

Nanoscale hydrodynamics near solids

Diego Duque Zumajo

Julio 2019

Departamento Física Fundamental
Universidad Nacional de Educación a Distancia

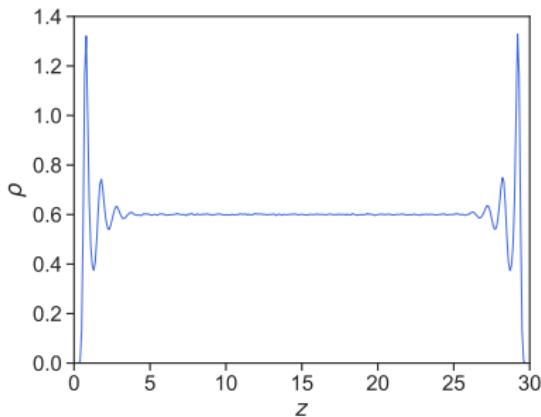


Motivación

Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoscala (1 – 100 nm).

Layering

Layering de la densidad del fluido cerca de la superficie del sólido.



- DFT para situaciones de equilibrio.
- DDFT para partículas coloidales pero no para fluidos simples en contacto con sólidos.

Velocidad de deslizamiento

La velocidad del fluido cerca de la pared es distinta de cero.

- Condición de contorno de *slip*

$$\delta \frac{\partial v}{\partial z} = v_{\text{des}}, \quad \delta = \frac{\eta}{\gamma}$$

Velocidad de deslizamiento

La velocidad del fluido cerca de la pared es distinta de cero.

- Condición de contorno de *slip*

$$\delta \frac{\partial v}{\partial z} = v_{\text{des}}, \quad \delta = \frac{\eta}{\gamma}$$

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

$$\gamma = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \hat{F}^x(t) \hat{F}^x \right\rangle$$

Velocidad de deslizamiento

La velocidad del fluido cerca de la pared es distinta de cero.

- Condición de contorno de *slip*

$$\delta \frac{\partial v}{\partial z} = v_{\text{des}}, \quad \delta = \frac{\eta}{\gamma}$$

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

$$\gamma = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \hat{F}^x(t) \hat{F}^x \right\rangle$$

- Fricción entre dos paredes [Petravic 2007].

Velocidad de deslizamiento

La velocidad del fluido cerca de la pared es distinta de cero.

- Condición de contorno de *slip*

$$\delta \frac{\partial v}{\partial z} = v_{\text{des}}, \quad \delta = \frac{\eta}{\gamma}$$

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

$$\gamma = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \hat{F}^x(t) \hat{F}^x \right\rangle$$

- Fricción entre dos paredes [Petravic 2007].
- La expresión para γ sufre del **problema del plateau**.

Líneas de investigación

Estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoscala.

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana: Ecuaciones de la nanohidrodinámica que generalizan DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de un sólido.

Estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoscala.

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana: Ecuaciones de la nanohidrodinámica que generalizan DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de un sólido.
- Teoría discreta más simple: geometrías planas.

Estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoscala.

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana: Ecuaciones de la nanohidrodinámica que generalizan DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de un sólido.
- Teoría discreta más simple: geometrías planas.
- Teoría de Mori con aproximación Markoviana.

$$C(t) = \exp\{\Lambda^* t\} \cdot C(0)$$

Estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoscala.

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana: Ecuaciones de la nanohidrodinámica que generalizan DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de un sólido.
- Teoría discreta más simple: geometrías planas.
- Teoría de Mori con aproximación Markoviana.

$$C(t) = \exp\{\Lambda^* t\} \cdot C(0)$$

- Simulaciones
 - Fluido no confinado.
 - Fluido en contacto con paredes.

Estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoscala.

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana: Ecuaciones de la nanohidrodinámica que generalizan DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de un sólido.
- Teoría discreta más simple: geometrías planas.
- Teoría de Mori con aproximación Markoviana.

$$C(t) = \exp\{\Lambda^* t\} \cdot C(0)$$

- Simulaciones
 - Fluido no confinado.
 - Fluido en contacto con paredes.
- Condición de contorno de *slip*.

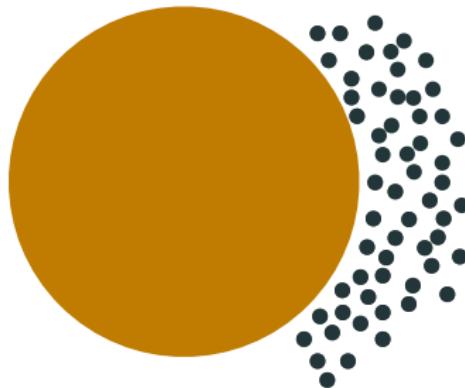
Teoría hidrodinámica para fluidos cerca de sólidos

El sistema

- **Objetivo:** Derivar ecuaciones de la hidrodinámica a partir de las ecuaciones de Hamilton.

El sistema

- **Objetivo:** Derivar ecuaciones de la hidrodinámica a partir de las ecuaciones de Hamilton.
- Estudiamos un fluido de N partículas en contacto con una esfera sólida compuesta por N' partículas.



Las variables relevantes

- Variables relevantes

$$\hat{\rho}_{\mathbf{r}}(z) = \sum_i^N m\delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{R}}(z) = \frac{1}{N'} \sum_{i'}^{N'} \mathbf{q}_{i'}$$

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathbf{r}}(z) = \sum_i^N \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{P}}(z) = \sum_{i'}^{N'} \mathbf{p}_{i'}$$

Las variables relevantes

- Variables relevantes

$$\hat{\rho}_{\mathbf{r}}(z) = \sum_i^N m\delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{R}}(z) = \frac{1}{N'} \sum_{i'}^{N'} \mathbf{q}_{i'}$$

$$\hat{\mathbf{g}}_{\mathbf{r}}(z) = \sum_i^N \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{P}}(z) = \sum_{i'}^{N'} \mathbf{p}_{i'}$$

- Derivadas temporales de las variables relevantes

$$i\mathcal{L}\hat{\rho}_{\mathbf{r}}(z) = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{g}}_{\mathbf{r}}(z) \quad i\mathcal{L}\hat{\mathbf{R}}(z) = \frac{\hat{\mathbf{P}}(z)}{M}$$

$$i\mathcal{L}\hat{\mathbf{g}}_{\mathbf{r}}(z) = -\nabla \cdot \hat{\sigma}_{\mathbf{r}}(z) + \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{r}}^{\text{s} \rightarrow \text{l}}(z) \quad i\mathcal{L}\hat{\mathbf{P}}(z) = - \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{F}}_{\mathbf{r}}^{\text{s} \rightarrow \text{l}}(z)$$

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Ecuaciones de evolución para los promedios de las variables relevantes, $a_i(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \nu_i(t) + \sum_j D_{ij}(t) \lambda_j(t)$$

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Ecuaciones de evolución para los promedios de las variables relevantes, $a_i(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \nu_i(t) + \sum_j D_{ij}(t) \lambda_j(t)$$

- Término reversible: $\nu_i = \text{Tr}[\bar{\rho}_t i \mathcal{L} \hat{A}_i]$

En donde $\text{Tr}[\cdots] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dz \cdots$

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Ecuaciones de evolución para los promedios de las variables relevantes, $a_i(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \nu_i(t) + \sum_j D_{ij}(t) \lambda_j(t)$$

- Término reversible: $\nu_i = \text{Tr}[\bar{\rho}_t i \mathcal{L} \hat{A}_i]$
En donde $\text{Tr}[\cdots] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dz \cdots$
- Colectividad relevante

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{Z[\lambda]} \rho_0 \exp\{-\lambda \cdot \hat{A}(z)\}$$

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Ecuaciones de evolución para los promedios de las variables relevantes, $a_i(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \nu_i(t) + \sum_j D_{ij}(t) \lambda_j(t)$$

- Término reversible: $\nu_i = \text{Tr}[\bar{\rho}_t i \mathcal{L} \hat{A}_i]$
En donde $\text{Tr}[\dots] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dz \dots$
- Colectividad relevante

