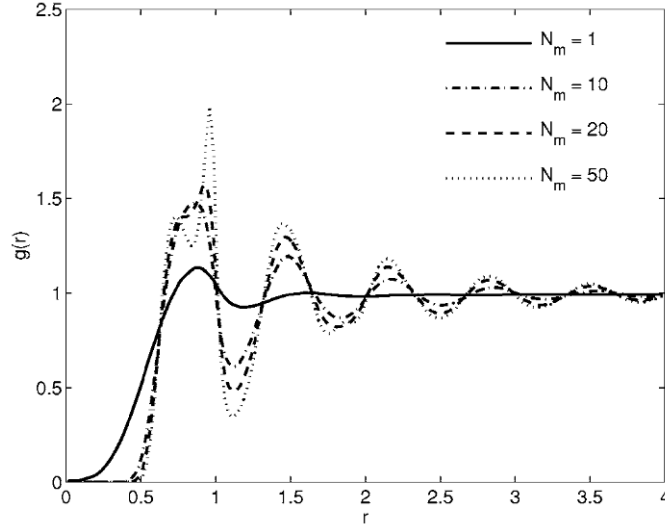


Figura 2.1: Funzione di distribuzione radiale per diversi valori di  $N_m$  in un sistema DPD aperto, immagine presa da [5]

con  $a_{ij}$ , costante di proporzionalità dell'interazione soffice, e  $g(r)$  che rappresenta la *funzione di distribuzione radiale*, indicata con RDF (radial distribution function), che delinea quella che è la probabilità di individuare ad una distanza  $r$  due particelle. Si presenta come:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho_{DPD}} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta[r - r_{ij}] \right\rangle \quad (2.24)$$

con  $N$  numero totale di atomi,  $\rho_{DPD}$  densità numerica,  $r_{ij}$  distanza tra i centri degli atomi  $i$  e  $j$  e le parentesi acute rappresentano una media temporale. La RDF può essere utile per indicare lo stato fisico del sistema simulato. Per sostanze parzialmente cristallizzate la RDF può contenere dei picchi secondari, come in Fig.2.1, che non si trovano generalmente per sostanze liquide, caso che potrebbe verificarsi per alti valori di  $N_m$ . Nel caso di atomi vibranti, piuttosto che fissi in una posizione all'interno di un reticolo, RDF si presenta come una distribuzione di tipo Gaussiana.

Per valori di  $\rho > 2$  può essere scritta come:

$$p = \rho k_B T + (0.101 \pm 0.001) a_{ij} \rho^2, \quad (2.25)$$

nonostante l'approssimazione, questa riesce a rappresentare correttamente i risultati. L'Eq.(2.25) è stata ricavata a partire dall' Eq.(2.23) imponendo  $g(r) = \exp\left(-\frac{1}{2} a_{ij} \frac{(1-r)^2}{k_B T}\right)$ . Per ottenere il parametro  $a_{ij}$  si prende l'Eq.(2.25) e la si sostituisce in (2.22) ottenendo:

$$k^{-1} = \frac{1}{N_m} + \frac{0.2 a_{ij} \rho}{k_B T} \quad (2.26)$$

da cui:

$$a_{ij} = k_B T \left( \frac{k^{-1} N_m - 1}{0.2\rho} \right). \quad (2.27)$$

## 2.4 Approccio modificato

Il modello originale DPD presenta una serie di limitazioni che varie modifiche hanno cercato di risolvere nel tempo. Una prima limitazione risiede nell'equazione di stato di un fluido DPD, Eq.(2.25), che dipende dal quadrato della densità e potrebbe non essere adatta per descrivere tutti i fluidi. Una seconda limitazione è relativa alle forze dissipative. Nella DPD si considera unicamente la dissipazione dovuta all'attrito che agisce parallelamente alle particelle, trascurando l'attrito per taglio perpendicolare e per rotolamento. La terza limitazione è collegata al fatto che il modello è strettamente legato alla scala. In termini pratici questo vuol dire che dato un problema fisico, ad una data scala dimensionale, si utilizza un determinato numero di particelle dissipative per rappresentare il sistema e se ne fa una determinata parametrizzazione del modello per ottenere correttamente delle informazioni macroscopiche come comprimibilità e viscosità. Se però, per lo stesso sistema fisico, si utilizza una  $\rho$  differente è necessario effettuare una nuova parametrizzazione. Quindi, i parametri DPD che restituiscono una descrizione accurata di un sistema non fanno lo stesso se si considera un sistema con una  $\rho$  diversa. Un'altra limitazione del modello DPD è che non può presentare gradienti di temperatura in quanto il sistema agisce come termostato.

Nel tempo, il modello originale si è evoluto verso modelli più ricchi che sono strettamente legati sia alla scala microscopica che a quella continua macroscopica. Si può far riferimento, ad esempio, al Multi-Body Dissipative Particle Dynamics (MDPD) che porta ad una sostituzione del potenziale originale repulsivo con un potenziale a più corpi. Prevede l'introduzione di due variabili come la densità  $d_i = \sum_{j \neq i} W(r_{ij})$  e l'energia libera  $\psi(d_i)$  associata ad ogni particella dissipativa.  $\bar{W}(r)$  è una distribuzione a campana che permette di avere un valore di densità elevato quando si accumulano tante particelle attorno alla  $i$ -esima particella.

Un metodo alternativo è l'Energy-conserving Dissipative Particle Dynamics EDPD che permette l'analisi di fenomeni non isotermi grazie all'aggiunta di un'energia interna associata alle particelle. Inoltre, anche il Fluid Particle Model (FPM) è un'alternativa introdotta per far fronte alla limitazione del contributo dissipativo. In questo caso si prevede l'aggiunta di un contributo dissipativo radiale che non dipende unicamente dalle velocità ma anche dalla loro differenza. Gli sforzi di taglio introdotti non permettono la conservazione del momento angolare che deve essere garantito introducendo il momento di inerzia associato ad ogni *bead* [3].

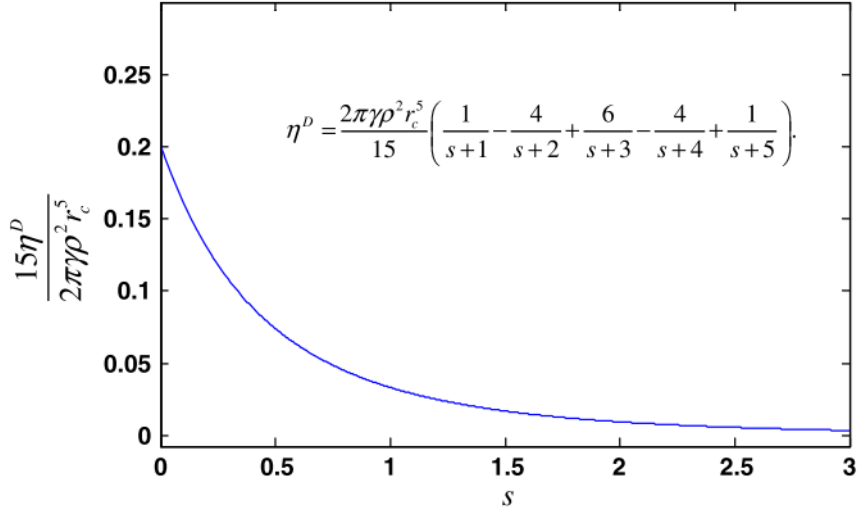


Figura 2.2: Viscosità in funzione del parametro  $s$ , immagine presa da [7]

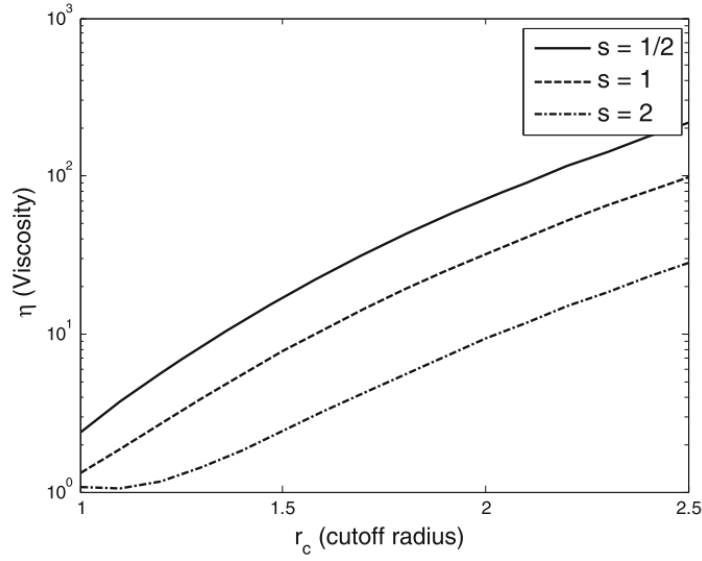
Per modellare al meglio il comportamento dinamico di un fluido DPD è stata adoperata una *funzione peso generalizzata*, riportata in Eq.(2.11) [7]. Assumendo  $g(r) = 1$  per tutte le distanze, tramite la teoria riportata in [8], è possibile ottenere delle espressioni che consentono la valutazione di viscosità  $\eta$ , coefficiente di diffusione  $\mathcal{D}$  e numero di Schmidt  $Sc$ . È possibile considerare la viscosità dissipativa in funzione della variabile  $s$ , ma anche di altri parametri [10]

$$\eta^D = \frac{2\pi\gamma\rho^2r_c^5}{15} \left( \frac{1}{s+1} - \frac{4}{s+2} + \frac{6}{s+3} - \frac{4}{s+4} + \frac{1}{s+5} \right). \quad (2.28)$$

Dalla Fig.2.2 è possibile constatare che per  $s$  decrescente la viscosità  $\eta^D$  tende a crescere considerevolmente. L'influenza del parametro  $s$  sulle proprietà dinamiche per un fluido DPD si osserva in Tab.2.1. Ad esempio, la viscosità ottenuta con  $s = 1/2$  è circa 8 volte quella ottenuta con  $s = 2$ . Lo stesso vale per il numero di Schmidt  $Sc$  che diventa 35.5 volte maggiore. In [8] utilizzando il modello tradizionale con  $s = 2$ , è stato simulato un sistema con  $\gamma = 6.75$  e  $\rho = 3$  ottenendo un valore di  $Sc$  prossimo all'unità, quindi circa  $10^3$  volte minore del caso di un fluido reale. Questo è dovuto al fatto che l'interazione tra le particelle si basa su un potenziale soffice, quindi, la rapidità con cui si trasferisce la quantità di moto è più lenta. Poiché il numero di Schmidt rappresenta il rapporto tra la velocità di trasferimento di quantità di moto rispetto a quella di diffusione delle particelle, la diretta conseguenza è che esso risulti più basso. Lo stesso si ripercuote sulla viscosità dinamica che per un sistema DPD è di circa  $10^{-4}$  cP, molto più piccola del valore reale di 1 cP.

Tabella 2.1: Proprietà dinamiche del sistema DPD, presa da [7]

Proprietà	Tradizionale (s=2)	Modificato (s=1)	Modificato (s=1/2)
Coefficiente di diffusione $\mathcal{D}$	$\frac{45k_B T}{2\pi\gamma\rho r_c^3}$	$\frac{9k_B T}{\pi\gamma\rho r_c^3}$	$\frac{315k_B T}{64\pi\gamma\rho r_c^3}$
Viscosità $\eta$	$\frac{\rho\mathcal{D}}{2} + \frac{2\pi\gamma\rho^2 r_c^5}{1575}$	$\frac{\rho\mathcal{D}}{2} + \frac{\pi\gamma\rho^2 r_c^5}{225}$	$\frac{\rho\mathcal{D}}{2} + \frac{512\pi\gamma\rho^2 r_c^5}{51975}$
Numero di Schmidt $Sc$	$\frac{1}{2} + \frac{(2\pi\gamma\rho^2 r_c^4)^2}{70875k_B T}$	$\frac{1}{2} + \frac{(\pi\gamma\rho^2 r_c^4)^2}{2025k_B T}$	$\frac{1}{2} + \frac{(2\pi\gamma\rho^2 r_c^4)^2}{1999k_B T}$

Figura 2.3: Viscosità in funzione del parametro  $s$  e del raggio di cut-off, immagine presa da [7]

Un'altra dipendenza importante è relativa al raggio di cut-off  $r_c^D$  e al parametro  $\gamma$ . Questi parametri portano a conseguenze importanti. L'aumento di  $\gamma$  comporta una maggiore fluttuazione del contributo energetico e quindi, di conseguenza, della temperatura che deve essere maggiormente controllata. Mentre l'aumento di  $r_c^D$  porta ad un aumento di  $\eta$  e  $Sc$  e ad una decrescita di  $\mathcal{D}$ . Lo svantaggio che  $r_c^D$  crescente porta ad un costo computazione maggiore perché il contributo dissipativo viene valutato per un numero maggiore di coppie di *bead* vicine. Gli effetti sulla viscosità e su  $Sc$  sono riportati in Fig.2.3 e Fig.2.4.

Riportando su di un grafico la funzione peso generalizzata in funzione di  $r/r_c$ , come in Fig.2.5, si osservano una serie di curve parametrizzate in  $s$ . Da questo andamento si può capire che per  $r_c > 1$  e  $s < 2$  il contributo di interazione tra le particelle, in una data configurazione, è maggiore rispetto al caso tradizionale. Ma la funzione peso tende a crescere drasticamente per alti valori di  $r/r_c$  e al diminuire di  $s$ . L'andamento riportato presenta una discontinuità nella pendenza della funzione peso in  $r/r_c = 1$  per valori di

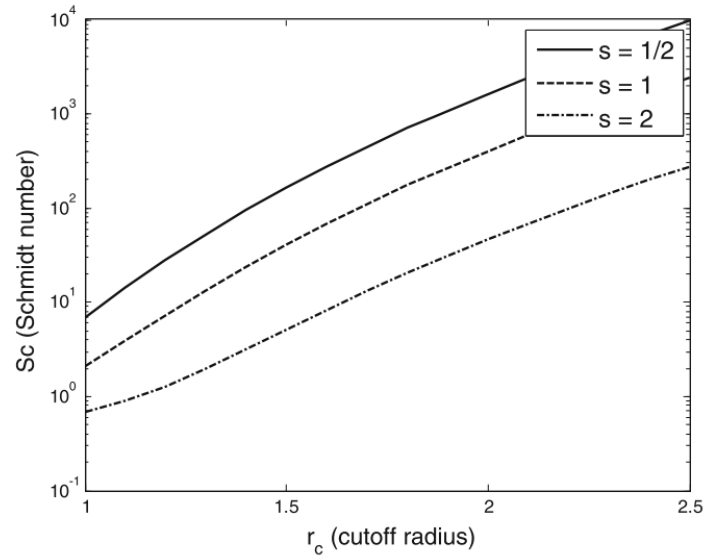


Figura 2.4: Numero di Schmidt in funzione del parametro  $s$  e del raggio di cut-off, immagine presa da [7]

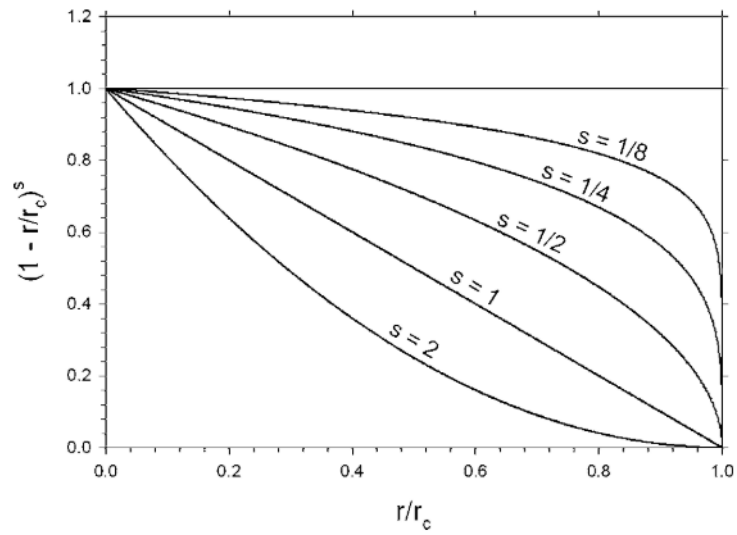


Figura 2.5: Funzione peso generalizzata della forza dissipativa, immagine presa da [10]

$s \leq 1$ . Inoltre la stessa funzione peso presenta una discontinuità in  $r/r_c = 1$  per  $s = 0$ . Nonostante non sia ben conosciuto l'effetto di ciò sul sistema, conviene comunque non avere questo andamento irregolare in termini di forze agenti, allora la scelta più adeguata che si segue è un valore di  $s = 1/2$  [10].

Il numero di Schmidt è un parametro importante per caratterizzare il comportamento dinamico dei fluidi e, nonostante l'utilizzo della funzione peso generalizzata, i fluidi DPD hanno un valore di  $Sc$  basso rispetto a quello reale. Questo è anche dovuto all'assenza di dissipazione per taglio. La forza dissipativa tende ad annullarsi quando  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  e  $\mathbf{v}_{ij}$  risultano perpendicolari.

In questo senso è possibile estendere il modello DPD standard che considera unicamente le *central forces*, indicate con pedice  $\parallel$ , e si aggiungono le componenti perpendicolari, ovvero le *shear forces* che si indicano con  $\perp$ , in modo tale da considerare la dissipazione per sforzi di taglio [16]. Questo modello può essere visto come un termostato DPD esteso e si è dimostrato essere valido per simulare liquidi viscosi. Esso permette di soddisfare la terza legge di Newton, conserva quantità di moto e temperatura, ed è in grado di riprodurre correttamente le proprietà idrodinamiche. Il limite risiede nel fatto che non conserva il momento angolare, poiché non viene considerato l'attrito per rotolamento. Questo può essere un problema nel caso di simulazioni del non-equilibrio. La versione estesa viene chiamata "Termostato DPD perpendicolare" in [15] e la si ottiene utilizzando l'operatore di proiezione sul piano perpendicolare all'asse interatomico utilizzato per la DPD standard. I due tipi di termostati posso essere utilizzati contemporaneamente considerando sia  $\gamma_{\parallel}$  che  $\gamma_{\perp}$  per mantenere le proprietà del modello DPD. Il risultato di questo artificio è che la viscosità risulta essere più elevata e prossima ai valori reali. In Fig.2.6 e Fig.2.7 si osserva come sia il parametro  $\mathcal{D}$  che  $\eta$  sono molto sensibili al contributo perpendicolare.

La forza dissipativa e quella stocastica che ne derivano diventano:

$$\mathbf{f}_{ij}^D = -\gamma_{\parallel}\omega_{\parallel}^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} - \gamma_{\perp}\omega_{\perp}^D(r_{ij})(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{r}}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}^T)\mathbf{v}_{ij}, \quad (2.29)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^R = \sigma_{\parallel}\omega_{\parallel}^R(r_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} + \sigma_{\perp}\omega_{\perp}^R(r_{ij})(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{r}}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}^T)\xi_{ij}, \quad (2.30)$$

dove con  $\mathbf{I}$  si rappresenta la matrice unità, invece  $(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{r}}_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}^T)$  è l'operatore di proiezione.

## 2.5 Coefficiente di attrito effettivo $\gamma_{eff}$

Per poter analizzare complessivamente l'effetto del contributo dissipativo-fluttuante si può far riferimento ad un unico parametro che prende il nome di *coefficiente di attrito effettivo*  $\gamma_{eff}$  (effective friction coefficient). Esso è definito come:

$$\gamma_{eff} = \int_0^{r_c^D} \gamma\omega^D(r_{ij})g(r_{ij})4\pi r^2 dr_{ij}. \quad (2.31)$$

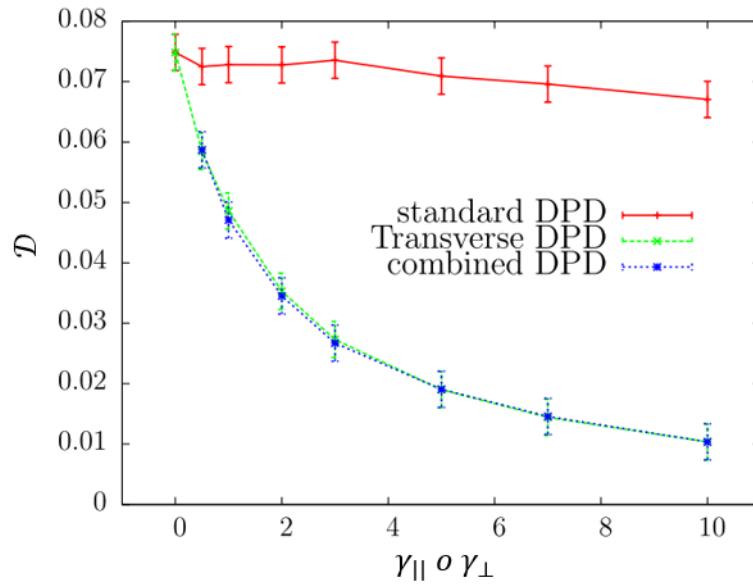


Figura 2.6: Coefficiente di diffusione in funzione di  $\gamma$  nei diversi termostati. Nel caso combinato solo  $\gamma_{\perp}$  è stato variato mentre  $\gamma_{\parallel} = 1$ , immagine presa da [15]

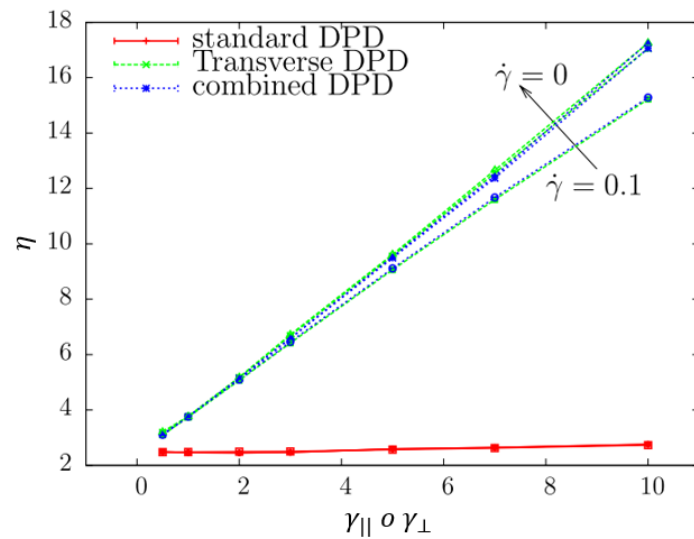


Figura 2.7: Viscosità in funzione di  $\gamma$  nei diversi termostati e a diverse velocità di deformazione, immagine presa da [15]



Considerando un singolo *bead* e variando il raggio di cut-off, varia il numero di interazioni e nel mentre varia la funzione peso. Per poter valutare questo fenomeno si introduce questo  $\gamma_{eff}$  che è una sorta di coefficiente medio d'attrito. La funzione peso rappresenta il range d'interazione delle forze dissipative e stocastiche, mentre la RDF, come si riporta in [28], non dipende dal raggio di cut-off dissipativo. Quando il contributo delle forze conservative manca, la funzione di distribuzione radiale è costante ed è pari a 1. Il parametro  $\gamma_{eff}$  consente di rappresentare con un'unica curva i risultati complessivi che si ottengono al variare dei parametri  $s$ ,  $r_c^D$ ,  $\gamma$  e implicitamente  $N_m$ , tramite la RDF. Generalmente il set di parametri  $(s, r_c^D, \gamma)$  che danno lo stesso  $\gamma_{eff}$  portano alle stesse proprietà dinamiche [25].

## Capitolo 3

# Proprietà di trasporto

Uno degli obiettivi principali di questo lavoro è la valutazione corretta delle proprietà di trasporto di fluidi semplici e complessi mediante l'utilizzo della DPD. Marsh et al. in [12], [13] hanno ricavato un'espressione teorica per i coefficienti di trasporto, quali coefficiente di diffusione e viscosità, in funzione dei parametri DPD, mediante approssimazioni derivanti dalla teoria cinetica dei gas. Risulta quindi interessante utilizzare le simulazioni DPD per calcolare le proprietà di trasporto dei fluidi considerati. In questo capitolo verranno trattati diversi metodi per calcolare le proprietà di trasporto delle simulazioni.

### 3.1 Viscosità, equazioni di Green-Kubo e SACF

Per poter descrivere in maniera precisa il flusso di un fluido Newtoniano, isotropico e comprimibile, è necessario conoscere il valore esatto della viscosità  $\eta$ . È noto che, per un fluido Newtoniano, la viscosità collega le componenti fuori diagonale del tensore degli sforzi al gradiente di velocità del flusso. In questo modo, permette la misura della resistenza opposta dal fluido alla deformazione.

Questo parametro può essere valutato seguendo procedimenti differenti. In un caso si fa riferimento ad un sistema di non equilibrio simulato mediante MD/DPD e viene propriamente indicato con NEMD, *non-equilibrium molecular dynamics*. Altrimenti si sfruttano le fluttuazioni in simulazioni di equilibrio per valutare i coefficienti di trasporto basandosi sulle relazioni di Green-Kubo o Einstein-Helfand. I metodi di non equilibrio fanno affidamento su un parametro di perturbazione  $\epsilon$  che deve essere scelto sufficientemente piccolo per ottenere risultati fidati [19]. I metodi NEMD si basano sulla misura della risposta del sistema ad una perturbazione sufficientemente piccola da garantire un regime di risposta lineare. La perturbazione potrebbe essere un gradiente di velocità, come nel caso delle condizioni di Lee-Edwards [21].

Oppure si sfrutta il flusso di Poiseuille che si ottiene applicando una forza a ciascuna particella [22].

Esistono, però, anche i metodi che seguono un approccio inverso rispetto ai metodi NEMD, e sono quelli RNEMD, ovvero *reverse non-equilibrium molecular dynamics*, così chiamati perché invertono causa ed effetto: a partire dall'imposizione del valore di quantità di moto si calcola il gradiente di velocità [23]. [25]

Si preferisce, generalmente, fare affidamento sulle relazioni all'equilibrio prima citate, in quanto, non richiedono la creazione di una condizione di non equilibrio. Il limite è, però, relativo alla trattazione dei contributi dissipativi e stocastici sulle funzioni di autocorrelazione, dalle quali le proprietà di trasporto dipendono. Una formulazione generica per esprimere la viscosità secondo la relazione di Green-Kubo venne formulata da *Español* nel 1995 in [17]:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle I^C(0)I^C(t) + I^D(0)I^D(t) \rangle_0. \quad (3.1)$$

Con  $I^C(t)$  e  $I^D(t)$  si fa riferimento a flussi di quantità di moto proiettati. Da ciò si comprende che il contributo delle forze stocastiche è nullo, infatti, la viscosità totale risulta dalla combinazione dell'azione conservativa e di quella dissipativa. Sempre *Español* in [18] ha ricavato un'espressione generalizzata della formula Einstein-Helfand, utilizzabile nel caso di dinamica dissipativa e stocastica.

Il metodo di Einstein-Helfand richiama la tecnica di calcolo di Einstein per la valutazione del coefficiente di diffusione [24].

$$\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{2k_B T} \langle [G_{\alpha\beta}(t) - G_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle, \quad (3.2)$$

con  $G_{\alpha\beta}$  che rappresenta la quantità di moto di Helfand e si ottiene come:

$$G_{\alpha\beta}(t) = \sum_i m_i r_{i,\alpha}(t) v_{i,\beta}(t). \quad (3.3)$$

Nelle simulazioni trattate in questo lavoro si farà riferimento a Green-Kubo che ha il vantaggio di poter separare il contributo stocastico e porta ad un risultato statistico migliore [19].

La formula di Green-Kubo usa le fluttuazioni di equilibrio del flusso di quantità di moto proiettato  $I_{\alpha\beta}$  per valutare i coefficienti di trasporto. In particolare si fa riferimento alla proiezione della fluttuazione della quantità di moto istantanea  $(\sigma_{\alpha\beta}(t) - \langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle_0)$  sul sottospazio delle variabili che sono ortogonali alle variabili "lente" delle equazioni idrodinamiche come, energia, massa e densità di quantità di moto. Il simbolo  $\langle \cdot \rangle_0$  fa riferimento alle medie di equilibrio. La viscosità  $\eta$  è correlata alle componenti fuori diagonale  $I_{xz}$ . Sapendo che il valore medio  $\langle \sigma_{xz} \rangle_0$  è nullo, e che:

$$I_{xz} = \mathcal{P}_\perp(\sigma_{xz}(t) - \langle \sigma_{xz} \rangle_0) = \sigma_{xz}, \quad (3.4)$$

si può così ricavare la relazione di Green-Kubo per valutare la viscosità. Riprendendo l'Eq.(3.1) si ha:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \sigma_{xz}^C(0) \sigma_{xz}^C(t) + \sigma_{xz}^D(0) \sigma_{xz}^D(t) \rangle \quad (3.5)$$

$\sigma_{\alpha\beta}$  è il tensore locale degli sforzi e lo si rappresenta con la formula di Irving-Kirkwood, secondo cui:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \langle \sigma_{\alpha\beta}^C(t) + \sigma_{\alpha\beta}^D(t) + \sigma_{\alpha\beta}^R(t) \rangle, \quad (3.6)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^C(t) = \frac{1}{V} \sum_{i<j} r_{ij\alpha}(t) f_{ij\beta}^C(t) + \frac{1}{V} \sum_i m v_{i\alpha}(t) v_{i\beta}(t), \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^D(t) = \frac{1}{V} \sum_{i<j} r_{ij\alpha}(t) f_{ij\beta}^D(t), \quad (3.8)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^R(t) = \frac{1}{V} \sum_{i<j} r_{ij\alpha}(t) f_{ij\beta}^R(t), \quad (3.9)$$

con forza conservativa  $f_{ij\beta}^C(t)$ , forza dissipativa  $f_{ij\beta}^D(t)$  e forza stocastica  $f_{ij\beta}^R(t)$  tra due particelle [19]. L'Eq.(3.6) generalmente è caratterizzato dal solo contributo dissipativo perché le forze casuali non agiscono sul calcolo dei coefficienti di trasporto. Analizzando fluidi ideali, inoltre, anche il contributo conservativo risulta nullo [20].

Poiché le relazioni di Green-Kubo e Einstein-Helfand sono equivalenti l'Eq.(3.3) può essere anche scritta in funzione del tensore degli sforzi di Irving-Kirkwood come [24], [25]:

$$G_{\alpha\beta}(t) = G_{\alpha\beta}(0) + \int_0^t \sigma_{\alpha\beta}(\tau) d\tau. \quad (3.10)$$

Per valutare la viscosità si procede con l'integrazione di Green-Kubo della funzione di autocorrelazione degli sforzi  $\langle \sigma_{xz}(t) \sigma_{xz}(0) \rangle$ , indicata con SACF ovvero *stress autocorrelation function*. È fondamentale per far ciò scegliere il giusto schema d'integrazione per poter valutare l'area sottesa dalla curva SACF. In [20] si riporta l'evoluzione nel tempo della SACF osservando un andamento con fluttuazioni rapide. Dopo un tempo sufficientemente elevato le fluttuazioni risultano prossime allo zero, dell'ordine di  $10^{-6}$ . La viscosità del sistema DPD è la somma del contributo cinetico e di quello dinamico. Quello cinetico deriva dalla diffusione delle *beads* mentre quello dinamico proviene dalla resistenza al moto opposta dagli strati di *beads* DPD. Considerando il parametro adimensionale di attrito [26]:

$$\Lambda = \frac{\gamma r_c}{d v_T} \quad (3.11)$$

con  $d$  dimensione del sistema e  $v_T$  velocità termica di un *bead* e pari a  $\sqrt{k_B T / m}$ , il contributo cinetico decresce mentre quello dinamico cresce all'aumentare dell'attrito del sistema. Ciò significa che per bassi valori di

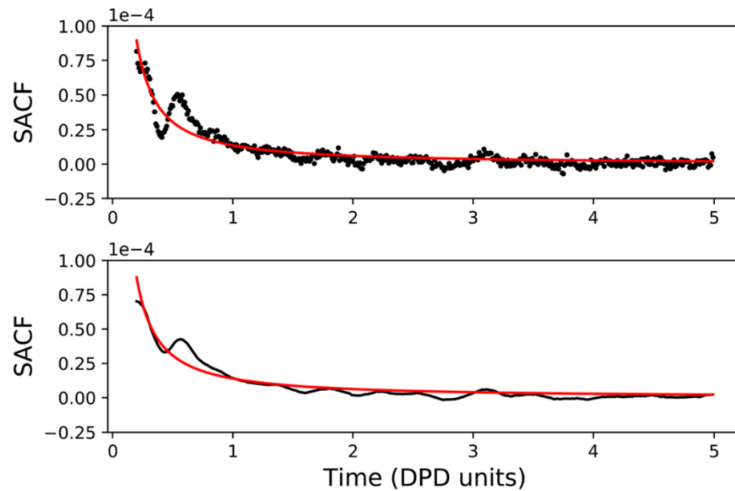


Figura 3.1: Due rappresentazioni della coda della stessa SACF. In alto la procedura A. I cerchi neri sono i punti della SACF mentre la curva rossa è l'interpolazione mediante legge di potenza. In basso la procedura B. La linea nera è la SACF mentre la curva rossa è l'interpolazione mediante legge di potenza, immagine presa da [25]

attrito prevale la componente cinetica mentre per altri valori quello dinamico. Mentre il sistema viene portato verso lo stato di equilibrio, le fluttuazioni della SACF possono essere elevate a causa del noise termico.

Per la procedura di calcolo sono stati effettuati vari tentativi riportati in [25]. La sfida nella valutazione della viscosità secondo la relazione di Green-Kubo, come già detto, risiede nella valutazione numerica dell'integrale della curva di SACF da  $t = 0$  a  $t \rightarrow \infty$ . Un primo problema è legato al fatto che la SACF viene valutata numericamente ad ogni passo temporale della simulazione, e dopo un primo chiaro trend di decadimento i valori della SACF oscillano intorno allo zero con un certo rumore, assumendo anche valori negativi, di conseguenza una semplice integrazione secondo la regola dei trapezi risulta fortemente influenzata da ciò in maniera negativa. Un esempio di questo ben noto comportamento, è riportato in Fig.3.1.

Per risolvere questo problema causato dalle oscillazioni, la procedura A prevede un'integrazione secondo la regola dei trapezi fino a quando SACF non raggiunge l'1% del valore iniziale. Dopodiché la coda è interpolata usando la legge di potenza  $At^{-B}$  e integrata analiticamente. La procedura B prevede l'utilizzo di un filtro di media mobile per attenuare le oscillazioni in coda. Esiste però un limite relativo all'utilizzo della legge di potenza, in quanto tende a zero più lentamente della SACF e lo fa in maniera asintotica senza oscillazioni.

Da questo deriva una procedura C alternativa. Quest'ultima si basa sul

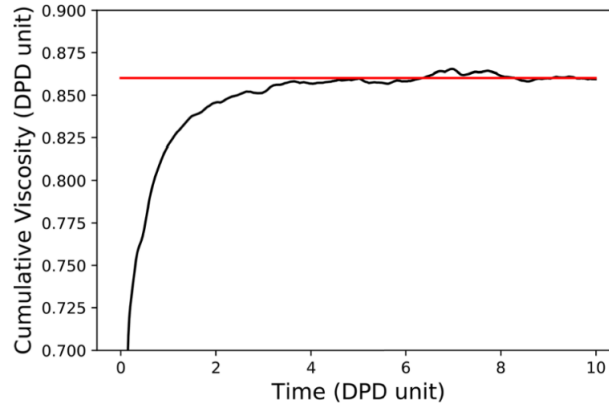


Figura 3.2: Integrale cumulativo della viscosità calcolato secondo approccio Green-Kubo. La linea nera è l'integrale cumulativo. La linea rossa rappresenta il valor medio e il coefficiente di variazione valutati tra  $t=5$  e  $t=10$ , immagine presa da [25]

calcolo dell'integrale cumulativo della viscosità in funzione del tempo. L'idea è quella di valutare la viscosità secondo l'equazione di Green-Kubo e integrando fino all'istante di tempo finale della SACF. Teoricamente il risultato dovrebbe essere una curva monotona che raggiunge un valore asintotico corrispondente alla viscosità del sistema. Ciò nella realtà non accade a causa del rumore stocastico delle simulazioni DPD. Un esempio di questo calcolo è riportato in Fig.3.2.

Nel caso riportato, i valori di viscosità aumentano in modo monotono durante circa tre unità di tempo DPD. Dopodiché il valore della viscosità inizia ad oscillare attorno ad un valore costante a causa delle corrispondenti oscillazioni nel SACF. Pertanto, si opta per valutare la viscosità del sistema come valore medio della curva considerando solo le ultime cinque unità di tempo DPD, evitando il periodo transitorio iniziale. Inoltre, la Procedura C è particolarmente conveniente poiché permette di valutare un coefficiente di variazione, fornendo quindi non solo il valore di viscosità atteso ma anche l'incertezza associata. È stata dimostrata la maggiore efficacia della procedura C [25].