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{Z[\lambda]} \rho_0 \exp\{-\lambda \cdot \hat{A}(z)\}$$

- Promedios variables relevantes: $a_i = \text{Tr}[\bar{\rho} \hat{A}_i] = \text{Tr}[\rho \hat{A}_i]$

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Ecuaciones de evolución para los promedios de las variables relevantes, $a_i(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_i(t) = \nu_i(t) + \sum_j D_{ij}(t) \lambda_j(t)$$

- Término reversible: $\nu_i = \text{Tr}[\bar{\rho}_t i \mathcal{L} \hat{A}_i]$

En donde $\text{Tr}[\dots] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dz \dots$

- Colectividad relevante

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{Z[\lambda]} \rho_0 \exp\{-\lambda \cdot \hat{A}(z)\}$$

- Promedios variables relevantes: $a_i = \text{Tr}[\bar{\rho} \hat{A}_i] = \text{Tr}[\rho \hat{A}_i]$
- La matriz disipativa viene dada por la fórmula de Green-Kubo

$$D_{ij}(t) = \int_0^{\Delta t} dt' \left\langle \mathcal{Q}_t i \mathcal{L} \hat{A}_j \exp\{i \mathcal{L} t'\} \mathcal{Q}_t i \mathcal{L} \hat{A}_i \right\rangle^{\lambda(t)}$$

Ecuaciones de la nanohidrodinámica

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r})$$

$$\partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot (\mathbf{g}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho(\mathbf{r})} [\rho, \mathbf{R}] + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}(\mathbf{r}) + \mathcal{S}(\mathbf{r})$$

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{P}}{M}$$

$$\dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{R}} - \int d\mathbf{r} \mathcal{S}(\mathbf{r})$$

- $\mathcal{F}[\rho, \mathbf{R}]$: funcional de energía libre de un fluido en presencia de una esfera sólida (DFT).
- $\boldsymbol{\Sigma}(\mathbf{r})$: tensor de tensiones del fluido.
- $\mathcal{S}(\mathbf{r})$: fuerza irreversible sobre el fluido.

El tensor de tensiones del fluido y la fuerza irreversible

- El tensor de tensiones del fluido $\Sigma(\mathbf{r})$

$$\Sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \eta_{\mathbf{rr}'}^{\alpha\beta\alpha'\beta'} \nabla_{\mathbf{r}'}^{\beta'} \mathbf{v}^{\alpha'}(\mathbf{r}')$$

El tensor de tensiones del fluido y la fuerza irreversible

- El tensor de tensiones del fluido $\Sigma(\mathbf{r})$

$$\Sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \eta_{\mathbf{rr}'}^{\alpha\beta\alpha'\beta'} \nabla_{\mathbf{r}'}^{\beta'} \mathbf{v}^{\alpha'}(\mathbf{r}')$$

- Fuerza irreversible sobre el fluido $\mathcal{S}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^\alpha(\mathbf{r}) = & - \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}_{\mathbf{rr}'}^{\alpha\alpha'\beta'} \nabla_{\mathbf{r}'}^{\beta'} \mathbf{v}^{\alpha'}(\mathbf{r}') + \nabla_{\mathbf{r}}^\beta \int d\mathbf{r}' \mathbf{H}_{\mathbf{rr}'}^{\alpha\beta\alpha'} (\mathbf{v}^{\alpha'}(\mathbf{r}') - \mathbf{V}^{\alpha'}) \\ & - \int d\mathbf{r}' \gamma_{\mathbf{rr}'}^{\alpha\alpha'} (\mathbf{v}^{\alpha'}(\mathbf{r}') - \mathbf{V}^{\alpha'}) \end{aligned}$$

Los kernels de transporte

$$\eta_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_{r'} \rangle^{\lambda(t)}$$

$$H_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

$$G_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{F}_r^{s \rightarrow l}(t') \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_{r'} \rangle^{\lambda(t)}$$

$$\gamma_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{F}_r^{s \rightarrow l}(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

- Generalización de la DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de una esfera sólida.

- Generalización de la DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de una esfera sólida.
- No hay condiciones de contorno. La interacción con el sólido es tenida en cuenta a través de fuerzas irreversibles $\mathcal{S}(\mathbf{r})$.

- Generalización de la DFT para un fluido simple en movimiento en presencia de una esfera sólida.
- No hay condiciones de contorno. La interacción con el sólido es tenida en cuenta a través de fuerzas irreversibles $\mathcal{S}(\mathbf{r})$.
- D.Camargo, J.A. de la Torre, D.Duque-Zumajo, P.Español, R.Delgado-Buscalioni, and F. Chejne. Nanoscale hydrodynamics near solids. *Journal of Chemical Physics*, 148(6), 2018.

Necesidad de una teoría sencilla

La teoría presentada no puede ser validada a través de simulaciones:

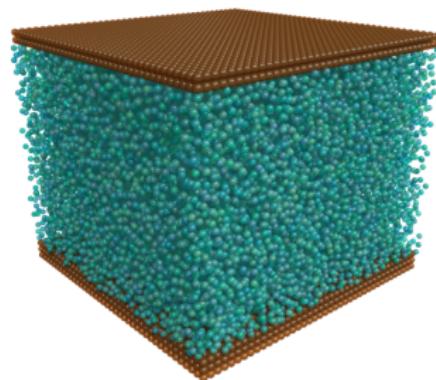
- ① Teoría continua.
- ② Demasiada información en las ecs. hidrodinámicas: kernels de transporte no locales y de carácter tensorial.

→ Necesitamos una **teoría más simple** (menos información que calcular) y **discreta**.

Hidrodinámica discreta para flujos planos cerca de sólidos

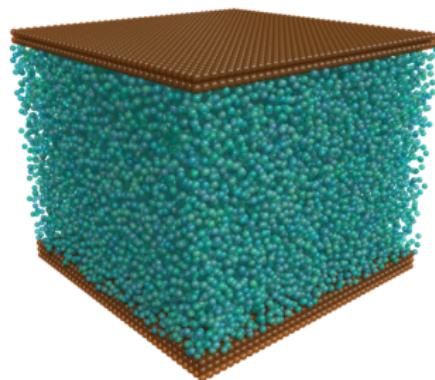
Teoría discreta de un caso sencillo

- Paredes planas e isotrópicas.



Teoría discreta de un caso sencillo

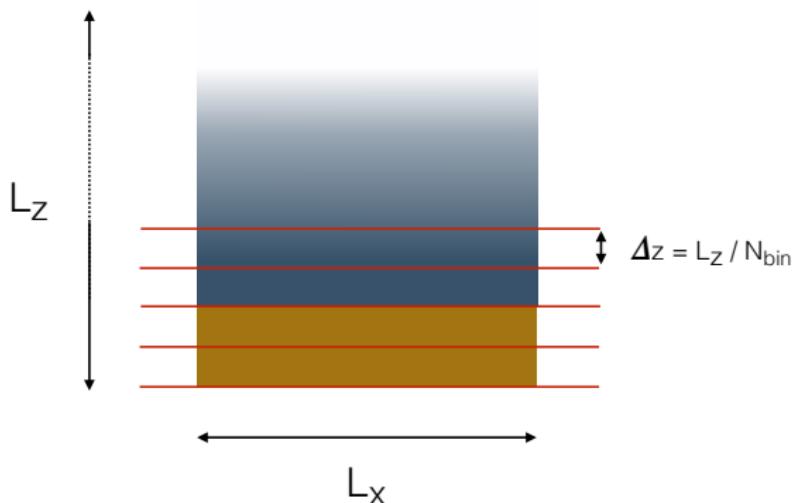
- Paredes planas e isotrópicas.



- Flujos planos → Invariancia translacional en la dirección paralela a las paredes.