## 3.2 Coefficiente di diffusione

La legge che governa il fenomeno è la seconda legge di Fick, ossia:

$$j = -\mathcal{D}\nabla c, \quad (3.12)$$

che afferma che il flusso delle specie che diffondono è proporzionale al gradiente negativo delle specie stesse.  $\mathcal{D}$  è la costante di proporzionalità e

rappresenta il *coefficiente di diffusione*. La diffusione di una data specie in molecole identiche di solvente prende il nome di auto-diffusione. Per poter studiare l'andamento della concentrazione di una data specie nel sistema in analisi, in funzione della posizione  $\mathbf{r}$  e del tempo  $t$ , si procede combinando la legge di Fick con la legge di conservazione della quantità complessiva della specie che diffonde e si presenta nella forma:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla j(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.13)$$

Effettuando la combinazione si ricava:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \mathcal{D}\nabla^2 c(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.14)$$

Considerando come condizione al contorno  $c(\mathbf{r}, t) = \delta(r)$ , dove  $\delta(r)$  è la funzione di Dirac. La specie che diffonde non scompare, perciò vale la relazione:

$$\int c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1. \quad (3.15)$$

Questa indica la quantità totale della specie presente nel sistema. Moltiplicando ambo i membri dell'Eq.(3.14) per  $r^2$  e integrando l'espressione rispetto allo spazio, ciò che si ottiene è:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int r^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \mathcal{D} \int r^2 \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.16)$$

Il termine a sinistra è lo spostamento quadratico medio e dice quanto velocemente le molecole diffondono. Da cui, applicando l'integrazione per parti si arriva ad ottenere la relazione:

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 2d\mathcal{D} \quad (3.17)$$

Ottenendo così la relazione di Einstein per valutare  $\mathcal{D}$ :

$$\mathcal{D} = \frac{1}{2d} \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t}, \quad (3.18)$$

dove  $d$  in un sistema tridimensionale è pari a 3. Per la relativa misura in simulazioni dinamiche, per ogni particella  $i$ -esima si misura la distanza percorsa nel tempo  $t$ ,  $\Delta \mathbf{r}_i(t)$ , e si traccia la distanza media in funzione del tempo:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i(t)^2. \quad (3.19)$$

Lo spostamento che ci interessa è semplicemente l'integrale temporale della velocità della particella considerata e si può quindi scrivere [4]:

$$\Delta \mathbf{r}(t) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t'). \quad (3.20)$$

È, inoltre, possibile esprimere  $\mathcal{D}$  in termini di velocità delle particelle utilizzando il metodo di Green-Kubo che correla il coefficiente alla funzione di autocorrelazione della velocità (VACF):

$$\mathcal{D} = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v(t_0) \cdot v(t_0 + t) \rangle. \quad (3.21)$$

VACF è una proprietà di equilibrio del sistema perché descrive le correlazioni tra le velocità in diversi istanti di tempo lungo una traiettoria di equilibrio.

A differenza della velocità, il tensore degli sforzi è una proprietà dell'intero sistema e non può essere mediata su tutte le *beads* del sistema. Per questo motivo, gli errori statistici nelle proprietà di trasporto calcolati dalla SACF sono generalmente superiori a quelli calcolati dalla VACF [20].



## Capitolo 4

# Schemi di integrazione temporale

L'algoritmo utilizzato per l'integrazione temporale è un aspetto cardinale per l'approccio DPD. Un'integrazione scorretta e non precisa porta a vari problemi come, ad esempio, la dipendenza delle proprietà di equilibrio dal valore del passo d'integrazione.

Esistono diversi algoritmi d'integrazione utilizzabili ed è importante scegliere quello corretto per ottenere risultati consistenti e affidabili. Questi sono l'integratore di Groot-Warren GW o *velocity-Verlet* modificato, l'integratore *self-consistent*, ovvero auto-consistente indicato con SCPHF, l'integratore auto-consistente *velocity Verlet*, indicato con SCVV, l'integratore Shardlow del primo ordine, rappresentato da S1 e del secondo ordine, citato con S2 [20].

Ad esempio, l'integratore SCPHF prevede la valutazione delle velocità mezzo step temporale avanti e indietro  $\Delta t/2$  e la loro media, riportata in Eq.(4.2) è utilizzata per determinare nuove posizioni  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  e velocità  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ :

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t^*))}{m_i}\Delta t, \quad (4.1)$$

$$\mathbf{v}_i(t^*) = \frac{1}{2} \left[ \mathbf{v}_i \left( t - \frac{1}{2}\Delta t \right) + \mathbf{v}_i \left( t + \frac{1}{2}\Delta t \right) \right], \quad (4.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t^*)\Delta t + \frac{\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t^*))}{2m_i}(\Delta t)^2. \quad (4.3)$$

È necessaria l'iterazione per ottenere velocità auto-consistenti. La prima espressione può essere riscritta esplicitando il termine  $\mathbf{f}_i(t)$  e sostituendo

$\mathbf{v}_i(t^*)$  ottenendo così:

$$\mathbf{v}_{i,n+1} = \mathbf{v}_{i,n} + \frac{\Delta t}{m_i} \left\{ \mathbf{f}^C(\mathbf{r}_{i,n}) + \mathbf{f}^R(\mathbf{r}_{i,n}) - \sum_{j \neq i} \gamma_{ij} \omega^D(\mathbf{r}_{ij,n}) \right. \\ \left. \times \left[ \frac{1}{2} [\mathbf{v}_{ij,n} + \mathbf{v}_{ij,n+1}] \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} \right\}. \quad (4.4)$$

Si osserva così la dipendenza lineare del termine dissipativo rispetto alla velocità.

## 4.1 Algoritmo Velocity-Verlet

I primi approcci integrativi per risolvere l'equazione del moto prevedevano l'utilizzo del metodo di Eulero:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t), \quad (4.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \mathbf{f}_i(t), \quad (4.6)$$

$$\mathbf{f}_i(t + \Delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \mathbf{v}_i(t + \Delta t)), \quad (4.7)$$

dove  $\Delta t$  è il time-step. Questo metodo però risulta non reversibile nel tempo e può condurre ad una dissipazione di energia per cui non viene adoperato. Groot e Warren in [8] hanno utilizzato una versione modificata dell'algoritmo *velocity-Verlet*:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t), \quad (4.8)$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t), \quad (4.9)$$

$$\mathbf{f}_i(t + \Delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)), \quad (4.10)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)), \quad (4.11)$$

dove  $\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)$  è la velocità prevista nell'istante di tempo  $t + \Delta t$  e  $\lambda$  è un parametro empirico che tiene conto degli effetti delle interazioni stocastiche. Quindi si intuisce che in questo algoritmo viene prima prevista la velocità per ottenere la forza e poi viene aggiornata e di conseguenza corretta nell'ultimo passaggio. La forza, invece, viene valutata solo una volta durante ogni step d'integrazione.

L'algoritmo standard prevede l'utilizzo di  $\lambda = 1/2$ . Sempre gli stessi ricercatori hanno osservato che simulando un sistema all'equilibrio con  $\rho = 3$  e  $\sigma = 3$  il valore ottimale di  $\lambda$  è di 0.65 che permette l'utilizzo di un time-step abbastanza grande,  $\Delta t = 0.06$ , senza avere significative variazioni della temperatura di equilibrio del sistema. Il contributo  $\frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t)$  in Eq.(4.8) è necessario sia presente nel determinare la posizione delle particelle perché

consente un controllo stabile della temperatura del sistema. La sua assenza porterebbe a risultati pessimi, come nel caso dello schema di Eulero [7].

Sebbene questo algoritmo non sia auto-consistente, è meno impegnativo dal punto di vista computazionale di quello auto-consistente e viene quindi spesso adottato. L'algoritmo auto-consistente deve calcolare la forza dissipativa due volte in ogni passo temporale, ma è più accurato e può essere adottato un passo temporale maggiore nella simulazione di sistemi più semplici [11].

L'integratore SCVV è una variante del *velocity-Verlet*, che riprende l'algoritmo sopra riportato e, in aggiunta, allo step  $j$ -esimo, si valutano le forze dissipative usando le posizioni e le velocità dello step  $j - 1$ :

$$\mathbf{f}_i^D(j) = \mathbf{f}_i^D(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i(j-1)). \quad (4.12)$$

Quindi le nuove velocità sono aggiornate come:

$$\mathbf{v}_i(j) = \mathbf{v}_i(j-1) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i^D(j). \quad (4.13)$$

La nuova temperatura cinetica è valutata sfruttando la media su tutte le particelle del sistema:

$$k_B T = \frac{\sum_i m_i [\mathbf{v}_i(j)]^2}{3[N-1]}. \quad (4.14)$$

Se la temperatura cinetica differisce da quella desiderata, si ripetono gli ultimi 3 step, finché non è raggiunta una data tolleranza [20].

## 4.2 Algoritmo Shardlow splitting

L'integratore S1 è uno schema debolmente convergente che si basa sulla scomposizione del campo di forze in una somma di termini conservativi, dissipativi e stocastici trattando così separatamente le equazioni del moto, dividendo quelle deterministiche da quelle stocastiche. Il sistema conservativo si risolve utilizzando lo schema classico del *velocity-Verlet*, mentre la parte dissipativa e stocastica è risolta implicitamente in modo da conservare la quantità di moto del processo. L'algoritmo di splitting del primo ordine per la coppia di particelle  $i, j$  è:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{i,n+1/2} = \mathbf{v}_{i,n} - \frac{1}{2m} \gamma_{ij} [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] [\mathbf{v}_{ij,n} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij,n}] \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt \\ + \frac{1}{2m} \sqrt{2\gamma_{ij} k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{j,n+1/2} = \mathbf{v}_{j,n} + \frac{1}{2m} \gamma_{ij} [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] [\mathbf{v}_{ij,n} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij,n}] \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt \\ - \frac{1}{2m} \sqrt{2\gamma_{ij} k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_{i,n+1} = & \mathbf{v}_{i,n+1/2} + \frac{1}{2m} \sqrt{2\gamma_{ij}k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \\
& - \frac{1}{2m} \frac{\gamma_{ij} [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] dt}{1 + [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] dt} \{ [\mathbf{v}_{ij,n+1/2} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij,n}] \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} + \\
& \sqrt{2\gamma_{ij}k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \} \quad (4.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_{j,n+1} = & \mathbf{v}_{j,n+1/2} - \frac{1}{2m} \sqrt{2\gamma_{ij}k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \\
& + \frac{1}{2m} \frac{\gamma_{ij} [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] dt}{1 + [\omega_{ij}^D(\mathbf{r}_{ij,n})] dt} \{ [\mathbf{v}_{ij,n+1/2} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij,n}] \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} + \\
& \sqrt{2\gamma_{ij}k_B T} [\omega_{ij}^R(\mathbf{r}_{ij,n})] \psi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij,n} dt^{1/2} \} \quad (4.18)
\end{aligned}$$

Lo step successivo richiede l'aggiornamento delle velocità sulla base delle forze conservative utilizzando l'algoritmo di Verlet tradizionale.

L'integratore S2, ovvero lo schema debolmente convergente del secondo ordine, è simile allo schema S1 ma le equazioni vengono risolte con time-step  $dt/2$  invece di  $dt$  e la derivata prima viene approssimata fino al secondo ordine. Da ciò si procede aggiornando le posizioni e le velocità sulla base dei contributi conservativi risolti con l'algoritmo Verlet [20].

### 4.3 Confronto e scelta dell'integratore opportuno

Gli integratori per DPD sono stati tradizionalmente valutati in base alla conservazione della temperatura e alle proprietà statiche come la funzione di distribuzione radiale. La valutazione rispetto alle proprietà dinamiche di trasporto del fluido fornisce un altro test per l'algoritmo di integrazione, ma sono stati eseguiti pochi studi di questo tipo.

In termini di controllo di temperatura l'integratore GW e SCVV permettono un buon comportamento per time-step fino a 0.04 e valori di ampiezza del rumore  $\sigma$  pari a 3 e 6. GW devia dal regolare andamento per  $\sigma$  pari a 8 con time-step 0.04. L'integratore SCPHF mostra un buon controllo della temperatura e corretta rappresentazione di  $g(r)$  per tutti i valori dei parametri scelti, ma presenta un errore relativo alla temperatura desiderata, valutato come deviazione standard del valor medio, pari a 1-2%. Gli integratori S1 e S2 presentano un errore nella temperatura inferiore all'1%. Il controllo della temperatura risulta eccezionalmente buono.

In termini di valutazione della VACF si considera il parametro d'attrito adimensionale riportato in Eq.(3.11) e lo si fa variare. Esso rappresenta il rapporto tra il tempo necessario ad una particella, con velocità termica  $v_T$ , di percorrere una distanza pari ad  $r_c$  ed il tempo relativo al fenomeno d'attrito [26]. L'integratore GW e SCVV mostrano risultato differenti della VACF per  $t = 0$  rispetto a SCPHF, S1 e S2. Quest'ultimi sono ottimi per

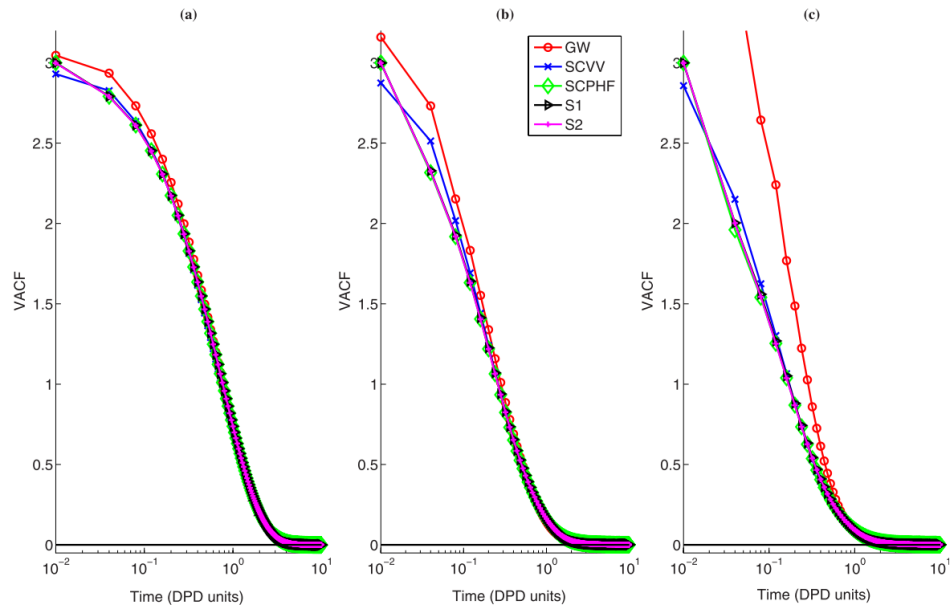


Figura 4.1: VACF ottenuta utilizzando tutti gli integratori considerati a  $\Delta t = 0.04$  per differenti valori di  $\Lambda$ ; a)  $\Lambda = 1.5$ , b)  $\Lambda = 6.0$ , c)  $\Lambda = 10.67$ , immagine presa da [20]

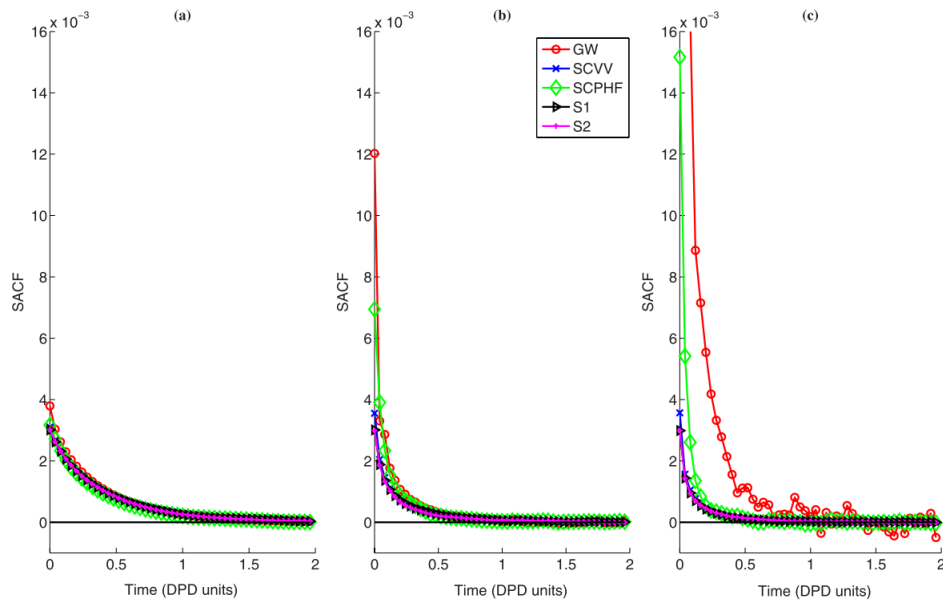


Figura 4.2: SACF ottenuta utilizzando tutti gli integratori considerati a  $\Delta t = 0.04$  per differenti valori di  $\Lambda$ ; a)  $\Lambda = 1.5$ , b)  $\Lambda = 6.0$ , c)  $\Lambda = 10.67$ , immagine presa da [20]

il controllo di temperatura e mostrano circa lo stesso profilo decrescente per tutti i valori di attrito selezionati. I risultati DPD per piccoli valori di  $\bar{\Lambda}$  seguono l'andamento esponenziale, ma al crescere di  $\bar{\Lambda}$  l'andamento esponenziale e i risultati delle simulazioni deviano e si allontanano tra loro.

Nel caso della SACF all'aumentare del fattore di attrito cresce la rapidità con cui le curve decrescono. Tutti gli integratori mostrano lo stesso valore della SACF per  $t = 0$  a bassi valori d'attrito. All'aumentare di  $\bar{\Lambda}$ , GW e SCPHF cambiano valore iniziale mentre S1 e S2 lo mantengono. Gli integratori Shardlow S1 and S2 hanno il valore della SACF iniziale più basso. A basso attrito, l'effetto del contributo dissipativo sullo stress è trascurabile e quindi l'integratore SCVV si comporta in modo identico all'integratore GW o SCPHF. Tuttavia, all'aumentare dell'attrito nel sistema, l'algoritmo SCVV impiega più iterazioni per stabilizzare la temperatura, iterando costantemente sul termine dissipativo. Gli integratori S1 e S2 presentano lo stesso decadimento dell'algoritmo SCVV oltre al valore di stress iniziale. La suddivisione dell'operatore negli integratori S1 e S2 si concentra anche sui termini dissipativi e casuali. Questo potrebbe essere uno dei motivi per cui gli algoritmi S1, S2 e SCVV mostrano profili di decadimento simili.

L'invarianza con il passo temporale è generalmente vista come una buona caratteristica dell'integratore e tutti gli integratori funzionano molto bene a basso attrito, mostrando profili di decadimento quasi identici [20].

A bassi valori di attrito tutti gli integratori mostrano una decrescita simile, ma cambia significativamente in condizioni di elevato attrito. Gli andamenti di SACF e VACF sono riportati in Fig.4.2 e Fig.4.1.

L'integratore che verrà adoperato in questo lavoro è l'SSA, ovvero *Shardlow splitting-algorithm* perché presenta una maggiore stabilità su un numero maggiore di time-step che ne giustifica il suo utilizzo regolare in applicazioni multi-core.

Gli schemi di integrazione vengono confrontati in termini di stabilità numerica, accuratezza numerica ed efficienza computazionale. È stato appurato che per l'algoritmo VV-SSA una maggiore stabilità e accuratezza vengono raggiunti per time-steps più grandi, mentre la sua natura ricorsiva comporta un maggior costo computazionale rispetto all'algoritmo VV. I due algoritmi in questione possono essere implementati secondo una parallelizzazione. Si considera un dominio in 2D suddiviso in M sotto-domini, dove M è il numero di processori richiesto e un esempio viene riportato in Fig.4.3.