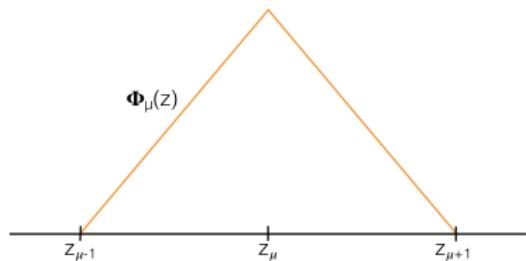
Discretización

N_{bin} bines de dimensiones L_x , L_y , Δz , siendo $\Delta z = \frac{L_z}{N_{\text{bin}}}$.



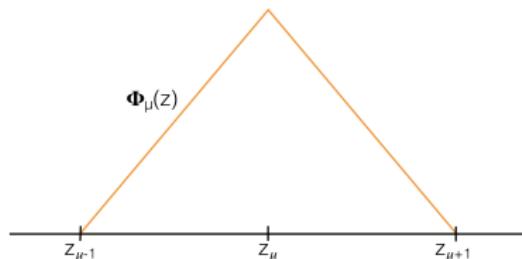
Discretización

- Función base de elemento finito $\Phi_\mu(z)$



Discretización

- Función base de elemento finito $\Phi_\mu(z)$

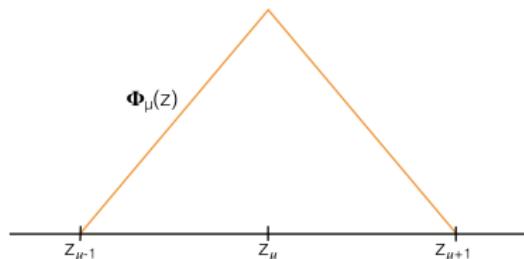


- Variables relevantes discretas

$$\hat{\rho}_\mu = \sum_i^N m_i \delta_\mu(\mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{g}}_\mu = \sum_i^N \mathbf{p}_i \delta_\mu(\mathbf{q}_i)$$

Discretización

- Función base de elemento finito $\Phi_\mu(z)$



- Variables relevantes discretas

$$\hat{\rho}_\mu = \sum_i^N m_i \delta_\mu(\mathbf{q}_i) \quad \hat{\mathbf{g}}_\mu = \sum_i^N \mathbf{p}_i \delta_\mu(\mathbf{q}_i)$$

- La función de Dirac discreta en términos del elemento finito

$$\delta_\mu(\mathbf{r}) \equiv \frac{\Phi(\mathbf{r})}{\mathcal{V}}$$

Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

$$\frac{d}{dt} \rho_\mu = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^z = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right) - \left(\bar{\rho} \delta_\mu \nabla^z \delta_\nu \right) \frac{\partial F}{\partial \rho_\nu}(\rho) + M_{\mu\nu}^\perp \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^z$$

Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

$$\frac{d}{dt} \rho_\mu = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^z = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right) - \left(\bar{\rho} \delta_\mu \nabla^z \delta_\nu \right) \frac{\partial F}{\partial \rho_\nu}(\rho) + M_{\mu\nu}^\perp \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^z$$

- Evolución paralela

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x = -M_{\mu\nu}^{||} \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^x$$

Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

$$\frac{d}{dt} \rho_\mu = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^z = \left(\bar{\rho} \bar{v}^z \bar{v}^z \nabla^z \delta_\mu \right) - \left(\bar{\rho} \delta_\mu \nabla^z \delta_\nu \right) \frac{\partial F}{\partial \rho_\nu}(\rho) + M_{\mu\nu}^\perp \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^z$$

- Evolución paralela

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x = -M_{\mu\nu}^{\parallel} \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^x$$

- La matriz de fricción para $\odot = ||, \perp$

$$M_{\mu\nu}^\odot = -\frac{\eta_{\mu\nu}^\odot - \eta_{\mu-1\nu}^\odot - \eta_{\mu\nu-1}^\odot + \eta_{\mu-1\nu-1}^\odot}{\Delta z^2} + \frac{G_{\mu\nu}^\odot - G_{\mu\nu-1}^\odot}{\Delta z}$$
$$+ \frac{H_{\mu\nu}^\odot - H_{\mu-1\nu}^\odot}{\Delta z} - \gamma_{\mu\nu}^\odot$$

Versión discreta de los kernels de transporte

$$\eta_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$G_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$H_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$\gamma_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle^{\lambda(t)}$$

- Teoría discreta para flujos planos confinados entre paredes planoparalelas e isotrópicas.

- Teoría discreta para flujos planos confinados entre paredes planoparalelas e isotrópicas.
- Nos centraremos en la componente paralela del momento

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x = - M_{\mu\nu}^{||} \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^x$$

- Teoría discreta para flujos planos confinados entre paredes planoparalelas e isotrópicas.
- Nos centraremos en la componente paralela del momento

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x = - M_{\mu\nu}^{||} \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^x$$

- D. Duque-Zumajo, D. Camargo, J. A. de la Torre, F. Chejne, and Pep Español. Discrete hydrodynamics for planar flows with confining walls. *Physical Review E*, 2019.

Kernels de transporte

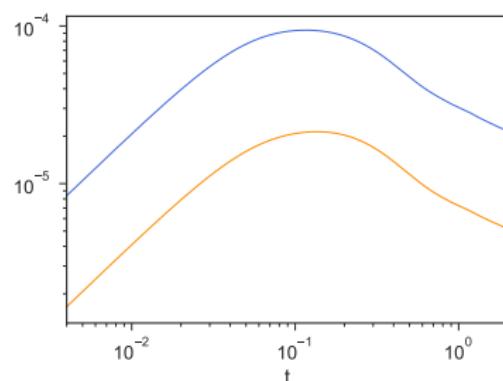
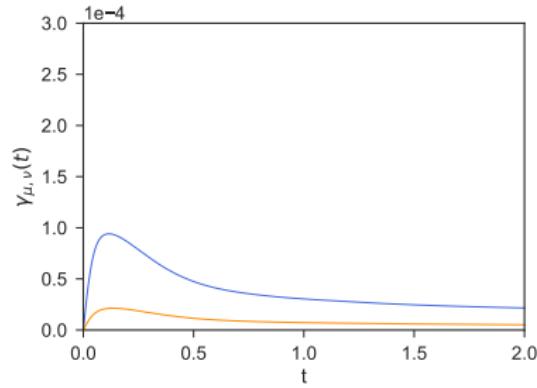
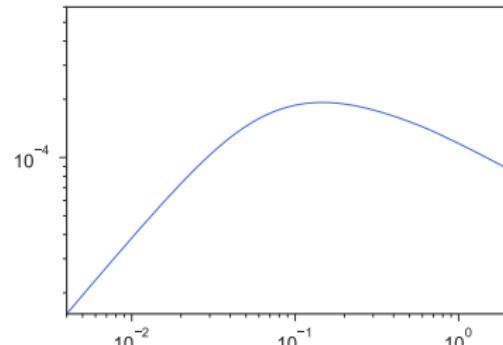
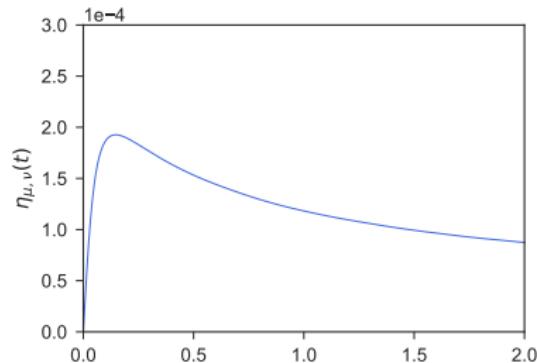
$$\eta_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$G_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$H_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle^{\lambda(t)}$$

$$\gamma_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle^{\lambda(t)}$$

Problema del plateau



Teoría de Mori

Teoría de Mori

- Ecuaciones lineales para las correlaciones de $\hat{A}(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t')$$

donde $C(t) = \langle \hat{A}(t)\hat{A} \rangle$ y $L = \langle \hat{A} i\mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$.

Teoría de Mori

- Ecuaciones lineales para las correlaciones de $\hat{A}(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t')$$

donde $C(t) = \langle \hat{A}(t)\hat{A} \rangle$ y $L = \langle \hat{A} i\mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$.

- Aproximación Markoviana

$$\int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t') \simeq M^* C^{-1}(0) C(t)$$

Teoría de Mori

- Ecuaciones lineales para las correlaciones de $\hat{A}(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t')$$

donde $C(t) = \langle \hat{A}(t)\hat{A} \rangle$ y $L = \langle \hat{A} i\mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$.

- Aproximación Markoviana

$$\int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t') \simeq M^* C^{-1}(0) C(t)$$

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv -\Lambda^* \cdot C(t)$$

Teoría de Mori

- Ecuaciones lineales para las correlaciones de $\hat{A}(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t')$$

donde $C(t) = \langle \hat{A}(t)\hat{A} \rangle$ y $L = \langle \hat{A} i\mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$.

- Aproximación Markoviana

$$\int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t') \simeq M^* C^{-1}(0) C(t)$$

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv -\Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial**

$$C(t) = \exp\{-\Lambda^*(t-\tau)\} \cdot C(\tau)$$

Teoría de Mori

- Ecuaciones lineales para las correlaciones de $\hat{A}(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t')$$

donde $C(t) = \langle \hat{A}(t)\hat{A} \rangle$ y $L = \langle \hat{A} i\mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$.

- Aproximación Markoviana

$$\int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t') \simeq M^* C^{-1}(0) C(t)$$

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

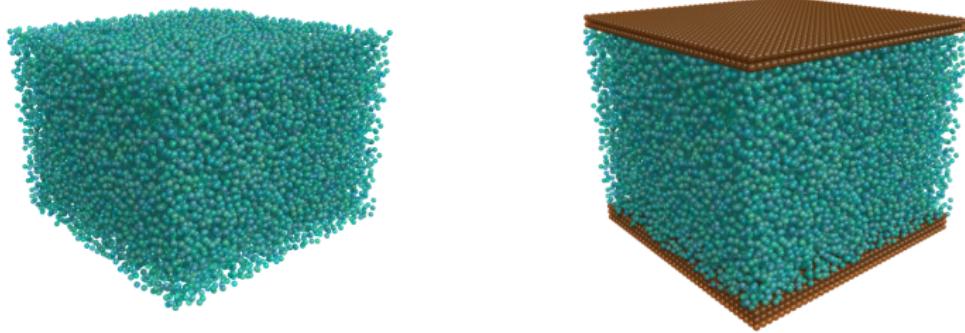
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv -\Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial**

$$C(t) = \exp\{-\Lambda^*(t-\tau)\} \cdot C(\tau)$$

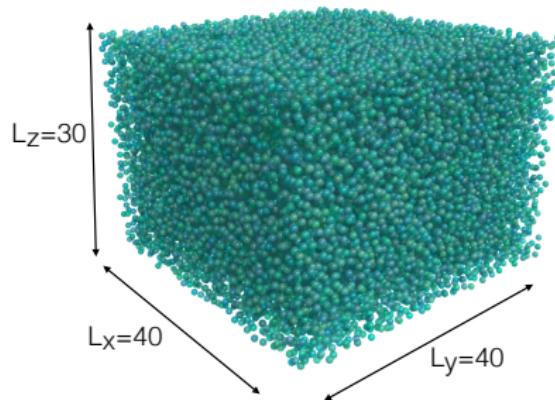
- Si el comportamiento es Markoviano Λ^* es constante.**

Simulaciones



Estudio de la Markovianidad en fluidos no confinados

Simulaciones fluido no confinado



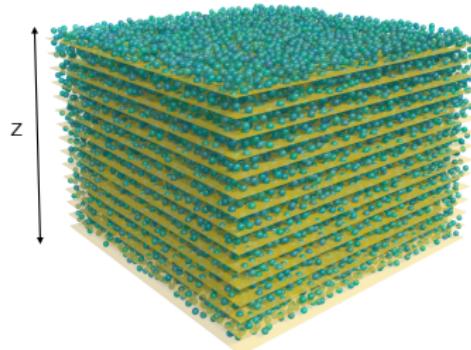
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en 2.5σ .
- $L_x = 40\sigma$, $L_y = 40\sigma$, $L_z = 30\sigma$.

Simulaciones fluido no confinado

- Fase de equilibrado
 - Termostato de Langevin: $T = 2.0$, $\rho = 0.6$.
 - Quitamos termostato y dejamos que corra en NVE.

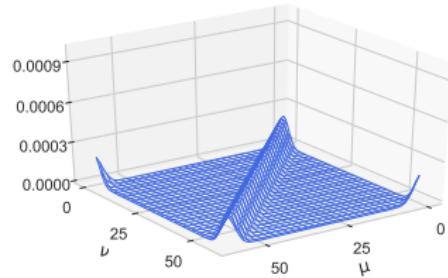
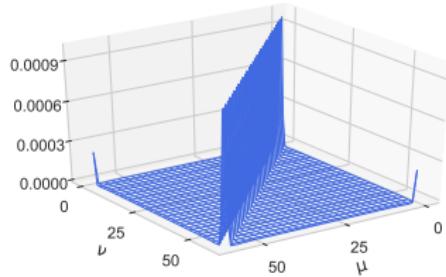
Simulaciones fluido no confinado

- Fase de equilibrado
 - Termostato de Langevin: $T = 2.0$, $\rho = 0.6$.
 - Quitamos termostato y dejamos que corra en NVE.
- Fase de producción
 - Medición de $g_\mu^x(t)$.
 - z discretizado en 60 bines $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$.



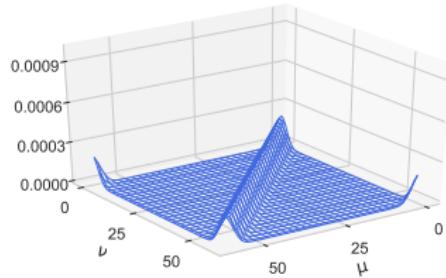
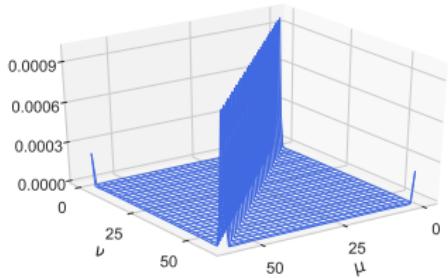
La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

- Matriz de correlaciones $C(t)$ en $t = 0$ (izq.) y $t = 0.6$ (dcha.)

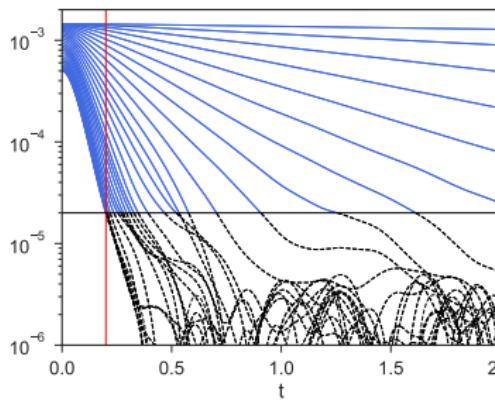
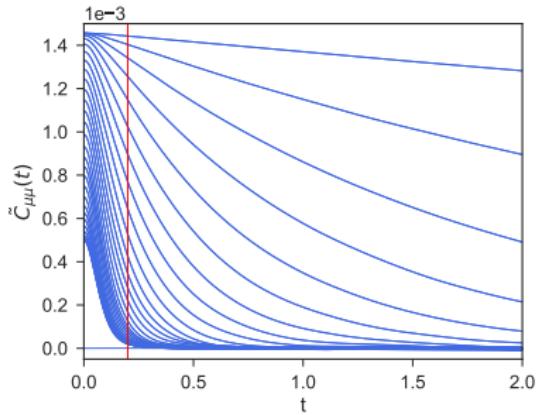


La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

- Matriz de correlaciones $C(t)$ en $t = 0$ (izq.) y $t = 0.6$ (dcha.)