Ogni processore possiede delle particelle, le cui coordinate giacciono nel sotto-dominio d'interesse, ed è responsabile del calcolo delle forze delle particelle e dell'integrazione dell'equazione del moto delle particelle ad ogni passo temporale. Durante la valutazione delle forze, il processore deve essere consapevole delle interazioni che avvengono con le particelle dei sotto-domini vicini, entro il raggio di cut-off. Le particelle, durante la simulazione, si spostano da un dominio all'altro e i processori aggiornano costantemente la

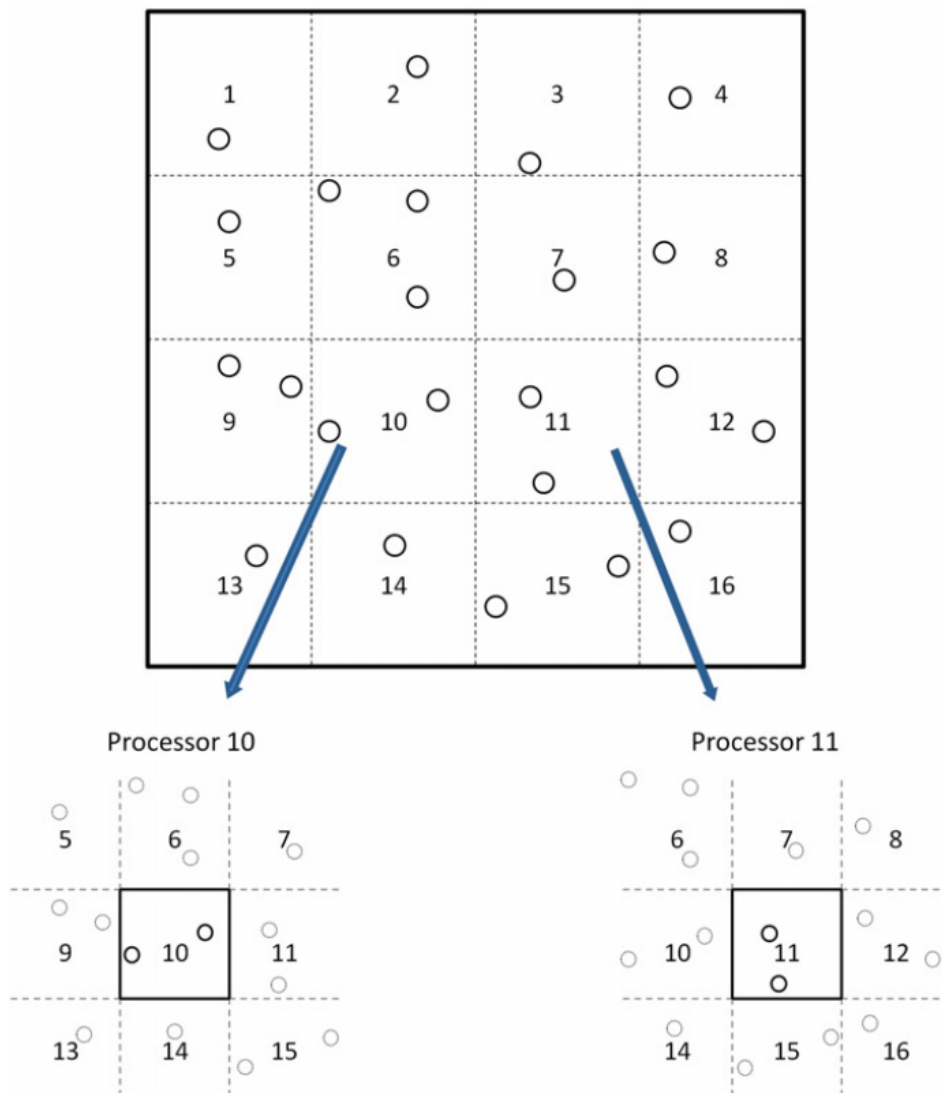


Figura 4.3: Rappresentazione di un dominio spaziale 2D decomposto usando 16 processori, immagine presa da [27]

lista di particelle. Il tutto è ripetuto più volte per accumulare le informazioni sulla dinamica del sistema.

Ciò che accade è che per piccoli time-steps gli integratori VV e VV-SSA danno i medesimi risultati di temperatura, pressione ed energia totale, proprietà che vengono monitorate per valutare la stabilità dei vari integratori. Man mano che il time-step aumenta, la stabilità del VV viene meno mentre il VV-SSA rimane costante fino ad un dato time-step. L'approccio VV-SSA presenta errori principalmente causati dall'interazione delle forze conservative. Infatti, l'algoritmo di Shardlow integra correttamente le equazioni stocastiche per time-step che sono molto più grandi di quelli necessari a risolvere le equazioni deterministiche. Quindi il VV-SSA, a differenza del VV, ha un time-step limitato dall'accuratezza di risoluzione delle equazioni deterministiche. Invece, l'integratore VV presenta instabilità nell'integrare le equazioni stocastiche.

Nonostante il maggiore tempo di calcolo richiesto dallo schema di integrazione VV-SSA, rispetto allo schema VV a parità di passo temporale, la sua precisione consente dimensioni del passo temporale che sono da 10 a 100 volte maggiori. Generalmente si può dire che la prestazione complessiva del VV-SSA è migliore per un numero di particelle per core maggiore. È importante sottolineare che anche per un piccolo numero di particelle per core, il tempo di calcolo rimane comunque contenuto [27].



## Parte II

## Capitolo 5

# Dettagli sulle simulazioni, aspetti computazionali e numerici

Le simulazioni di questo lavoro sono state effettuate con un codice di dinamica molecolare *open source* LAMMPS. Esso è un codice che permette di modellare insiemi di particelle in un liquido, un solido o un gas. È in grado di modellare sistemi atomici, granulari o *coarse-grained* usando potenziali interatomici, con rispettiva valutazione dei campi di forze, e condizioni al contorno. Può trattare sistemi 2D o 3D e può gestire fino a milioni o addirittura miliardi di particelle. LAMMPS integra le equazioni del moto per un insieme di particelle interagenti. I modelli di interazione che include sono a corto raggio o a lungo raggio. Usa una lista di particelle per tener traccia di quelle vicine. Sulle macchine parallele, LAMMPS utilizza tecniche di decomposizione spaziale per partizionare il dominio di simulazione in piccoli sotto-domini di uguale costo computazionale, uno dei quali è assegnato a ciascun processore. I processori comunicano e memorizzano informazioni sugli atomi *fantasma* per gli atomi che confinano con il loro sotto-dominio [29]. Le simulazioni sono state condotte per un fluido semplice come l'acqua che permette uno studio propedeutico per valutare correttamente le proprietà di fluidi più complessi. Il fluido DPD semplice è caratterizzato da una serie di *beads* che inglobano un certo numero di molecole d'acqua indicato mediante il parametro di *coarse-graining*  $N_m$  [32]. Come riportato nel capitolo 2, è utilizzato per valutare il parametro repulsivo della forza conservativa.

Nella restante parte di questo capitolo verranno viste le impostazioni di una simulazione DPD mediante LAMMPS, vedendo quale è il significato dei comandi di un tipico file di configurazione di una simulazione.

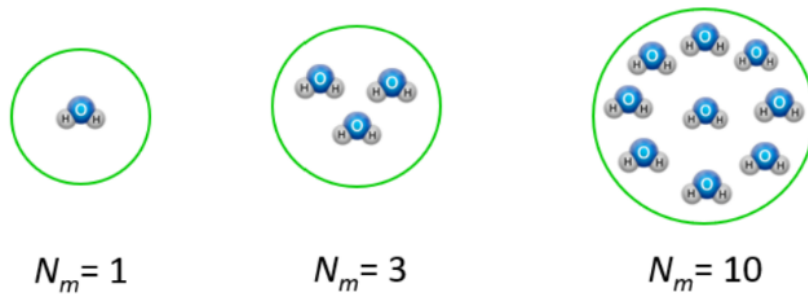


Figura 5.1: *Beads* rappresentativi della componente acquosa per diversi numeri di *coarse-graining*, immagine presa da [32]

## 5.1 Inizializzazione dei parametri

Nella fase di inizializzazione si definiscono i parametri che sono costanti durante tutta la simulazione e viene stabilita l'unità di misura utilizzata.

Codice 5.1: Inizializzazione

---

```

1 units      lj
2 variable  ndim      equal 3
3 dimension ${ndim}
4 variable  dt         equal 0.01
5 timestep  ${dt}$
6 newton    on

```

---

Il comando *units lj* impone che tutte le quantità specificate nel file di input siano adimensionali. Ovvero LAMMPS impone che le quantità fondamentali di massa, distanza, energia e la costante di Boltzmann  $k_B$  siano uguali a 1. *dimension* è utilizzato per impostare la dimensionalità del sistema, in questo caso si effettuano simulazioni 3D, di conseguenza la variabile *ndim* è posta pari a 3. L'espressione *newton on* permette di attivare la terza legge di Newton per le interazioni di coppia. Permette anche di risparmiare sul costo computazionale. L'impostazione su *on* consente la comunicazione tra i processori che contengono due particelle interagenti.

L'espressione *time-step* permette di stabilire la dimensione temporale della simulazione di dinamica molecolare. La scelta del time-step opportuno è un passo fondamentale della simulazione perché, come detto in [20], esso influenza la temperatura, la funzione di distribuzione radiale, il coefficiente di diffusione.

Le altre variabili definite sono:

Codice 5.2: Inizializzazione

---

```

1 variable  rho      equal 3
2 variable  kb       equal 1
3 variable  T        equal 1/${kb}
4 variable  rc       equal 1
5 variable  rcD      equal 1.2

```

---

---

```

6 variable s equal 0.5
7 variable a equal 78.33
8 variable sigma equal 3.46
9 variable xsize equal 15
10 variable ysize equal 15
11 variable zsize equal 15
12 variable nBeads equal ({xsize}*{ysize}*{zsize})*{rho}

```

---

La scelta della densità del sistema è arbitraria, purché sia sufficientemente elevato ( $\rho > 2$ ). Il numero di interazioni, però, per ogni particella presente nel sistema aumenta linearmente con la densità, il tempo di CPU richiesto per time-step e per unità di volume cresce con il quadrato della densità. Dunque, sulla base di esigenze a carattere computazionale, la scelta ottimale per il valore di densità ricade sul valore minimo per il quale la relazione di scaling è ancora valida, cioè per  $\rho = 3$ . Inoltre, come fatto da Groot e Warren in [8], l'energia del sistema  $k_B T$  è uguale a 1. Le particelle vengono considerate come entità con massa unitaria e  $r_c$ , che definisce la sfera di azione della forza conservativa, è posto uguale a 1. Inoltre, vengono definite le variabili che permettono la valutazione delle forze conservative, dissipative e stocastiche come  $r_c^D$ ,  $a$ ,  $\sigma$  e  $s$ . In questo lavoro sono stati utilizzati tanti valori differenti di questi parametri per studiare al meglio l'effetto combinato che essi hanno sul comportamento reologico del fluido.

## 5.2 Creazione della box di simulazione e sua configurazione

Codice 5.3: Creazione della box di simulazione e sua configurazione

---

```

1 lattice none 1
2 region box block 0 {xsize} 0 {ysize} 0 {zsize}
3 create_box 1 box
4 boundary p p p
5 create_atoms 1 random {nBeads} 126775 box
6 atom_style atomic
7 comm_modify vel yes
8 pair_style dpdext/fdt {T} {rc} 123455
9 mass 1 1.0
10 pair_coeff 1 1 {a} {sigma} {sigma} {s} {s} {rcD}
11 velocity all create {T} 4928 mom yes dist gaussian

```

---

La creazione della box, ovvero del dominio computazionale, è uno step fondamentale per una corretta simulazione del sistema. Con il comando *lattice*, in LAMMPS, si crea un reticolo come un insieme di punti nello spazio con un numero base di particelle poste in una cella unitaria, che si ripete infinitamente in tutte le dimensioni. L'impostazione *none 1.0*, significa che la spaziatura del reticolo è la stessa di un'unità DPD di distanza. Il comando *region* definisce la regione di spazio d'interesse. In particolare la dimensione del reticolo lungo  $x$ ,  $y$  e  $z$  vengono definite fornendo la coordinata inferiore e quella superiore e sono rispettivamente  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$  e

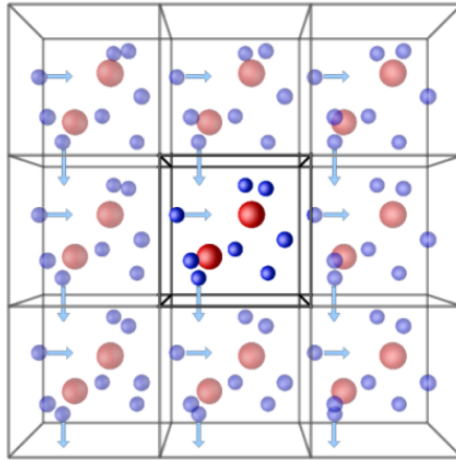


Figura 5.2: Rappresentazione delle condizioni al contorno periodiche, immagine presa da [30]

$(x, y, z) = (\{xsize\}, \{ysize\}, \{zsize\})$ . L'espressione *create\_box* permette di creare la box di simulazione sfruttando la geometria appena definita. Per imporre le condizioni al contorno del sistema si utilizza *boundary*. In questo caso sono state adoperate condizioni periodiche *p*, generalmente scelte per rappresentare un sistema molto grande definendo una singola cella. Quando le molecole escono dalla cella unitaria da un lato, verranno reinserite dall'altro lato come riportato in Fig.5.2.

Per introdurre un certo numero di particelle, in maniera casuale, al sistema di coordinate già specificato si utilizza il comando *create\_atoms*. Il numero di particelle introdotte è rappresentato con  $\{nBeads\}$ . Si adopera *atom\_style* per definire lo stile di interazione tra le particelle. A livello di processori agisce *comm\_modify* che stabilisce i parametri che influenzano la comunicazione tra processori per quanto riguarda le interazioni atomiche. La parola chiave *vel* consente di trasferire le informazioni relative alle velocità, che risultano fondamentali per il calcolo della forza dissipativa come si vede in Eq.(2.6), con gli atomi *fantasma* e vengono memorizzate. Per stabilire le formule da utilizzare per valutare le interazioni di coppia tra le particelle si usa *pair\_style*. In LAMMPS, i potenziali di coppia sono definiti tra coppie di atomi che si trovano entro una distanza pari al raggio di cut-off e l'insieme delle interazioni cambia nel tempo. Lo stile *dpdext/fdt* implementa il modello esteso espresso in Sez.2.4 che include la componente di taglio della forza dissipativa e di quella stocastica. Questo comando necessita che vengano specificati una serie di coefficienti mediante l'utilizzo di *pair\_coeff*. I primi due coefficienti indicano le tipologie di *beads* che interagiscono, in questo caso sono solo molecole d'acqua e quindi si utilizza 1 per ambo le *beads*. Dopodichè si introducono i parametri

- $a$ , collegato come già detto al parametro di *coarse-graining* e al contributo conservativo;
- $\sigma$  che per il teorema di fluttuazione-dissipazione è stato definito come  $\sqrt{2\gamma k_B T}$  e secondo l'approccio modificato presenta una componente perpendicolare e una parallela che però vengono poste uguali tra loro:  $\sigma = \sigma_{//} = \sigma_{\perp}$ ;
- $s$  è l'esponente della funzione peso della forza stocastica che però è legato a quella dissipativa, come riportato in Eq.(2.9). Anche in questo caso si pone  $s = s_{//} = s_{\perp}$ ;
- $r_c^D$  raggio di cut-off dissipativo che, grazie alla modifica del modello DPD, viene separato dal raggio di cut-off conservativo che a sua volta viene definito singolarmente. Ciò consente di variare le due quantità autonomamente. Agendo solo su  $r_c^D$  si manipolano le proprietà di trasporto del fluido DPD, senza alterare lo stato fisico del sistema che dipende da  $r_c$ .

Inoltre, per impostare o cambiare le velocità di gruppi di atomi si usa *velocity*. Il comando crea un insieme di valori casuali di velocità sfruttando un parametro *seed* ad una specificata temperatura. La parola chiave *dist gaussian* porta l'insieme delle velocità impostate ad essere una distribuzione gaussiana con valor medio nullo ed un valore di deviazione che consente di ottenere la temperatura fissata.

### 5.3 Running della simulazione

Una volta scelti i parametri DPD e inizializzate le velocità delle *beads* è necessario iniziare il processo di integrazione temporale delle equazioni del moto per le beads. L'integrazione temporale viene effettuata in tre fasi distinte:

Codice 5.4: Running della simulazione

---

```

1 variable    neql      equal 200000
2 variable    nrun      equal 5000000
3 variable    nrunmsd   equal 50000
4
5 fix 1 all shardlow
6 fix 2 all nve
7 thermo ${Nfreq}
8 run ${neql}

```

---

La prima serve per equilibrare il sistema ed utilizza *neql* time-steps. La seconda permette l'effettiva simulazione eseguendo gli *nrun* time-steps necessari nel fine del calcolo della viscosità. Infine, la terza consente la valutazione del coefficiente di diffusione e procede per *nrunmsd* interazioni temporali. In tutti i casi il comando di avvio della compilazione è *run*. L'espressione

*fix*, invece, permette di effettuare delle operazioni durante la simulazione. Con *nve* si effettua un'integrazione a  $N$ , numero di particelle,  $V$  volume ed  $E$  energia costanti nell'aggiornamento di posizioni e velocità degli atomi ad ogni time-step. Per l'integrazione delle equazioni del moto per la DPD si utilizza *shardlow*, ovvero lo schema d'integrazione SSA (Shardlow splitting algorithm) presentato in Sez.4.2 che separa l'integrazione delle equazioni deterministiche da quelle stocastiche. Le equazioni stocastiche sono integrate prima di quelle deterministiche e per opera dell'integratore Shardlow, mentre quelle relative alle forze conservative vengono trattate da un integratore deterministico *nve*.

Per poter stampare i risultati termodinamici valutati, come temperatura, pressione ed energia si utilizza il comando *thermo*.

## 5.4 Post-processing con l'equazione di Green-Kubo

Una volta raggiunta la condizione di equilibrio si passa alla valutazione della viscosità attraverso l'implementazione della formula di Green-Kubo [31].

Codice 5.5: Post-processing con l'equazione di Green-Kubo

---

```

1 variable   Nev  equal 1          # correlation length
2 variable   Nrep equal 8000      # sample interval
3 variable   Nfreq equal 8000    # dump interval
4
5 reset_time-step 0
6 variable   pxy equal pxy
7 variable   pxz equal pxz
8 variable   pyz equal pyz
9 variable   V   equal vol
10 variable  K   equal 1/($kb*$T)*$V*$Nev*$dt
11
12 fix                SS all ave/correlate $Nev $Nrep $Nfreq &
13                   v-pxy v-pxz v-pyz type auto file time_cor.txt.$s ave running
14
15 variable v11 equal trap(f_SS[3])*$K
16 variable v22 equal trap(f_SS[4])*$K
17 variable v33 equal trap(f_SS[5])*$K
18
19
20 thermo_style custom step temp press v_v11 v_v22 v_v33
21 thermo $Nfreq
22 run $nrun
23
24 write_restart dpd_fluid.restart1
25
26 variable v equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0
27 print      "viscosity:_$v_(DPD_units)"

```

---

Il comando *ave/correlate* utilizza uno o più valori scalari come input ogni pochi passaggi temporali, calcola le correlazioni temporali tra di essi a intervalli di tempo variabili e calcola la media dei dati di correlazione su scale temporali più lunghe. Le variabili da definire per la corretta valutazione della funzione di autocorrelazione sono *Nev*, *Nrep* e *Nfreq*. Il parametro

$Nev$  indica ogni quanti time-steps vengono utilizzati i valori di input. Ogni  $Nfreq$  time-steps si valuta la media temporale, mentre con  $Nrep$  si indica il numero di finestre temporali da accumulare durante l'avanzamento della simulazione. Insieme questi valori permettono di specificare su quale time-step i valori di input verranno utilizzati per valutare i dati della funzione di correlazione.