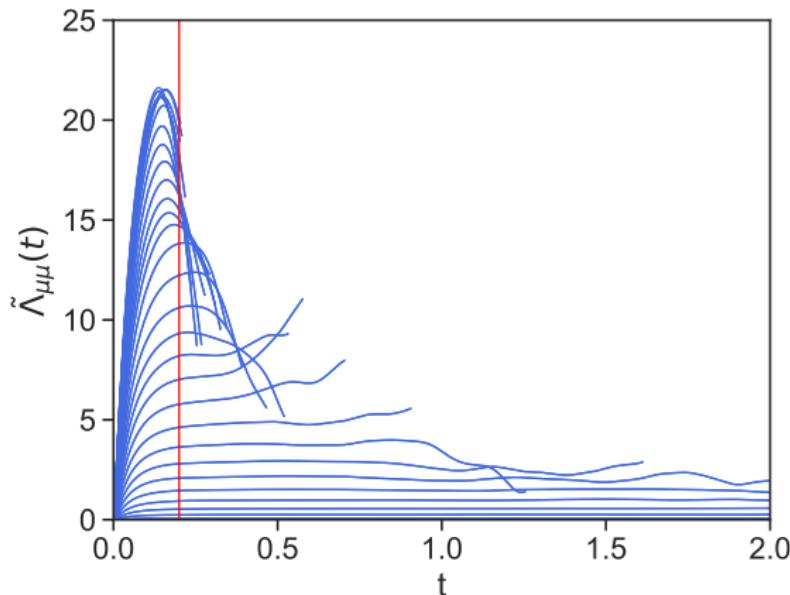


- Evolución de los distintos autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$.



Validación de la aproximación Markoviana

$$\tilde{\Lambda}_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tilde{C}_{\mu\mu}(t)} \frac{d\tilde{C}_{\mu\mu}}{dt}(t)$$



- Para estudiar la validez de la aproximación Markoviana es conveniente hacerlo en el **espacio recíproco** (Fourier para un fluido en PBC).

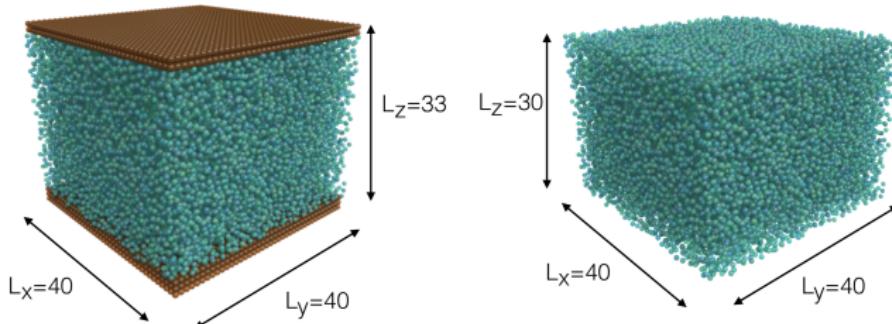
- Para estudiar la validez de la aproximación Markoviana es conveniente hacerlo en el espacio recíproco (Fourier para un fluido en PBC).
- Observamos una matriz $\tilde{\Lambda}$ constante a partir de un tiempo $\tau = 0.2$ para la mayoría de los modos.

- Para estudiar la validez de la aproximación Markoviana es conveniente hacerlo en el **espacio recíproco** (Fourier para un fluido en PBC).
- Observamos una **matriz $\tilde{\Lambda}$ constante** a partir de un tiempo $\tau = 0.2$ para la mayoría de los modos.
- Las predicciones de la matriz de correlaciones con la teoría Markoviana son muy buenas.

- Para estudiar la validez de la aproximación Markoviana es conveniente hacerlo en el **espacio recíproco** (Fourier para un fluido en PBC).
- Observamos una **matriz $\tilde{\Lambda}$ constante** a partir de un tiempo $\tau = 0.2$ para la mayoría de los modos.
- Las predicciones de la matriz de correlaciones con la teoría Markoviana son muy buenas.
- D. Duque-Zumajo, D.Camargo, J.A. de la Torre, F. Chejne, and P.Español. Space and time locality for unconfined fluids. *Journal of Chemical Physics*, 2019.

Comportamiento Markoviano cerca de paredes planas

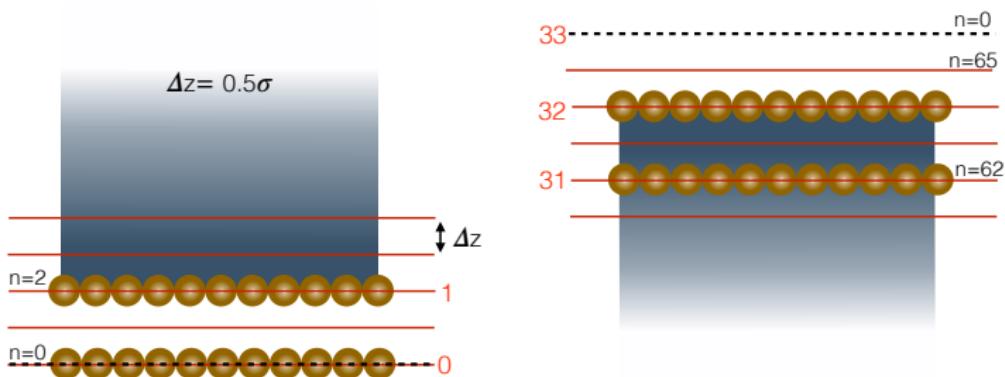
Simulaciones fluido confinado



- $L_x = 40\sigma$, $L_y = 40\sigma$, $L_z = 33\sigma$.
- 28175 partículas de fluido.
- Potencial LJ truncado en 2.5σ .

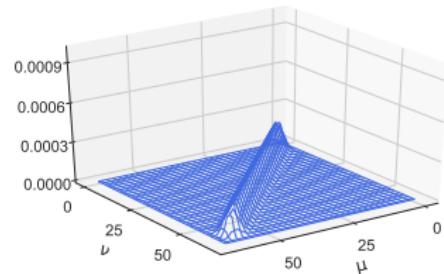
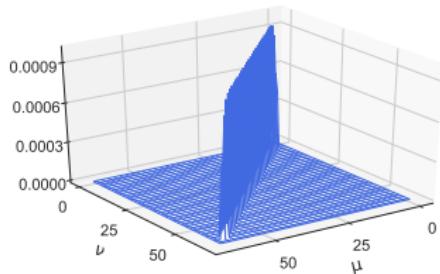
Simulaciones fluido confinado

- Fase de equilibrado
 - Termostato de Langevin : $T = 2.0$, $\rho = 0.6$.
 - Quitamos termostato y dejamos que corra en NVE.
- Fase de producción
 - Medición de $g_\mu^x(t)$.
 - Eje z discretizado en 66 bins $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$.



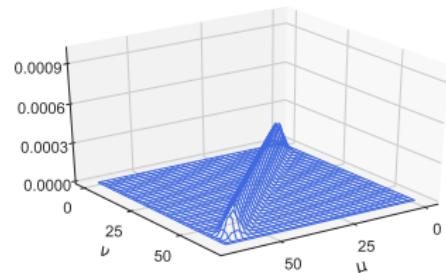
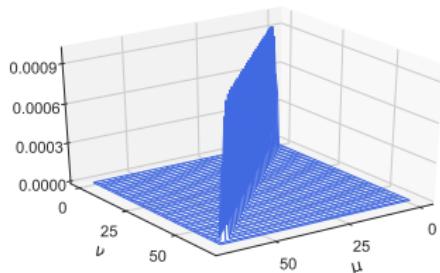
Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

- $C_{\mu\nu}(t)$ en $t = 0$ (izq.) y $t = 0.6$ (dcha.).