Le variabili  $pxy$ ,  $pxz$  e  $pyz$  sono invece le componenti del tensore degli sforzi di Irving-Kirkwood, già presentato in Eq.(3.6)-(3.9).

I coefficienti di viscosità relativi alle componenti del tensore sono indicati con  $v_{11}$ ,  $v_{22}$  e  $v_{33}$ . Conoscendo la formula di Green-Kubo, si valuta la viscosità effettuando l'integrale della funzione di autocorrelazione degli stress SACF. Questa viene ricavata da un algoritmo approssimato su cui si basa *ave/correlate* perché la procedura secondo la definizione richiederebbe un costo computazionale troppo elevato. Alla base vige il teorema ergodico, presentato in Sez.1.1, che consente di valutare la media d'insieme come integrale temporale. Ciò implica la necessità di avere un tempo di fine simulazione sufficientemente lungo per garantire l'accuratezza del risultato. Dato un insieme di campioni, il valore di correlazione  $C_{\alpha\beta}$  si valuta come:

$$C_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(t + \delta) \right\rangle \quad (5.1)$$

Questa media è valutata per ogni coppia di valori in input, intervallati da un passo temporale pari a  $\delta$ . Il massimo valore di tale intervallo è pari a  $((Nrep - 1) \times Nev)$ . Da ciò deriva che la quantità di dati di correlazione che si valutano risulta pari a  $Nrep$ :

$$C_{\alpha\beta}(0), C_{\alpha\beta}(Nev), C_{\alpha\beta}(2 \cdot Nev), \dots, C_{\alpha\beta}((Nrep - 1) \cdot Nev) \quad (5.2)$$

Data l'incertezza della procedura è fondamentale scegliere correttamente le variabili che sono state inizialmente definite per poter valutare correttamente la SACF, oltre al time-step e al tipo di integratore.

Dalla valutazione dell'effetto combinato dei parametri di correlazione e del time-step sull'andamento della SACF in [32] è emerso che la scelta del time-step e quella di  $Nrep$  sono legate. Inoltre, il valore di  $Nrep$  deve essere adeguato per permettere che la SACF vada a zero nell'intervallo di tempo in cui si effettua il calcolo della viscosità, perché essa dipende dal tempo in cui le velocità delle *beads* diventano non correlate. Nella valutazione del coefficiente di diffusione, per ridurre il valore ottenuto, si adopera un campionamento frequente quindi si effettua una scelta conservativa ponendo  $Nev$  uguale a 1. Per l'integratore VV l'influenza del time-step sulla SACF porta a fluttuazioni maggiori per valori di passi temporali piccoli mentre viceversa, per alti time-steps, risultano ridotte tali oscillazioni. Tale andamento non è stato osservato per l'integratore SSA. Il valore da scegliere però non può



essere troppo grande, anzi deve essere sufficientemente piccolo da garantire il mantenimento della temperatura di equilibrio. La scelta del  $\Delta t$  è una sorta di compromesso tra la velocità della simulazione e il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

Dalle simulazioni effettuate con il VV è stato osservato che la SACF calcolata presenta fluttuazioni molto rapide anche in lunghi archi temporali e non si stabilizza necessariamente a zero. Questo dimostra l'inefficacia dell'integrazione secondo regola dei trapezi a causa di questo andamento. Per ridurre l'incertezza del risultato si procede con la procedura C indicata in Sez.3.1. Quindi la viscosità risulta dalla media dei valori cumulativi in un dato intervallo di tempo. Si preferisce escludere la parte iniziale dell'andamento in cui la viscosità cresce rapidamente, quindi la si valuta almeno tra  $Nrep/2$  e  $Nrep$ . La stessa procedura è stata adoperata nel caso dell'integratore SSA, anche se la SACF riporta un andamento più regolare e privo di fluttuazioni.

## 5.5 Coefficiente di diffusione

Per calcolare il coefficiente di diffusione si fa riferimento alla formula di Einstein espressa nell'Eq.(2.6), in Sez.2.1.

Codice 5.6: Calcolo del coefficiente di diffusione

---

```

1 compute      msd all msd com yes
2 fix          9 all vector ${Nev} c_msd[4]
3 variable     fitslope equal slope(f_9)/6/dt
4 thermo_style custom step temp press c_msd[4] v_fitslope
5 run          ${nrunmsd}

```

---

Il comando *compute* definisce un calcolo che verrà esteso ad un *bead*. Le quantità che si riescono a valutare con *compute* sono istantanee, ovvero si valutano sfruttando le informazioni relative agli atomi in quel dato istante e nella corrente iterazione, anche se le informazioni possono essere memorizzate per avere conoscenza dello stato del sistema all'iterata precedente. In questo caso si valuta lo spostamento quadratico medio mediante l'utilizzo di *msd* [33]. Si ottiene un vettore di quattro entità in cui, i primi tre elementi del vettore sono gli spostamenti quadratici  $dx, dy, dz$ , sommati e mediati sugli atomi che costituiscono il *bead*. Il quarto elemento, invece, è lo spostamento quadratico totale, come  $dx \cdot dx + dy \cdot dy + dz \cdot dz$ , sommato e mediato su tutti gli atomi. La pendenza dello spostamento quadratico medio nel tempo è proporzionale al coefficiente di diffusione degli atomi del sistema, come visto in Eq.(3.17).

Lo spostamento di un atomo che viene calcolato è rispetto alla sua posizione di riferimento. Questa è normalmente la posizione originale nel momento in cui è stato emesso il comando di calcolo. Se l'opzione *com* è impostata su *yes*, l'effetto di qualsiasi deriva nel centro di massa del *bead* viene

sottratto prima che venga calcolato lo spostamento di ciascun atomo. Il comando *fix vector* permette di utilizzare come input il quarto termine ottenuto da *msd*, che è indicato con *c\_msd[4]* e viene salvato e memorizzato ogni  $\{N_{ev}\}$  time-steps. Dopodiché viene valutato il coefficiente di diffusione, indicato con *fitslope*, sfruttando i valori memorizzati che vengono interpolati mediante regressione lineare e si valuta la pendenza della retta tutto mediante la funzione *slope*. Per trattare l'output si utilizza *thermo\_style* che consente di scegliere cosa stampare tra le proprietà calcolate per ogni step termodinamico.

## 5.6 Calcolo della funzione di distribuzione radiale RDF

Codice 5.7: Calcolo della funzione di distribuzione radiale RDF

---

```

1 comm_modify cutoff 2
2 compute myRDF all rdf 50 1 1 cutoff 1.2
3 fix 5 all ave/time 100 1 100 c_myRDF[*]
4 file tmp.rdf.${rcD} mode vector ave running

```

---

Con la parola chiave *cutoff* aggiunta al comando *comm\_modify* si riesce ad estendere la distanza di cutoff *fantasma*, che è la distanza dai bordi del sotto-dominio del processore in cui gli atomi *fantasma* vengono acquisiti da altri processori. La distanza considerata generalmente di default risulta essere il raggio di cutoff della coppia di forze, più una distanza extra detta di *skin*. In base alla distanza inserita, se questa risulta essere maggiore del valore standard, allora verranno aggiunti atomi *fantasma*, necessari per valutare la RDF a distanze fra atomi maggiori del valore di default, che è pari all'unità. Per valutare la funzione di distribuzione radiale RDF si utilizza il comando *compute rdf*. La costruzione risulta semplice. Si sceglie un *bead* di riferimento attorno al quale si rappresentano una serie di gusci sferici che vengono chiamati *bins*. In questo caso sono 50 e la RDF viene valutata fino ad una distanza di cutoff di 1.2 unità DPD. Poiché nel sistema sono presenti solo molecole di fluido semplice DPD che interagiscono, come l'acqua, nella linea di comando si specifica 1 1. Le particelle in ogni *bin* vengono contate e memorizzate e alla fine della simulazione si valuta una media per ogni guscio. Il valor medio numerico è poi diviso per il volume di ogni *bin* e per la densità numerica del sistema  $\rho$  secondo la formula:

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (5.3)$$

Una rappresentazione grafica esemplificativa è in Fig.5.3.

L'output del comando *compute* è un vettore globale con un numero di righe pari al numero di *bins* ed un numero di colonne pari a  $1 + 2 \cdot N_{pairs}$

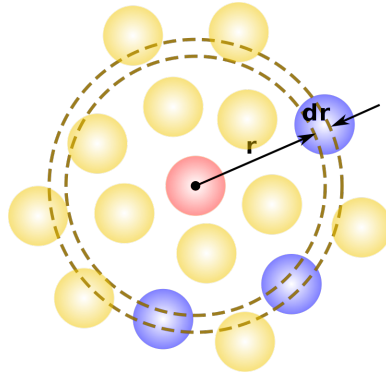


Figura 5.3: Rappresentazione esemplificativa della RDF

dove  $N_{pairs}$  è il numero di coppie interagenti specificate. La prima colonna conterrà le coordinate del centro del *bin*, mentre le colonne a seguire contengono  $g(r)$  e le coordinate delle interazioni tra *beads* di tipo 1.

Il comando `fix ave$time` consente la media temporale dei valori calcolati ogni 100 time-step, come indicato nel codice. Il risultato è riportato in un file dal nome `tmp.rdf_{$rcD}`. La parola chiave `mode vector` richiede che i valori di input siano tutti vettori, in questo caso si considera la matrice `c_myRDF` con tutte le sue righe e colonne. I valori ottenuti a time-steps multipli di  $N_{freq}$  sono sommati cumulativamente e mediati prima di essere restituiti come output. Quindi l'output ottenuto è il risultato della media tra il valore prodotto e tutti i risultati precedenti. Questo è implementato secondo il comando `ave running`.

## 5.7 Dettaglio delle simulazioni effettuate

Volendo simulare fluidi con numero di Schmidt variabile e con proprietà reologiche differenti, si è scelto di eseguire numero simulazioni DPD in cui si fanno variare i parametri  $N_m$ ,  $\gamma$  e  $r_C^D$ .

In particolare, il parametro di *coarse-graining*  $N_m$  assume valori pari a 3, 6 e 10. Il valore di  $\gamma$  è stato posto in un primo momento pari a 6, poi 28 ed infine 40. Inoltre, il raggio di cut-off  $r_C^D$  è stato variato tra i seguenti valori: 1.2, 1.6 e 2.

L'unico parametro mantenuto costante è il valore di  $s$ , il quale è stato posto pari a 0.7. Nelle simulazione di confronto tra i due integratori temporali, come viene riportato nel capitolo successivo, il valore di  $s$  è, però, uguale a 0.5.

Quanto detto è riportato in Tab.5.1, dove l'intersezione dei tre parametri  $N_m$ ,  $r_C^D$  e  $\gamma$ , determina il set-up di ciascuna simulazione. Per le varie combinazioni così ottenute, i passi temporali scelti, per poter ricercare il time-step ottimale, sono stati: 0.05, 0.03, 0.01, 0.005, 0.003, 0.001, 0.0008. Altri pa-

Tabella 5.1: Set di parametri DPD con  $s = 0.7$ 

		$N_m$				
		3	6	10		
$r_c^D$	1.2				6	$\gamma$
	1.6					
	2.0					
	1.2				28	
	1.6					
	2.0					
	1.2				40	
	1.6					
	2.0					

parametri che sono stati variati sono  $Nrep$  e  $Nfreq$  per poter permettere, in base al time-step scelto, di simulare sempre 80 unità di tempo DPD.

# Capitolo 6

## Risultati

### 6.1 Confronto tra Velocity-Verlet e Shardlow splitting algorithm

Per valutare correttamente i coefficienti di trasporto, come la viscosità, è fondamentale utilizzare un algoritmo d'integrazione appropriato. Come visto in Sez.3.1 la viscosità si può valutare sfruttando l'integrazione cumulativa della viscosità nel tempo. In questo lavoro sono stati fatti dei confronti tra l'algoritmo di integrazione VV e il SSA.

Confrontando come set di parametri  $N_m = 3$ ,  $s = 0.7$ ,  $\gamma = 6$  e  $r_C^D = 1.2$ , si ricerca il valore ottimale del time-step per la valutazione della viscosità e si sceglie  $\Delta t = 0.01$  nel caso dello *Shardlow splitting algorithm*. Il risultato è raccolto nelle tabelle successive dove verrà trattato tale argomento in maniera più approfondita. Con il *velocity-Verlet algorithm* si arriva anche a scegliere un time-step di 0.01 ma i valori di viscosità che si ottengono nei due casi risultano essere differenti. Con il SSA ottengo una viscosità  $\eta = 2.6894$ , mentre con VV si ha  $\eta = 7.8712$ . Per cercare la causa della differenza si osservano le rispettive SACF in Fig.6.1.

Si osserva che l'andamento della funzione di autocorrelazione degli stress ottenuta mediante il VV risente maggiormente dei contributi dissipativi-stocastici, tipici della DPD, di conseguenza ha un andamento maggiormente oscillante che porta ad una maggiore incertezza sul risultato finale della viscosità. Inoltre, il primo punto della curva ha un valore più alto rispetto alla SACF ottenuta con SSA e potrebbe sembrare questa la principale causa che porta ad un valore di viscosità maggiore, poiché la viscosità è proporzionale all'integrale della SACF, come si può vedere in Eq.(3.5). Il valore iniziale differente conferma il risultato riportato in Fig.4.2 in Sez.4.3.

Passando ad un altro set in cui  $N_m = 10$ ,  $s = 0.5$ ,  $\gamma = 28$  e  $r_C^D = 1.2$  si riescono a fare altre considerazioni. Monitorando l'andamento della SACF, a conferma di quanto detto in precedenza, si osserva un andamento più oscillante con il VV. In Fig.6.2 si può vedere come, con il VV, le SACF

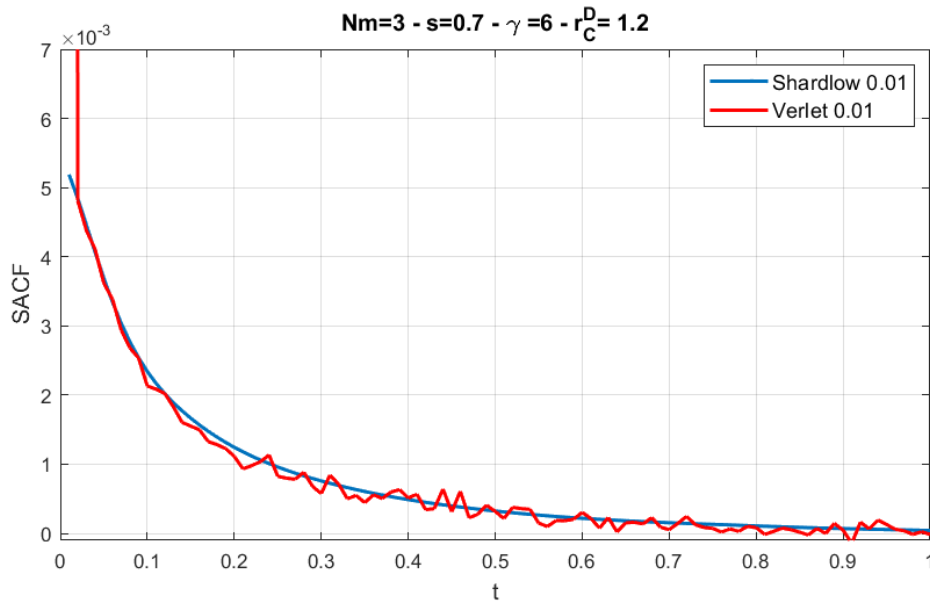


Figura 6.1: Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante due integratori differenti

ricavate usando diversi time-steps siano molto rumorose, con l'ampiezza del rumore che aumenta al diminuire del time-step. Questo non si osserva con SSA come riportato in Fig.6.3, anzi si può vedere chiaramente come le curve siano prive di rumore e, al diminuire del time-step, tendono a sovrapporsi ad un'unica curva. Ciò significa che con il SSA è possibile identificare chiaramente un time-step ottimale oltre il quale una diminuzione ulteriore non cambia il risultato. La ricerca del time-step ottimale al variare dei parametri DPD sarà oggetto del prossimo paragrafo. Perciò l'affidabilità del risultato coinvolgente la viscosità è maggiore rispetto al caso ottenuto con il VV.

Una ulteriore dimostrazione della bontà dell'integratore SSA risiede nella costanza del punto iniziale della SACF al variare del time-step e il suo tipo di andamento che rimane pressoché il medesimo al variare di  $\Delta t$ . Poiché l'indipendenza dell'integratore dal time-step è un modo per constatare l'accuratezza dei risultati a cui si giunge utilizzando l'integratore stesso, come è stato detto in [20], è facile vedere come in Fig.6.2 si hanno grosse differenze tra le varie curve parametriche, mentre in Fig.6.3 si hanno andamenti prossimi tra loro.

Con queste motivazioni, si è deciso di utilizzare solamente l'algoritmo SSA in tutte le successive simulazioni, i cui risultati, verranno riportati nei prossimi paragrafi.

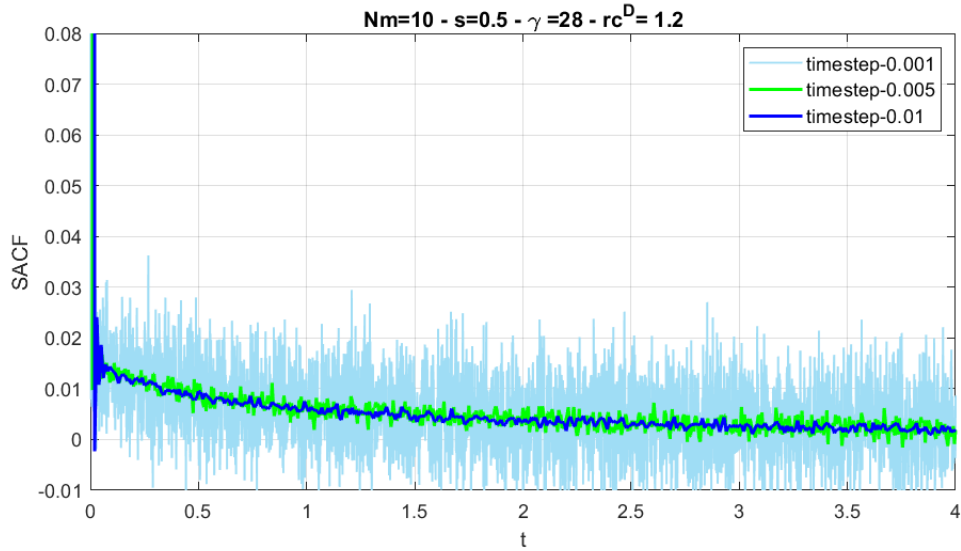


Figura 6.2: Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante *velocity-Verlet algorithm*

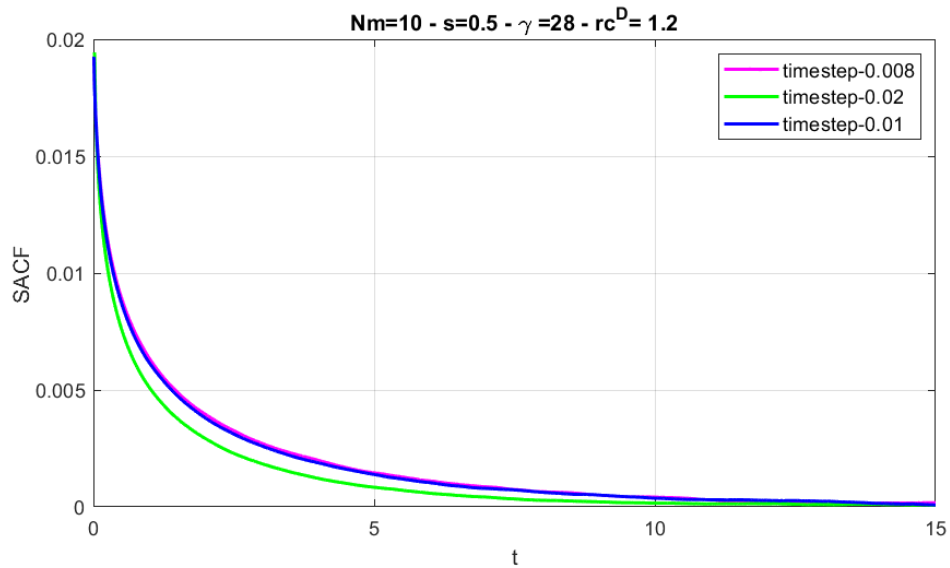


Figura 6.3: Andamento delle SACF nel tempo calcolato mediante *Shardlow splitting algorithm*

## 6.2 Ricerca del time-step ottimale

Una volta scelto l'integratore, il secondo obiettivo di questo lavoro è stato individuare il valore di time-step che consentisse di ottenere il valore corretto di viscosità.

Per la ricerca del time-step ottimale sono stati seguiti i seguenti passaggi:

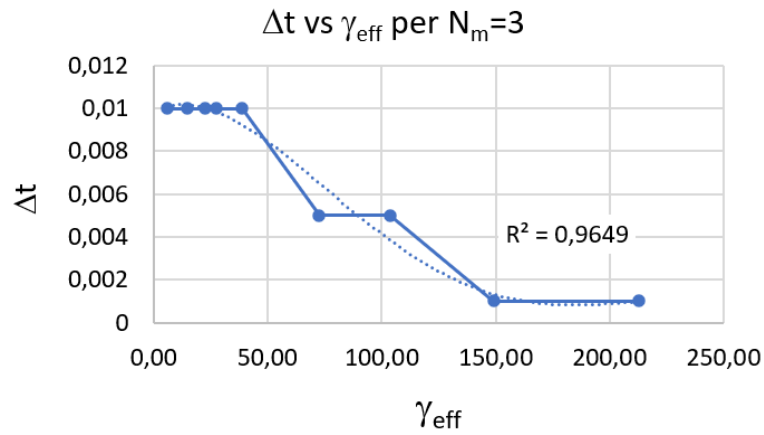
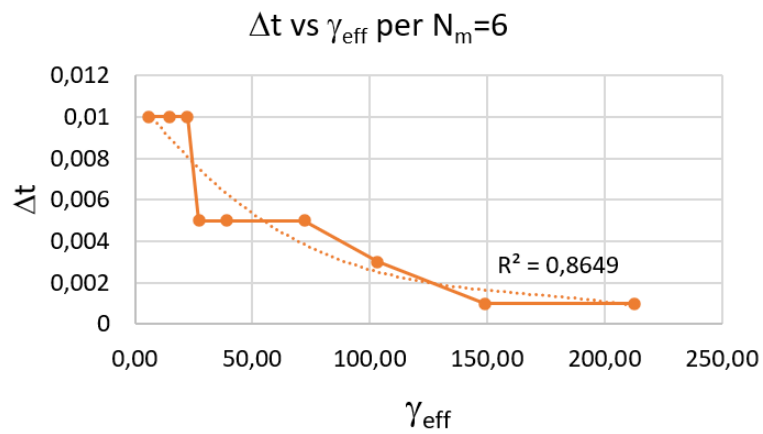
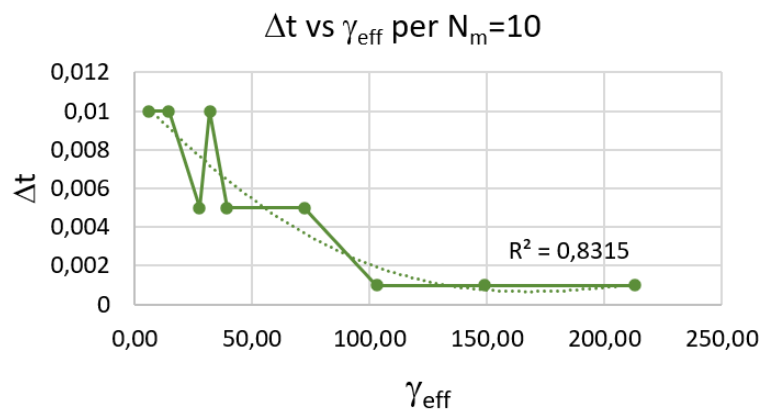
- scelta del set di parametri da analizzare:  $N_m$ ,  $s$ ,  $\gamma$  e  $r_C^D$ ;
- scelta del time-step. Generalmente si è partiti da un valore elevato come  $\Delta t = 0.05$ ;
- valutazione della viscosità cumulativa per il primo time-step scelto, secondo la procedura C precedentemente presentata;
- scelta del secondo time-step più basso, come  $\Delta t = 0.03$ ;
- calcolo della viscosità e confronto con quella precedente. Se le due viscosità coincidono allora si sceglie il time-step più elevato tra i due e si è giunti al valore ottimale. Altrimenti si continua scegliendo un time-step inferiore, come  $\Delta t = 0.01$  e valutandone la viscosità;
- ad ogni quantificazione della viscosità si deve monitorare il valore di temperatura media e deviazione standard relativa al valore  $T_m = 1$  per assodare che siano valori ammissibili.

Quindi, il procedimento è iterativo fino al raggiungimento di un valore di viscosità cumulativa indipendente dal time-step. I valori di intervalli temporali che sono stati utilizzati sono: 0.05, 0.03, 0.01, 0.005, 0.003, 0.001 e 0.0008. Nella Fig.6.7, come esempio, è riportato uno dei set analizzati per meglio capire la procedura e gli andamenti ricavati.

Il parametro  $\gamma_{eff}$  che è stato già presentato in Sez.2.5 in Eq.(2.31), permette di includere in un solo parametro gli effetti di  $N_m$ ,  $r_C^D$ ,  $s$  e  $\gamma$ . Il contributo conservativo è racchiuso nella funzione di distribuzione radiale che è influenzata da  $N_m$ , invece, il contributo dissipativo-stocastico è rappresentato dai restanti parametri. Quel che si è voluto fare in questo lavoro è cercare l'esistenza di una tendenza o relazione tra il  $\gamma_{eff}$  e il  $\Delta t$  ottimale ricavato. La ricerca è stata fatta mantenendo costante il valore di  $s$ , il quale è stato considerato solo pari a 0.7. Dai vari dati raccolti non è stata osservata alcuna tendenza complessiva del coefficiente di attrito effettivo, a parametro di coarse-graining variabile, ma per  $N_m$  costante è stato appurato che per valori di  $\gamma_{eff}$  crescenti, è necessario un time-step inferiore come si evince nelle Fig.6.4-6.6.

Ciò che si è osservato è che per valori di time-steps decrescenti, inizialmente l'andamento della viscosità cumulativa è crescente, ovvero i valori sono sempre più elevati finché per un valore ottimale di time-step essa raggiunge un valore pressoché costante. In alcuni casi, soprattutto per valori



Figura 6.4: Andamento del time-step al variare di  $\gamma_{eff}$  per  $N_m = 3$ Figura 6.5: Andamento del time-step al variare di  $\gamma_{eff}$  per  $N_m = 6$ Figura 6.6: Andamento del time-step al variare di  $\gamma_{eff}$  per  $N_m = 10$

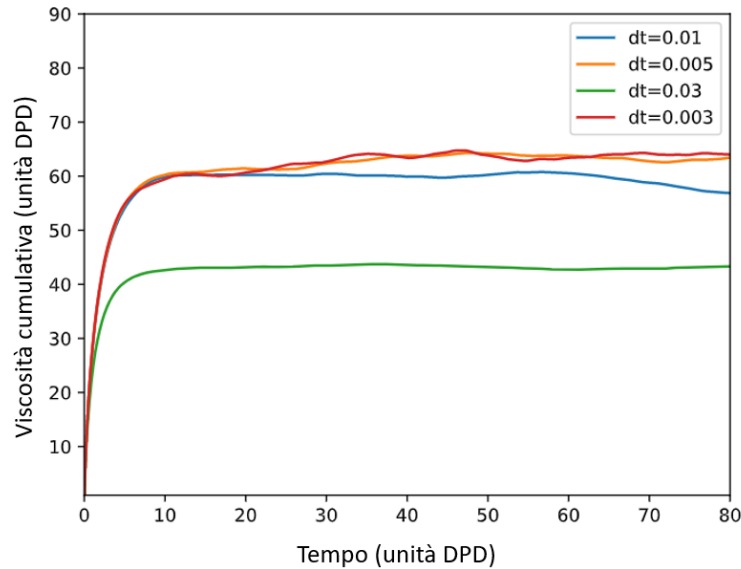


Figura 6.7: Viscosità cumulativa per il set di valori:  $N_m = 10$ ,  $s = 0.7$ ,  $\gamma = 28$  e  $r_C^D = 1.2$ , con time-step pari a 0.03, 0.01, 0.005 e 0.003

di  $\gamma_{eff}$  elevati, la viscosità prende a decrescere e ciò non ha senso fisico. Di conseguenza si sceglie il time-step immediatamente precedente.

L'insieme dei valori ottenuti per i differenti set di parametri è riportato in Tab.6.1-6.3.

La scelta del time-step ottimale è stata fatta anche in base al valore di temperatura media che non si deve discostare troppo dal valore impostato in input pari a 1. È stato accettato un errore inferiore o uguale a  $10^{-3}$ . Inoltre il valore di deviazione standard rispetto alla temperatura media  $T = 1$  è stato limitato ad un 2%.

Un'altra verifica che è stata fatta è basata sull'osservazione dell'andamento della funzione di distribuzione radiale che risulta essere sovrapposta solo per time-steps che vanno da 0.01 a scendere, mentre si osserva qualche discrepanza per valori 0.05 e 0.03. Questo accade perché l'algoritmo d'integrazione SSA trova difficoltà nell'integrare il contributo conservativo, che infatti viene meno per alti time-steps, mentre sembra non essere limitato dall'integrazione delle equazioni stocastiche-dissipative. Questo risulta un comportamento opposto rispetto all'algoritmo VV. Si riporta in Fig.6.8 un esempio a conferma di quanto già è stato detto sulla RDF. In particolare, per un time-step pari a 0.05 o 0.03, le curve tendono ad allontanarsi, mentre la curva in viola per un time-step di 0.003 tende a coprire, le curve che si sono sovrapposte dei time-steps 0.01 e 0.005, rispettivamente di colore blu e verde.

Tabella 6.1: Risultati complessivi per arrivare alla scelta del  $\Delta t$  ottimale per i set di valori con  $N_m = 3$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD.

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$\eta$	$\gamma_{eff}$	$\Delta t$	$T_m$	$T(std)$
3	0,7	6	1,2	2,42032	5,842672	0,05	1,01177	1,43080%
3	0,7	6	1,2	2,54892	5,837357	<b>0,01</b>	1,00144	0,81924%
3	0,7	6	1,2	2,69464	5,836966	0,01	1,00038	0,83895%
3	0,7	6	1,2	2,65326	5,836907	0,005	1,00001	0,82066%
3	0,7	6	1,6	4,05866	14,67516	0,05	1,00407	0,91564%
3	0,7	6	1,6	4,80363	14,66113	0,03	1,00019	0,79787%
3	0,7	6	1,6	5,40718	14,65470	<b>0,01</b>	0,99943	0,81493%
3	0,7	6	1,6	5,60724	14,65439	0,005	0,99965	0,79726%
3	0,7	6	2	4,63077	22,51690	0,05	1,00337	0,87050%
3	0,7	6	2	6,92651	22,49018	0,03	1,00041	0,82289%
3	0,7	6	2	10,8934	22,47949	<b>0,01</b>	0,99951	0,83180%
3	0,7	6	2	12,0732	22,47967	0,005	0,99946	0,81622%
3	0,7	28	1,2	5,29309	27,25953	0,05	1,00408	0,88702%
3	0,7	28	1,2	7,35885	27,24302	0,03	0,99998	0,85854%
3	0,7	28	1,2	9,37494	27,23758	<b>0,01</b>	0,99987	0,82180%
3	0,7	28	1,2	9,68028	27,23696	0,005	0,99974	0,80502%
3	0,7	40	1,2	5,14324	38,94235	0,05	1,00381	0,94246%
3	0,7	40	1,2	8,92786	38,91874	0,03	1,00051	0,77304%
3	0,7	40	1,2	12,4732	38,91070	<b>0,01</b>	1,00019	0,77600%
3	0,7	40	1,2	12,866	38,91103	0,005	1,00029	0,80982%
3	0,7	28	1,6	4,6043	72,62641	0,05	1,00374	0,89797%
3	0,7	28	1,6	7,61028	72,58145	0,03	1,00054	0,85586%
3	0,7	28	1,6	18,8977	72,56066	0,01	0,99998	0,80314%
3	0,7	28	1,6	25,4824	72,55806	<b>0,005</b>	0,99900	0,81093%
3	0,7	28	1,6	26,3144	72,55710	0,003	0,99969	0,67998%
3	0,7	40	1,6	4,95303	103,7536	0,05	1,00367	0,8874%
3	0,7	40	1,6	7,86949	103,6867	0,03	1,00041	0,7927%
3	0,7	40	1,6	21,6317	103,6600	0,01	0,99965	0,8094%
3	0,7	40	1,6	31,4947	103,6558	<b>0,005</b>	0,99900	0,7622%
3	0,7	40	1,6	33,9539	103,6516	0,003	1,00042	0,8293%
3	0,7	28	2	4,76625	149,0839	0,05	1,00348	0,90271%
3	0,7	28	2	7,66571	149,0670	0,03	1,00018	0,80347%
3	0,7	28	2	23,0814	149,0611	0,01	0,99952	0,76516%
3	0,7	28	2	38,9793	149,0583	0,005	0,99981	0,80314%
3	0,7	28	2	43,7317	149,0605	0,003	0,99855	0,82632%
3	0,7	28	2	57,7131	149,0564	<b>0,001</b>	0,99772	0,44132%
3	0,7	28	2	54,4343	149,0503	0,0008	0,99897	0,37918%
3	0,7	40	2	4,76474	212,9772	0,05	1,00359	0,8801%
3	0,7	40	2	8,33365	212,9542	0,03	1,00026	0,8237%
3	0,7	40	2	21,9881	212,9443	0,01	0,99957	0,7758%
3	0,7	40	2	42,0225	212,9430	0,005	0,99970	0,7729%
3	0,7	40	2	56,1714	212,9413	0,003	1,00026	0,7782%
3	0,7	40	2	80,5400	212,9352	<b>0,001</b>	1,00183	0,6070%
3	0,7	40	2	67,5973	212,9345	0,0008	1,00050	0,1512%

Tabella 6.2: Risultati complessivi per arrivare alla scelta del  $\Delta t$  ottimale per i set di valori con  $N_m = 6$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD.

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$\eta$	$\gamma_{eff}$	$\Delta t$	$T_m$	$T(std)$
6	0,7	6	1,2	6,42574	5,860732	0,05	1,05371	5,44734%
6	0,7	6	1,2	6,54277	5,856491	<b>0,01</b>	1,00218	0,83164%
6	0,7	6	1,2	6,73729	5,856584	0,01	0,99990	0,79650%
6	0,7	6	1,2	6,70298	5,856696	0,005	1,00045	0,84344%
6	0,7	6	1,6	10,3055	14,53067	0,05	1,03086	3,19444%
6	0,7	6	1,6	13,2161	14,53151	0,03	1,00123	0,80052%
6	0,7	6	1,6	15,1387	14,54036	<b>0,01</b>	1,00076	0,83986%
6	0,7	6	1,6	16,6273	14,53043	0,005	0,99935	0,82542%
6	0,7	6	2	12,7156	22,30958	0,05	1,02896	3,01893%
6	0,7	6	2	20,2861	22,25746	0,03	1,00141	0,80801%
6	0,7	6	2	29,4922	22,24132	<b>0,01</b>	0,99958	0,84774%
6	0,7	6	2	33,1409	22,24043	0,005	0,99930	0,88256%
6	0,7	28	1,2	12,2977	27,34916	0,05	1,02897	3,02040%
6	0,7	28	1,2	18,3333	27,32903	0,03	1,00117	0,83173%
6	0,7	28	1,2	24,0409	27,32904	0,01	0,99930	0,81784%
6	0,7	28	1,2	30,2797	27,32889	<b>0,005</b>	0,99963	0,76538%
6	0,7	28	1,2	34,4265	27,32926	0,003	1,00015	0,74178%
6	0,7	40	1,2	13,2489	39,07080	0,05	1,02890	3,00830%
6	0,7	40	1,2	20,0102	39,04129	0,03	1,00113	0,83422%
6	0,7	40	1,2	32,1278	39,04111	0,01	1,00025	0,80809%
6	0,7	40	1,2	34,8054	39,04174	<b>0,005</b>	1,00044	0,83307%
6	0,7	40	1,2	34,4265	39,04180	0,003	1,00015	0,74178%
6	0,7	28	1,6	12,3749	72,36241	0,05	1,02798	2,93198%
6	0,7	28	1,6	20,5381	72,28051	0,03	1,00059	0,85066%
6	0,7	28	1,6	49,7422	72,25576	0,01	1,00049	0,82910%
6	0,7	28	1,6	61,7121	72,25371	<b>0,005</b>	1,00016	0,82057%
6	0,7	28	1,6	61,3123	72,25303	0,003	1,00047	0,78326%
6	0,7	40	1,6	12,7853	103,3747	0,05	1,02836	2,9517%
6	0,7	40	1,6	21,4922	103,2566	0,03	1,00071	0,7880%
6	0,7	40	1,6	55,8524	103,2226	0,01	1,00051	0,8338%
6	0,7	40	1,6	80,9415	103,2199	0,005	1,00041	0,8041%
6	0,7	40	1,6	91,5094	103,2215	<b>0,003</b>	0,99868	0,7995%
6	0,7	40	1,6	93,9325	103,2215	0,001	0,99984	0,5642%
6	0,7	28	2	12,0716	149,0268	0,05	1,02921	3,03817%
6	0,7	28	2	21,0736	149,0042	0,03	1,00085	0,78914%
6	0,7	28	2	63,6734	148,9991	0,01	1,00002	0,79367%
6	0,7	28	2	112,863	148,9988	0,005	1,00028	0,83455%
6	0,7	28	2	131,151	149,0001	0,003	1,00163	0,81836%
6	0,7	28	2	174,928	148,9982	<b>0,001</b>	0,99846	0,36097%
6	0,7	28	2	146,258	148,9941	0,0008	1,00266	0,35503%
6	0,7	40	2	13,1859	212,8967	0,05	1,02883	2,9986%
6	0,7	40	2	21,9669	212,8640	0,03	1,00060	0,8170%
6	0,7	40	2	65,3666	212,8572	0,01	0,99934	0,7820%
6	0,7	40	2	117,711	212,8549	0,005	1,00039	0,8212%
6	0,7	40	2	156,852	212,8534	0,003	0,99760	0,7602%
6	0,7	40	2	192,338	212,8591	<b>0,001</b>	0,99795	0,4718%
6	0,7	40	2	172,496	212,8489	0,0008	0,99720	0,8904%

Tabella 6.3: Risultati complessivi per arrivare alla scelta del  $\Delta t$  ottimale per i set di valori con  $N_m = 10$ . Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD.