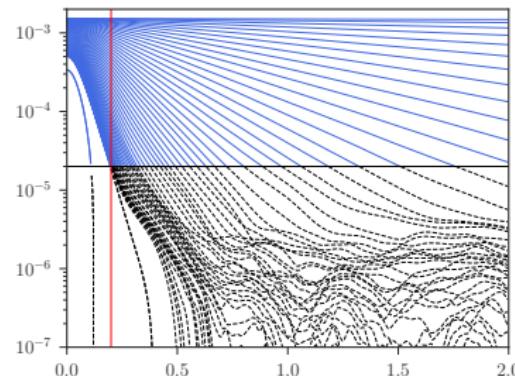
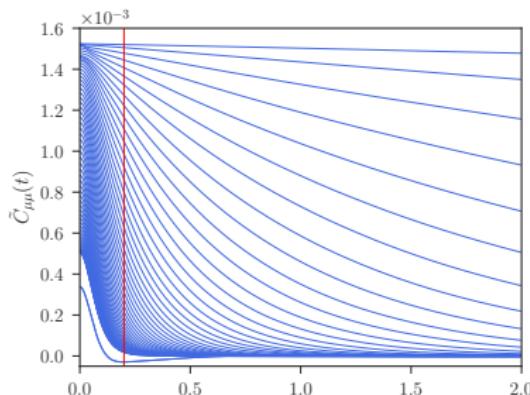


Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

- $C_{\mu\nu}(t)$ en $t = 0$ (izq.) y $t = 0.6$ (dcha.).

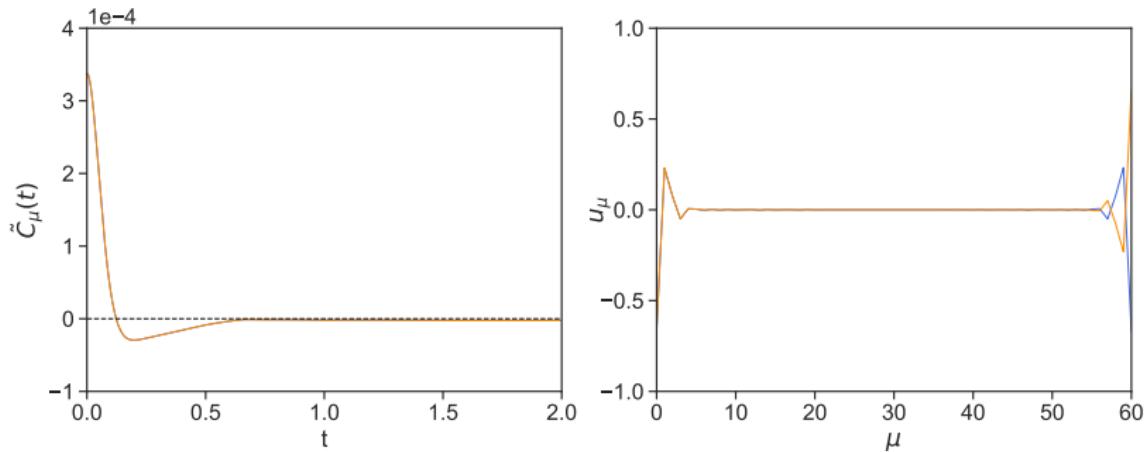


- Evolución de los autovalores $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



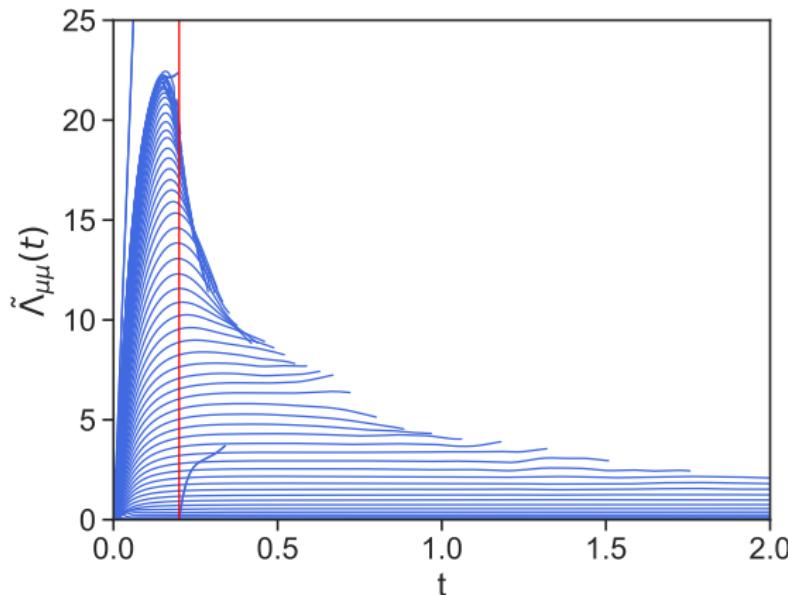
Autovalores y autovectores cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)

Comportamiento **no Markoviano** cerca de las paredes.



Elementos de la diagonal, $\tilde{\Lambda}(t)$ ($\Delta z = 0.5\sigma$)

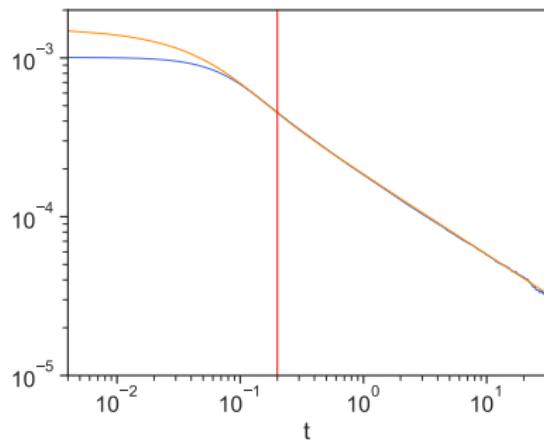
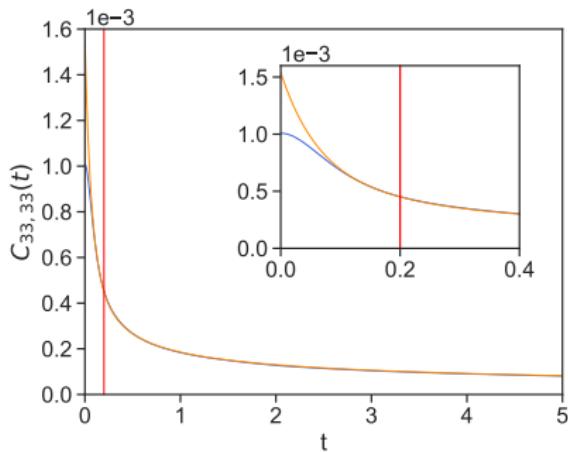
$$\tilde{\Lambda}_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tilde{C}_{\mu\mu}(t)} \frac{d\tilde{C}_{\mu\mu}}{dt}(t)$$