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$\eta$	$\gamma_{eff}$	$\Delta t$	$T_m$	$T(std)$
10	0,7	6	1,2	14,9446	5,880486	0,04	1,051464	5,2255%
10	0,7	6	1,2	15,2854	5,880261	0,03	1,005494	0,9540%
10	0,7	6	1,2	17,3501	5,880848	<b>0,01</b>	0,999875	0,8375%
10	0,7	6	1,2	17,1581	5,881103	0,005	0,999895	0,7990%
10	0,7	6	1,6	36,8013	14,61856	0,05	1,822287	82,3107%
10	0,7	6	1,6	32,5068	14,45506	0,03	1,003452	0,8946%
10	0,7	6	1,6	38,3828	14,44292	<b>0,01</b>	0,999626	0,8439%
10	0,7	6	1,6	40,8876	14,44215	0,005	0,999328	0,8190%
10	0,7	28	1,2	43,3237	27,43968	0,03	1,002624	0,8779%
10	0,7	28	1,2	59,5023	27,44465	0,01	1,000122	0,7768%
10	0,7	28	1,2	63,5433	27,44484	<b>0,005</b>	1,000105	0,7544%
10	0,7	28	1,2	63,8264	27,44469	0,003	1,000778	0,7548%
10	0,7	6	2	44,0724	31,9434	0,05	1,694709	69,5398%
10	0,7	6	2	48,4833	31,92494	0,03	1,003758	0,8988%
10	0,7	6	2	75,4448	31,9242	0,01	0,999703	0,8422%
10	0,7	6	2	75,0894	31,92369	<b>0,005</b>	1,000284	0,7935%
10	0,7	40	1,2	108,467	39,57699	0,05	1,690082	69,1092%
10	0,7	40	1,2	46,6699	39,19762	0,03	1,002877	0,8659%
10	0,7	40	1,2	78,0145	39,20334	0,01	0,999872	0,8071%
10	0,7	40	1,2	83,2536	39,20414	<b>0,005</b>	0,999795	0,8624%
10	0,7	40	1,2	82,2078	39,20482	<b>0,003</b>	0,999872	0,8071%
10	0,7	28	1,6	42,2491	72,50285	0,05	1,027979	68,6253%
10	0,7	28	1,6	54,9393	72,11656	0,03	1,002966	0,8754%
10	0,7	28	1,6	123,546	72,08531	0,01	0,999766	0,8068%
10	0,7	28	1,6	162,524	72,08326	<b>0,005</b>	0,999525	0,7706%
10	0,7	28	1,6	161,987	72,08207	<b>0,003</b>	0,999716	0,8022%
10	0,7	40	1,6	43,1208	103,5743	0,05	1,686119	68,7110%
10	0,7	40	1,6	55,4566	103,0231	0,03	1,003203	0,8983%
10	0,7	40	1,6	146,444	102,9806	0,01	0,999884	0,8165%
10	0,7	40	1,6	204,283	102,9765	0,005	0,999970	0,8655%
10	0,7	40	1,6	258,685	102,9762	0,003	1,000302	0,7692%
10	0,7	40	1,6	263,097	102,9724	<b>0,001</b>	0,997084	0,6448%
10	0,7	40	1,6	242,806	102,9786	0,0008	0,994903	0,6603%
10	0,7	28	2	41,0452	149,0655	0,05	1,687278	68,8230%
10	0,7	28	2	49,9301	148,9833	0,03	1,003016	0,8827%
10	0,7	28	2	174,089	148,9792	0,01	0,999625	0,7984%
10	0,7	28	2	249,576	148,9781	0,005	0,998724	0,8425%
10	0,7	28	2	361,656	148,9805	0,003	0,999019	0,7433%
10	0,7	28	2	400,909	148,9811	<b>0,001</b>	0,999828	0,9064%
10	0,7	28	2	386,465	148,9735	0,0008	1,000334	0,2990%
10	0,7	40	2	44,9234	212,9497	0,05	1,686447	68,7441%
10	0,7	40	2	57,9564	212,834	0,03	1,002525	0,8553%
10	0,7	40	2	170,919	212,8277	0,01	1,000000	0,8040%
10	0,7	40	2	306,114	212,8286	0,005	1,000088	0,7919%
10	0,7	40	2	413,708	212,8276	0,003	0,999281	0,8323%
10	0,7	40	2	490,321	212,8361	<b>0,001</b>	1,000387	0,4699%
10	0,7	40	2	468,52	212,8289	0,0008	1,00723	1,2927%

Tabella 6.4: Risultati definitivi. Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD.

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$\eta$	$\gamma_{eff}$	$\Delta t$
3	0,7	6	1,2	2,69464	5,836966	0,01
3	0,7	6	1,6	5,40718	14,65470	0,01
3	0,7	6	2	10,8934	22,47949	0,01
3	0,7	28	1,2	9,37494	27,23758	0,01
3	0,7	40	1,2	12,4732	38,91070	0,01
3	0,7	28	1,6	25,4824	72,55806	0,005
3	0,7	40	1,6	31,4947	103,6558	0,005
3	0,7	28	2	57,7131	149,0564	0,001
3	0,7	40	2	80,5400	212,9352	0,001
6	0,7	6	1,2	6,73729	5,856584	0,01
6	0,7	6	1,6	15,1387	14,54036	0,01
6	0,7	6	2	29,4922	22,24132	0,01
6	0,7	28	1,2	30,2797	27,32889	0,005
6	0,7	40	1,2	34,8054	39,04174	0,005
6	0,7	28	1,6	61,7121	72,25371	0,005
6	0,7	40	1,6	91,5094	103,2215	0,003
6	0,7	28	2	174,928	148,9982	0,001
6	0,7	40	2	192,338	212,8591	0,001
10	0,7	6	1,2	17,3501	5,880848	0,01
10	0,7	6	1,6	38,3828	14,44292	0,01
10	0,7	28	1,2	63,5433	27,44484	0,005
10	0,7	6	2	75,4448	31,9242	0,01
10	0,7	40	1,2	83,2536	39,20414	0,005
10	0,7	28	1,6	162,524	72,08326	0,005
10	0,7	40	1,6	263,097	102,9724	0,001
10	0,7	28	2	400,909	148,9811	0,001
10	0,7	40	2	490,321	212,8361	0,001

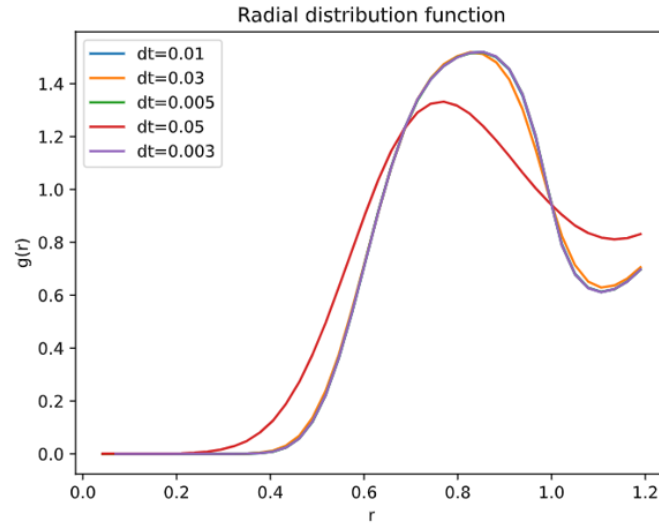


Figura 6.8: Funzione di distribuzione radiale per il set di valori:  $N_m = 10$ ,  $s = 0.7$ ,  $\gamma = 28$  e  $r_C^D = 1.2$

### 6.3 Numero di Schmidt

In Tab.6.5 si riportano i set studiati con l'aggiunta del coefficiente di diffusione  $\mathcal{D}$ , della viscosità cinematica  $\nu = \eta/\rho$  e del numero di Schmidt  $Sc$ .

Dai risultati si giunge ad una conclusione che è in accordo con quella già riportata nel lavoro [32]. Il valore di  $Sc$  tende a crescere man mano che il contributo dissipativo di quantità di moto tra le *beads* cresce e quindi anche la viscosità aumenta. Inoltre, decrescendo anche il coefficiente di diffusione  $\mathcal{D}$ , la netta conseguenza è che anche il numero di Schmidt cresce. Anche la crescita del parametro di *coarse-graining*  $N_m$  conduce ad un aumento del valore di  $Sc$ . Questo deriva dall'influenza che le forze conservative hanno sulla struttura del fluido simulato. Infatti, per valori di  $N_m = 1$ , la RDF è costante e prossima all'unità quindi tipica di un fluido gassoso. Mentre, per  $N_m > 10$ , la RDF, come già citato, presenta dei picchi tipici di strutture cristallizzate. Per  $N_m = 10$  è possibile dire che si tratta di un liquido. Inoltre, considerando che la viscosità si valuta integrando la SACF, è stato dimostrato che all'aumentare  $N_m$  la velocità con cui essa decresce è inferiore quindi l'area sottesa è maggiore.

A conferma di quanto già detto in Sez.2.1, in questo lavoro si constata che il coefficiente di diffusione  $\mathcal{D}$  tende a decrescere con l'aumentare del parametro  $N_m$  e a parità degli altri parametri.

Si osserva, inoltre, che all'aumentare della dissipazione complessiva del sistema, aumenta il numero di Schmidt. Si è in grado di osservare anche

Tabella 6.5: Risultati relativi alle proprietà di trasporto. Tutte le grandezze dimensionate sono espresse in unità DPD.

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$\eta$	$\gamma_{eff}$	$\Delta t$	$\nu$	$\mathcal{D}$	$Sc$
3	0,7	6	1,2	2,69464	5,836966	0,01	0,898213	0,0318	28,2457
3	0,7	6	1,6	5,40718	14,65470	0,01	1,802393	0,0116	155,3787
3	0,7	6	2	10,8934	22,47949	0,01	3,631133	0,0057	637,0409
3	0,7	28	1,2	9,37494	27,23758	0,01	3,12498	0,0079	395,5671
3	0,7	40	1,2	12,4732	38,91070	0,01	4,157733	0,0056	742,4524
3	0,7	28	1,6	25,4824	72,55806	0,005	8,494133	0,0027	3145,975
3	0,7	40	1,6	31,4947	103,6558	0,005	10,49823	0,0021	4999,159
3	0,7	28	2	57,7131	149,0564	0,001	19,2377	0,0013	14798,23
3	0,7	40	2	80,5400	212,9352	0,001	26,84667	9,63E-04	27880,47
6	0,7	6	1,2	6,73729	5,856584	0,01	2,245763	0,0202	111,1764
6	0,7	6	1,6	15,1387	14,54036	0,01	5,046233	0,0077	655,355
6	0,7	6	2	29,4922	22,24132	0,01	9,830733	0,0039	2520,701
6	0,7	28	1,2	30,2797	27,32889	0,005	10,09323	0,0052	1941,006
6	0,7	40	1,2	34,8054	39,04174	0,005	11,6018	0,0036	3222,722
6	0,7	28	1,6	61,7121	72,25371	0,005	20,5707	0,0019	10826,68
6	0,7	40	1,6	91,5094	103,2215	0,003	30,50313	0,0013	23463,95
6	0,7	28	2	174,928	148,9982	0,001	58,30933	9,00E-04	64799,67
6	0,7	40	2	192,338	212,8591	0,001	64,11267	6,96E-04	92135,76
10	0,7	6	1,2	17,3501	5,880848	0,01	5,783367	0,012	481,9472
10	0,7	6	1,6	38,3828	14,44292	0,01	12,79427	0,0048	2665,472
10	0,7	28	1,2	63,5433	27,44484	0,005	21,1811	0,0031	6832,613
10	0,7	6	2	75,0894	31,92369	0,005	25,0298	0,0023	10882,52
10	0,7	40	1,2	83,2536	39,20414	0,005	27,7512	0,0022	12614,18
10	0,7	28	1,6	162,524	72,08326	0,005	54,17467	0,0012	45145,56
10	0,7	40	1,6	263,097	102,9724	0,001	87,699	8,91E-04	98434,24
10	0,7	28	2	400,909	148,9811	0,001	133,6363	6,26E-04	213626,7
10	0,7	40	2	490,321	212,8361	0,001	163,4403	4,84E-04	337882,1



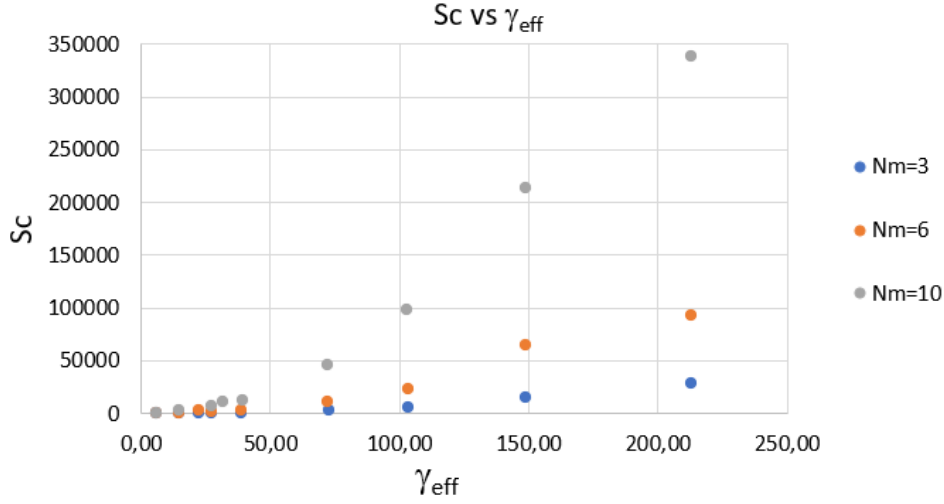


Figura 6.9: Andamento del numero di Schmidt al variare di  $\gamma_{eff}$ .

l'effetto evidente del parametro di coarse-graining  $N_m$  per cui si deduce che anche all'aumentare del contributo conservativo aumenta lo Schmidt.

Dal risultato ottenuto, è stata quindi ricavata una relazione diretta tra il numero di Schmidt, il valore di  $\gamma_{eff}$  ed il parametro  $N_m$ . La procedura prevede la valutazione del contributo  $\gamma_{eff} \cdot (N_m)^x$  con  $x$  esponente ignoto. Sono stati riportati tutti i dati complessivamente sullo stesso grafico doppio logaritmico riportato in Fig.6.10. È stato valutato il valore di  $R^2$  relativo alla linea di tendenza di potenza utilizzata. Il valore di esponente che ha permesso di raggiungere un valore di  $R^2$  maggiore è stato  $x = 1.5$ , ottenendo quindi la seguente relazione:

$$Sc = \gamma_{eff} \cdot N_m^{1.5} \quad (6.1)$$

Per il parametro  $\gamma_{eff}$  è stata ricavata anche una relazione in funzione di  $\gamma$ ,  $r_c^D$  e  $N_m$ , ovvero in funzione dei parametri esplorati con la simulazione. In Fig.6.11 vengono riportati i dati raggruppati secondo la relazione:

$$\gamma_{eff} = (r_c^D)^{3.1} \cdot (\gamma)^1 \cdot (N_m)^0. \quad (6.2)$$

Come fatto in precedenza, si è valutato il contributo  $(r_c^D)^x \cdot (\gamma)^y \cdot (N_m)^z$ , con esponenti inizialmente incogniti. Il grafico utilizzato è doppio logaritmico e osservando il parametro di  $R^2$  relativo alla linea di tendenza di potenza usata, sono stati individuati i seguenti esponenti:  $x = 3.1$ ,  $y = 1$  e  $N_m = 0$ . Ciò che è stato ottenuto fa capire che il parametro  $\gamma_{eff}$  risulta indipendente dalla scelta di  $N_m$ , è direttamente proporzionale a  $\gamma$  e ha una dipendenza cubica rispetto al raggio di cut-off dissipativo. L'Eq.(6.11) si riduce quindi a:

$$\gamma_{eff} = (r_c^D)^{3.1} \cdot (\gamma) \quad (6.3)$$

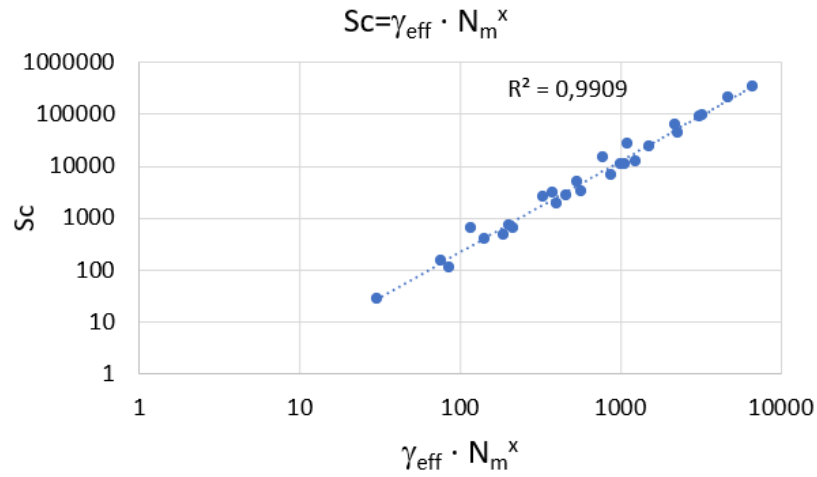


Figura 6.10: Interpolazione dei dati mediante linea di tendenza di potenza in scala doppio logaritmica con  $x=1.5$

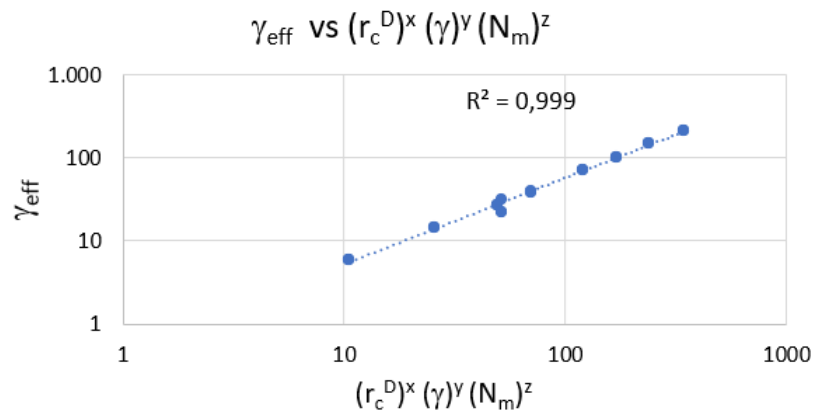


Figura 6.11: Interpolazione dei dati mediante linea di tendenza di potenza in scala doppio logaritmica con  $x=3.1$ ,  $y=1$  e  $z=0$ .

Per il numero di Schmidt, l'Eq.(6.10) si può quindi scrivere:

$$Sc = (r_C^D)^{3.1} \cdot (\gamma) \cdot (N_m)^{1.5} \quad (6.4)$$

## 6.4 Analisi dei tempi di calcolo

Nelle campo delle simulazioni è di fondamentale importanza il concetto di costo computazionale. Il tempo entro cui una simulazione arriva al risultato finale desiderato è di grande interesse pratico. Per le simulazioni svolte è stata osservata la loro durata. In Tab. 6.6 sono riportati alcuni esempi.

Tutti i dati riportati fanno riferimento allo stesso intervallo di tempo simulato pari a 80 unità di tempo DPD. Ciò che si evince è che a parità di processori utilizzati e set di parametri DPD, al decrescere del time-step  $\Delta t$  è, per la maggior parte, richiesta una durata della simulazione maggiore.

Inoltre, si può osservare che all'aumentare del raggio di cut-off dissipativo  $r_C^D$ , ma a parità di time-step e parametri DPD restanti, aumenta notevolmente la durata complessiva per unità di processore della simulazione. Questo è dovuto al fatto che aumentando il raggio, aumenta il numero di interazioni tra le particelle che il simulatore deve considerare, quindi, un maggior numero di informazioni che i processori devono trattare. Il tutto si traduce in una durata maggiore.

Lo stesso effetto non si osserva nella variazione del  $\gamma$  o del parametro  $N_m$  che sembrano non avere influenza sul tempo complessivo della simulazione.

Lì dove possibile, è stato adoperato un numero di processori pari a 16. Dai risultati si osserva come risultano essere più rapide le simulazioni. Nella scelta del numero di processori da utilizzare si deve tener conto del fatto che se da un lato, essendo in numero maggiore portano ad un aumento della velocità computazionale, dall'altro bisogna considerare che le particelle che interagiscono non sono tutte appartenenti allo stesso sotto-dominio. Ciò vuol dire che i processori devono comunicare tra loro per trasferire le informazioni utili e questo richiede un certo arco di tempo. Questo spiega perché il numero di processori non può essere aumentato indefinitamente.

Nello specifico, si può dire con una certa approssimazione che il tempo di CPU impiegato è proporzionale al numero di particelle simulate. Quindi, sapendo che aumentando il numero di processori, aumento il numero di sottodomini, riducendosi il numero di particelle, si riduce anche il tempo medio di CPU per ciascun processore. Questo però è valido a condizione che il numero di particelle che devono essere spostate e il numero di particelle su cui le informazioni devono essere copiate tra i processori siano relativamente piccoli rispetto al numero di particelle simulate in ogni processore [10].

Non si osserva un vero e proprio andamento della durata della simulazione rispetto al valore di Schmidt del fluido simulato. Però, si può osservare come per alti valori di  $Sc$  la durata della simulazione è ampiamente estesa. Converrebbe quindi trovare un modo per accelerare tali simulazioni DPD.

Tabella 6.6: Durata della simulazione per processore in vari set di parametri DPD e per vari  $\Delta t$

$N_m$	$s$	$\gamma$	$r_C^D$	$Sc$	$\Delta t$	$\frac{Total\ wall\ time(min)}{N.processori}$
10	0,7	40	2	337882,1	0,0008	271,4681
10	0,7	40	2	337882,1	0,001	250,8639
10	0,7	40	2	337882,1	0,003	228,3819
10	0,7	40	2	337882,1	0,005	222,0097
10	0,7	40	2	337882,1	0,01	215,6764
10	0,7	40	1,6	98434,24	0,0008	153,9889
10	0,7	40	1,6	98434,24	0,003	121,1583
10	0,7	40	1,6	98434,24	0,005	122,8014
10	0,7	40	1,6	98434,24	0,01	121,2236
10	0,7	40	1,2	12614,18	0,003	32,7635
10	0,7	40	1,2	12614,18	0,005	31,9573
10	0,7	40	1,2	12614,18	0,01	30,4490
10	0,7	6	2	10882,52	0,005	215,3139
10	0,7	6	2	10882,52	0,01	218,4486
10	0,7	6	1,6	2665,472	0,005	123,0042
10	0,7	6	1,6	2665,472	0,01	121,5222
10	0,7	6	1,2	481,9472	0,005	31,6115
10	0,7	6	1,2	481,9472	0,01	30,5271
3	0,7	40	1,6	4999,159	0,003	123,8750
3	0,7	40	1,6	4999,159	0,005	120,9167
3	0,7	40	1,6	4999,159	0,01	119,1944

Una probabile via potrebbe essere quella riportata in [34], dove si è osservato che per un numero sufficientemente ampio di particelle, duecentomila o più per GPU, una singola GPU può condurre simulazioni 10 volte più velocemente di una CPU a 16 core. Questo è un esempio di come i modelli mesoscopici coarse-grained su larga scala possano essere eseguiti in modo efficiente su cluster ibridi e supercomputer di ultima generazione contenenti sia CPU multi-core che chip acceleratori, come ad esempio GPU.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata adoperata la *Dissipative Particle Dynamics* per simulare fluidi semplici DPD, come l'acqua, con un numero di Schmidt anche molto alto. Nel cercare di valutare correttamente le proprietà di trasporto è stata prima fatta la scelta relativa all'integratore più idoneo da utilizzare. In particolare, è stato scelto un set di parametri DPD per cui è stata valutata la viscosità cumulativa con l'integratore VV e quello SSA. Dato il valore di viscosità differente che è stato ottenuto nei due casi, è stato confrontato l'andamento della SACF osservando un'evoluzione ricca di oscillazioni nel caso del *velocity-Verlet* in quanto maggiormente affetto dalla presenza dei rumori stocastici tipici della DPD. Si è giunti alla conclusione secondo la quale l'algoritmo di *Shardlow* consente di ottenere risultati più accurati grazie all'andamento più regolare della SACF che tende a diventare indipendente dal time-step, raggiunto quello ottimale, ed è stato osservato anche il vantaggio computazionale che tale integratore porta. Il time-step necessario, infatti, risulta essere inferiore rispetto al VV.

Una volta scelto l'integratore, sono state condotte delle simulazioni che avevano come obiettivo quello di individuare il time-step che consentisse il raggiungimento di un'indipendenza della viscosità cumulativa da essi. In particolare, per ogni set di parametri DPD sono stati analizzati differenti time-steps per ricavare quello ottimale. Sono stati testati  $\Delta t = 0.05$ ,  $\Delta t = 0.03$ ,  $\Delta t = 0.01$ ,  $\Delta t = 0.005$ ,  $\Delta t = 0.003$ ,  $\Delta t = 0.001$  e  $\Delta t = 0.0008$ . Per ogni simulazione è stato valutato il contributo dissipativo complessivo, presente nel sistema, sfruttando il coefficiente di attrito effettivo  $\gamma_{eff}$ . Si è osservato un andamento decrescente del  $\Delta t$  ottimale all'aumentare di  $\gamma_{eff}$ , per diversi valori di  $N_m$ , confermando il fatto che occorre ridurre il time-step quando si vogliono simulare fluidi più viscosi.

Dopodiché è stato valutato il coefficiente di diffusione e da qui si è calcolato il numero di Schmidt per il quale è stata ricavata una relazione in funzione del contributo dissipativo complessivo  $\gamma_{eff}$  e del fattore di *coarse-graining*  $N_m$ . Tramite questa relazione è possibile dire quale  $\gamma_{eff}$  e  $N_m$  deve avere un fluido che ha un dato numero di Schmidt, permettendo di simulare il comportamento reologico mediante DPD. È stato, inoltre, osservato come i vari parametri DPD influiscono su  $\gamma_{eff}$ .

Per concludere si sono analizzati i tempi di calcolo per una stima del costo

---

computazionale che una simulazione di un fluido, ad alto numero di Schmidt, possa richiedere. E si è visto che al decrescere del time-step è richiesta una durata della simulazione maggiore. Inoltre, all'aumentare del raggio di cut-off dissipativo  $r_C^D$ , ma a parità di time-step e parametri DPD restanti, aumenta notevolmente la durata complessiva per unità di processore.

## Appendice A

# Input script in LAMMPS

In questo capitolo viene introdotto l'input script utilizzato per simulare un fluido semplice, assimilabile all'acqua sfruttando l'integratore SSA (*Shardlow splitting algorithm*). Sono state valutate le relative proprietà di trasporto.

### Codice A.1: in.Sh

---

```
1 # LAMMPS input script Shardlow's ODEs integration
2
3
4 units          lj
5 variable      ndim          equal 3
6
7
8 # Box size
9
10 variable      xsize         equal 15
11 variable      ysize         equal 15
12 variable      zsize         equal 15
13
14
15 # DPD parameters
16
17 variable      rho           equal 3
18 variable      kb            equal 1
19 variable      T             equal 1/{kb}
20 variable      rc            equal 1
21 variable      rcD           equal 2
22 variable      s             equal 0.7
23 variable      a             equal 265
24 variable      dt            equal 0.001
25 variable      sigma         equal 7.48
26 variable      nBeads        equal ({xsize}*{ysize}*{zsize})*{rho}
27
28 # Simulation parameters
29 timestep      ${dt}
30 dimension     ${ndim}
31 variable      neql          equal 200000
32 variable      nrun          equal 5600000
33 variable      nrunmsd       equal 50000
34
35 # Post-processing correlation function parameters
```

---

```

36
37 variable      Nev equal 1      # correlation length
38 variable      Nrep equal 80000  # sample interval
39 variable      Nfreq equal 80000 # dump interval
40
41 # Create simulation box
42
43
44 boundary      p p p
45 atom_style     atomic
46 comm_modify   vel yes
47 newton        on
48 #lattice       none 1
49 #region        mybox prism 0 ${xsize} 0 ${ysize} 0 ${zsize} 0 0 0
50 #create_box    1 mybox
51 #create_atoms  1 random ${nBeads} 126775 NULL
52 #lattice       fcc 3.0
53 #region        mybox block 0 ${xsize} 0 ${ysize} 0 ${zsize}
54 #create_box    1 mybox
55 #create_atoms  1 region mybox
56 lattice       none 1
57 region        box block 0 ${xsize} 0 ${ysize} 0 ${zsize}
58 create_box    1 box
59 create_atoms  1 random ${nBeads} 126775 box
60
61
62
63
64 # Define masses and interaction coefficient
65
66 pair_style     dpdext/fdt ${T} ${rc} 123455
67 mass          1 1.0
68 pair_coeff    1 1 ${a} ${sigma} ${sigma} ${s} ${s} ${rcD}
69 velocity all create ${T} 4928 mom yes dist gaussian
70
71 fix 1 all shardlow
72 fix 2 all nve
73 thermo ${Nfreq}
74 run ${neql}
75
76 write_restart dpd_fluid.restart0
77
78 #Post-processing:
79 #Green-Kubo viscosity calculation settings
80 reset_timestep 0
81 variable pxy equal pxy
82 variable pxz equal pxz
83 variable pyz equal pyz
84 variable V equal vol
85 variable K equal 1/(${kb}*${T})*$V*${Nev}*${dt}
86
87 fix          SS all ave/correlate ${Nev} ${Nrep} ${Nfreq} &
88             v-pxy v-pxz v-pyz type auto file time_cor.txt_${s} ave running
89
90 variable v11 equal trap(f_SS[3])*${K}
91 variable v22 equal trap(f_SS[4])*${K}
92 variable v33 equal trap(f_SS[5])*${K}
93
94
95 thermo_style custom step temp press v_v11 v_v22 v_v33
96 thermo ${Nfreq}
97 run ${nrun}

```



---

```
98
99 write_restart dpd_fluid.restart1
100
101 variable v equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0
102 print "viscosity:~$v_(DPD_units)"
103
104 compute      msd all msd com yes
105 fix         9 all vector ${Nev} c_msd[4]
106 thermo      4000
107 variable    fitslope equal slope(f_9)/6/dt
108
109 comm_modify cutoff 2
110 compute myRDF all rdf 50 1 1 cutoff 2
111 fix 5 all ave/time 100 1 100 c_myRDF[*] file tmp.rdf_${rcD} mode vector ave running
112
113
114 thermo_style custom step temp press c_msd[4] v_fitslope
115
116 run         ${nrunmsd}
117
118 #DONE
```

---

# Bibliografía

- [1] Levine, Ira N. *Physical Chemistry*. 6th ed., McGraw-Hill, 2009.
- [2] Zwanzig, and Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, Incorporated, 2001.
- [3] Español, Pep, and Patrick B Warren. “Perspective: Dissipative Particle Dynamics.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 15, 2017, p. 150901.
- [4] Frenkel, et al. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2001.
- [5] Pivkin, Igor V, and George E Karniadakis. “Coarse-Graining Limits in Open and Wall-Bounded Dissipative Particle Dynamics Systems.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 18, 2006, pp. 184101–184101-7.
- [6] Español, P, and P Warren. “Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics.” *Europhysics Letters*, vol. 30, no. 4, 1995, pp. 191–196.
- [7] Liu, M.B., Liu, G.R., Zhou, L.W. et al. ”Dissipative Particle Dynamics (DPD): An Overview and Recent Developments.” *Arch Computat Methods Eng*, vol.22, 2015, pp. 529–556.
- [8] Groot, Robert D, and Patrick B Warren. “Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap between Atomistic and Mesoscopic Simulation.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 11, 1997, pp. 4423–4435.
- [9] Andersen, Hans C, et al. “Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces.” *Physical Review. A, General Physics*, vol. 4, no. 4, 1971, pp. 1597–1607.
- [10] Fan, Xijun, et al. “Simulating Flow of DNA Suspension Using Dissipative Particle Dynamics.” *Physics of Fluids (1994)*, vol. 18, no. 6, 2006, pp. 063102–063102-10.

- 
- [11] Pagonabarraga, I, et al. “Self-Consistent Dissipative Particle Dynamics Algorithm.” *Europhysics Letters*, vol. 42, no. 4, 1998, pp. 377–382.
- [12] Marsh, C. A, et al. “Fokker-Planck-Boltzmann Equation for Dissipative Particle Dynamics.” *Europhysics Letters*, vol. 38, no. 6, 1997, pp. 411–416.
- [13] Marsh, C.A, et al. “Static and Dynamic Properties of Dissipative Particle Dynamics.” *Physical Review. E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 56, no. 2, 1997, pp. 1676–1691.
- [14] Moeendarbary, Emad and Ng, Teng and Zangeneh, M.. “Dissipative particle dynamics: Introduction, methodology and complex fluid applications - A review.” *International Journal of Applied Mechanics*, vol. 1, 2009, pp. 737-763.
- [15] Junghans, Christoph and Praprotnik, Matej and Kremer, Kurt. “Transport properties controlled by a thermostat: An extended dissipative particle dynamics thermostat.” *Soft Matter*, 2007, vol 4.
- [16] Pan, W, et al. “Single-Particle Hydrodynamics in DPD: A New Formulation.” *Europhysics Letters*, vol. 84, no. 1, 2008, p. 10012.
- [17] Español, P. “Hydrodynamics from Dissipative Particle Dynamics.” *Physical Review. E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 52, no. 2, 1995, pp. 1734–1742.
- [18] Español, Pep. “Einstein-Helfand Form for Transport Coefficients from Coarse-Grained Descriptions.” *Physical Review. E, Statistical, Non-linear, and Soft Matter Physics*, vol. 80, no. 6 Pt 1, 2009, p. 061113.
- [19] Jung, Gerhard, and Friederike Schmid. “Computing Bulk and Shear Viscosities from Simulations of Fluids with Dissipative and Stochastic Interactions.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 20, 2016, p. 204104.
- [20] Chaudhri, Anuj, and Jennifer R Lukes. “Velocity and Stress Autocorrelation Decay in Isothermal Dissipative Particle Dynamics.” *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 81, no. 2 Pt 2, 2010, p. 026707.
- [21] Lees, A W, and S F Edwards. “The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions.” *Journal of Physics. C, Solid State Physics*, vol. 5, no. 15, 1972, pp. 1921–1928.

- 
- [22] Backer, J.A, et al. “Poiseuille Flow to Measure the Viscosity of Particle Model Fluids.” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 15, 2005, p. 154503.
- [23] Müller-Plathe, F. “Reversing the Perturbation in Nonequilibrium Molecular Dynamics: an Easy Way to Calculate the Shear Viscosity of Fluids.” *Physical Review. E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 59, no. 5 Pt A, 1999, pp. 4894–4898.
- [24] Helfand, Eugene. “Transport Coefficients from Dissipation in a Canonical Ensemble.” *Physical Review*, vol. 119, no. 1, 1960, pp. 1–9.
- [25] Lauriello, N, et al. “Simulation of High Schmidt Number Fluids with Dissipative Particle Dynamics: Parameter Identification and Robust Viscosity Evaluation.” *Physics of Fluids (1994)*, vol. 33, no. 7, 2021, pp. *Physics of fluids (1994)*, 2021–07, Vol.33 (7).
- [26] Español, P, and M Serrano. “Dynamical Regimes in the Dissipative Particle Dynamics Model.” *Physical Review. E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 59, no. 6, 1999, pp. 6340–6347.
- [27] Larentzos, James P, et al. “Parallel Implementation of Isothermal and Isoenergetic Dissipative Particle Dynamics Using Shardlow-like Splitting Algorithms.” *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 7, 2014, pp. 1987–1998.
- [28] Lahmar, Flavien, and Bernard Rousseau. “Influence of the Adjustable Parameters of the DPD on the Global and Local Dynamics of a Polymer Melt.” *Polymer (Guilford)*, vol. 48, no. 12, 2007, pp. 3584–3592.
- [29] Introduzione di LAMMPS [https://docs.lammps.org/Intro\\_overview.html](https://docs.lammps.org/Intro_overview.html)
- [30] Condizioni periodiche <https://lammptube.com/2019/10/30/periodic-boundary-conditions/>
- [31] Calcolo della viscosità [https://docs.lammps.org/Howto\\_viscosity.html](https://docs.lammps.org/Howto_viscosity.html)
- [32] Lauriello, Nunzia, et al. *Dissipative Particle Dynamics Come Strumento per Reologia Computazionale: Applicazione a Fluidi Semplici e Complessi = Dissipative Particle Dynamics as a Tool for Computational Rheology: Application to Simple and Complex Fluids*, 2021.

- 
- [33] Calcolo del coefficiente di diffusione [https://docs.lammps.org/Howto\\_diffusion.html](https://docs.lammps.org/Howto_diffusion.html)
- [34] Nguyen, Trung Dac, and Steven J Plimpton. “Accelerating Dissipative Particle Dynamics Simulations for Soft Matter Systems.” *Computational Materials Science*, vol. 100, no. PB, 2015, pp. 173–180.
- [35] Marsh, C A, and P V Coveney. “Detailed Balance and H-Theorems for Dissipative Particle Dynamics.” *Journal of Physics. A, Mathematical and General*, vol. 31, 1998, p. 6561.
- [36] Groot, R.D, and K.L Rabone. “Mesoscopic Simulation of Cell Membrane Damage, Morphology Change and Rupture by Nonionic Surfactants.” *Biophysical Journal*, vol. 81, no. 2, 2001, pp. 725–736.