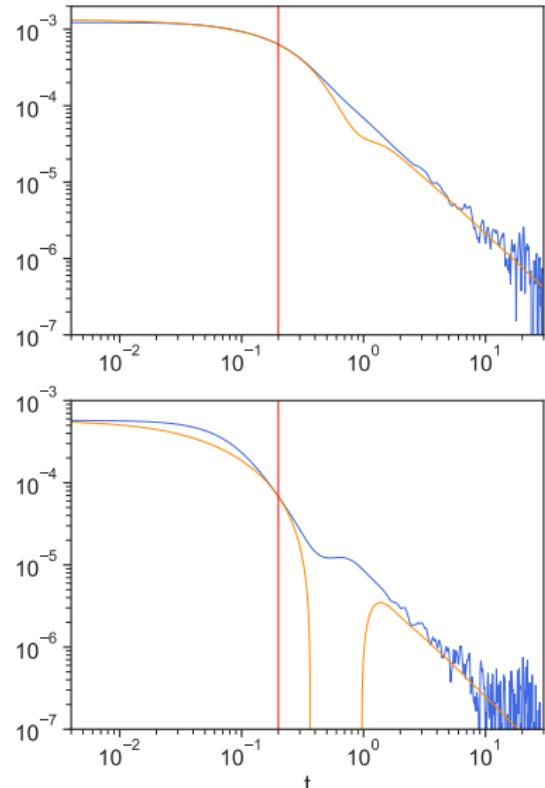
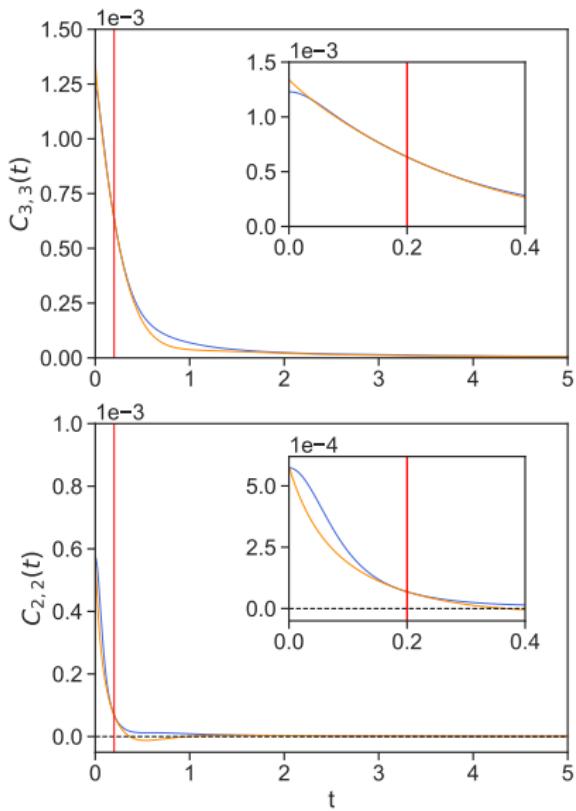
Predicciones en el centro del canal ($\Delta z = 0.5\sigma$)

$$C(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau) \cdot C(\tau)\}$$

La **predicción** en el centro del canal se ajusta perfectamente a la **medición** para $\tau > 0.2$.

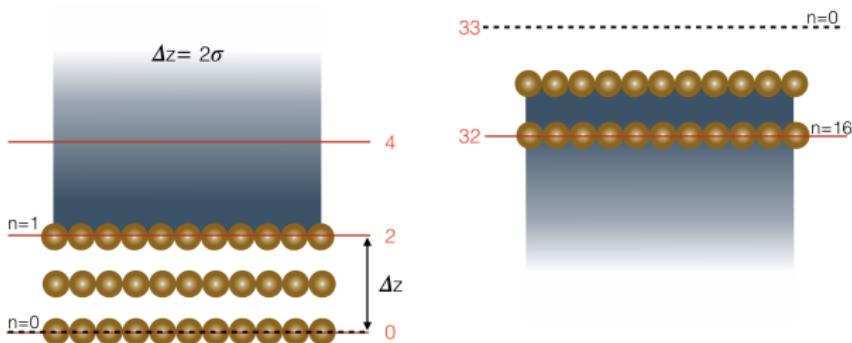


Predicciones cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)

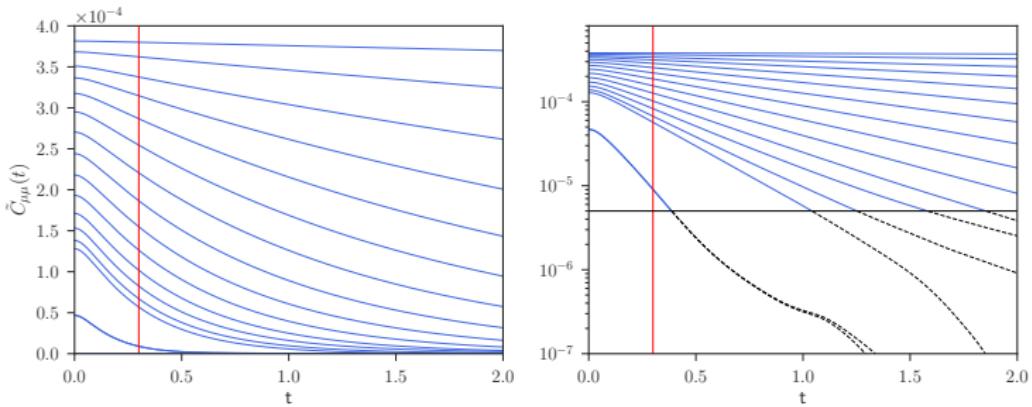


Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

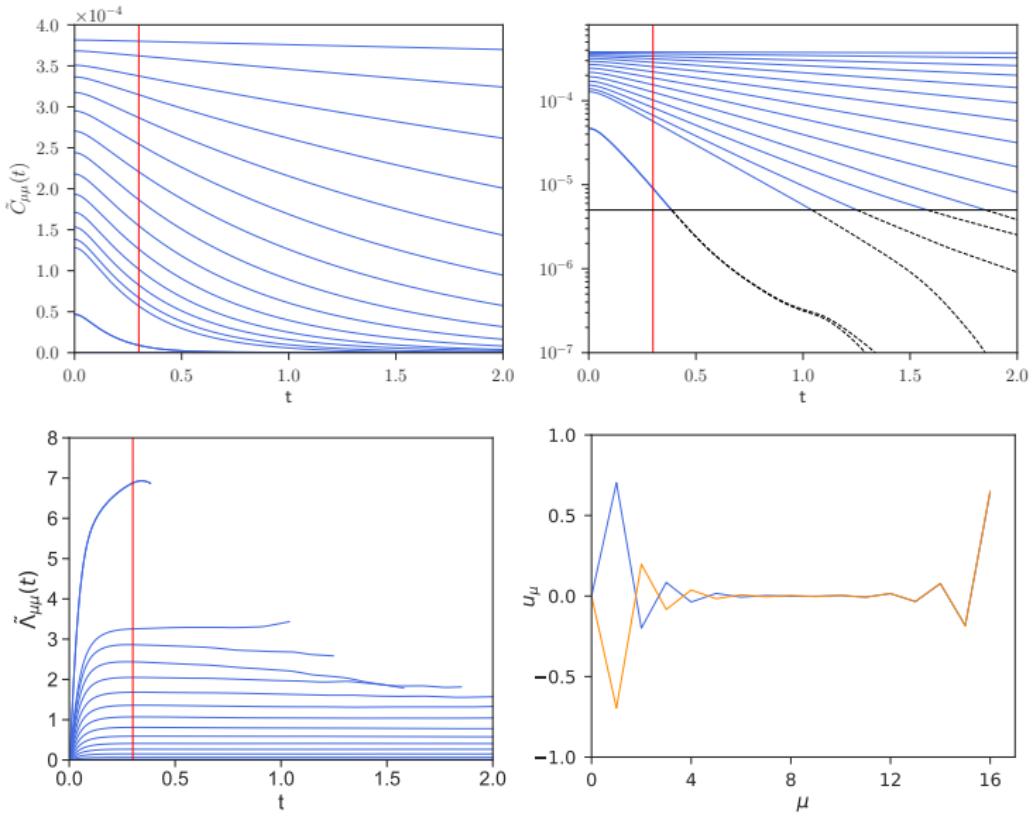
Bines de tamaño $\Delta z = 2\sigma \rightarrow 16$ nodos de fluido.



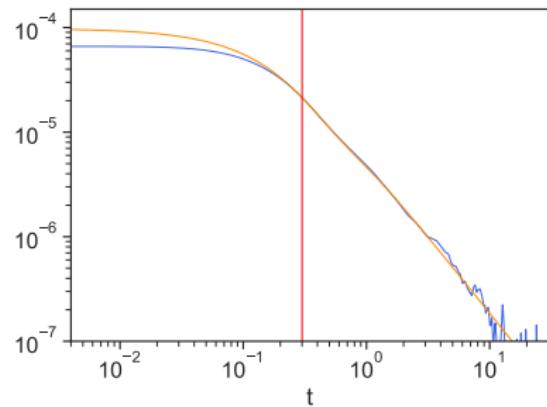
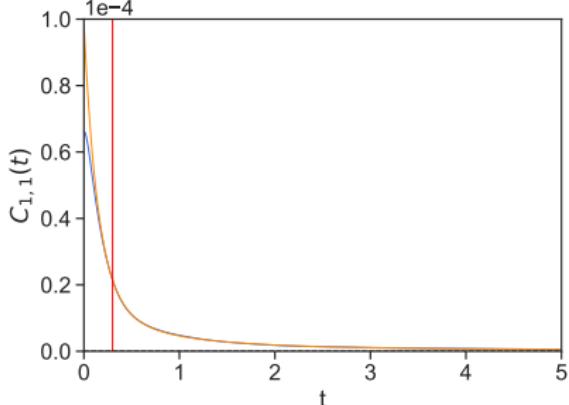
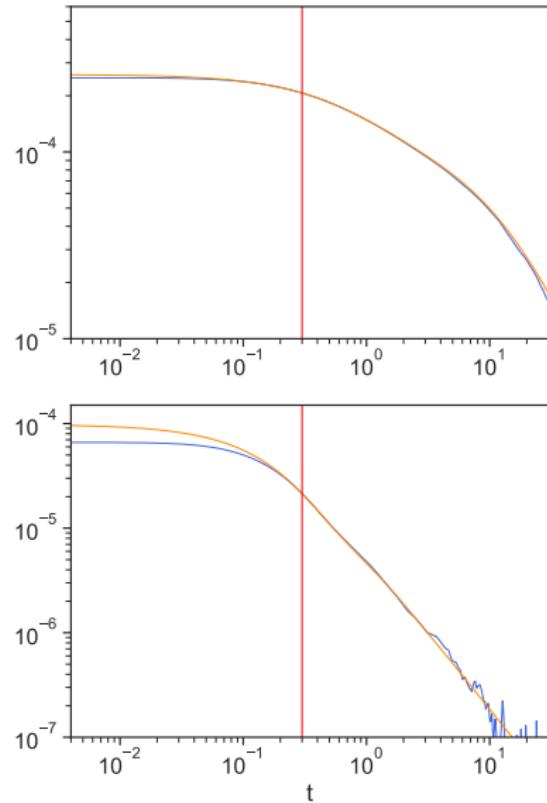
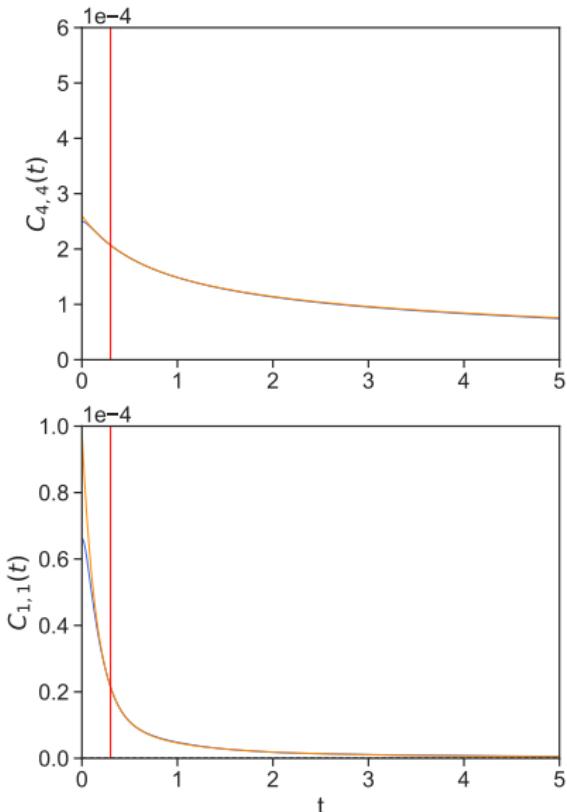
Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ($\Delta z = 2\sigma$)



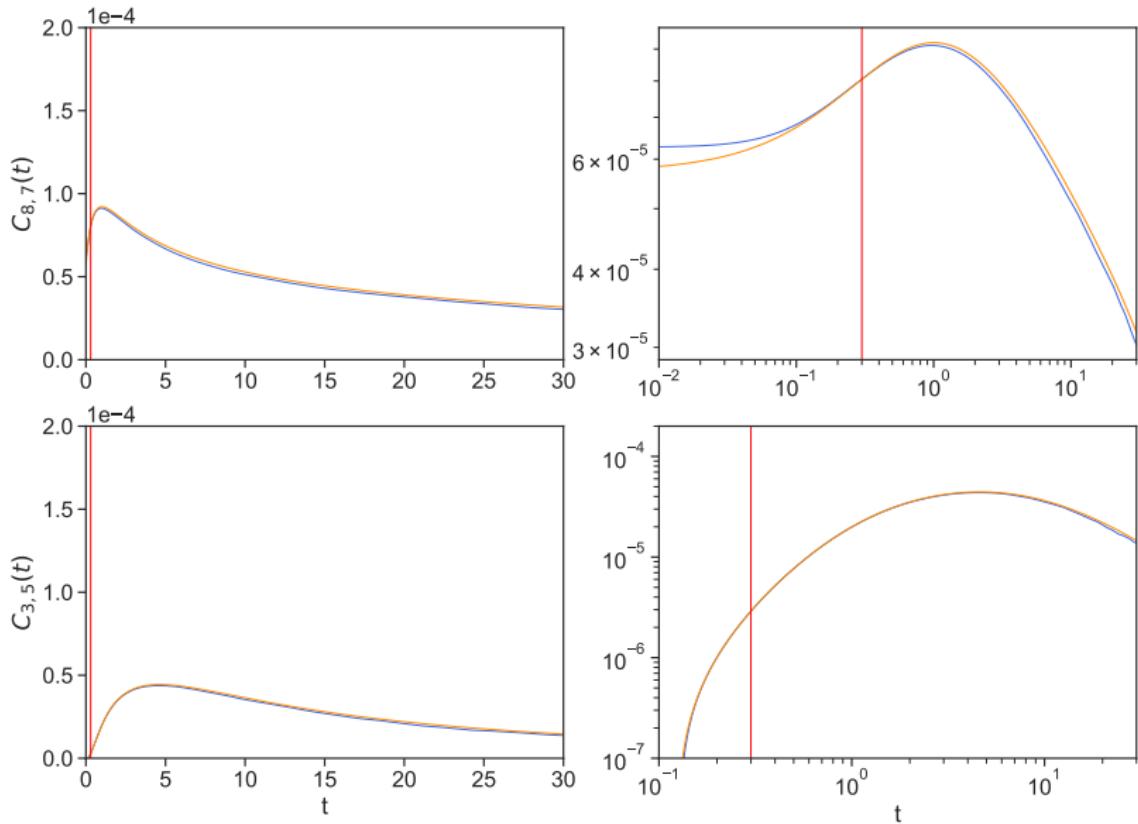
Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ($\Delta z = 2\sigma$)



Predictión de autocorrelaciones ($\Delta z = 2\sigma$)

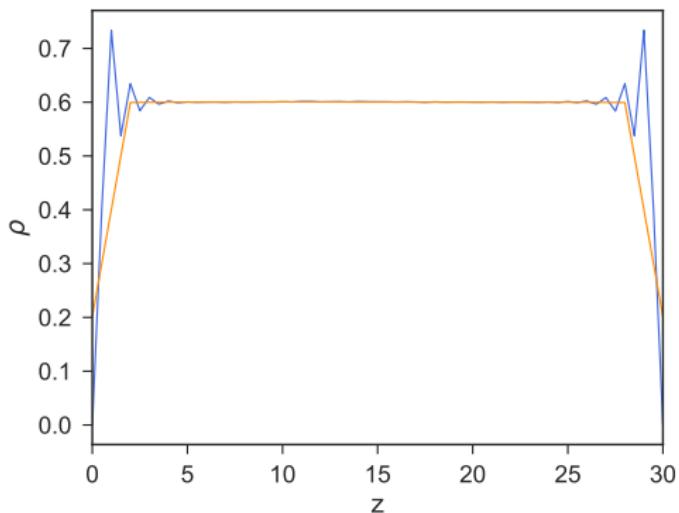


Predictión de correlaciones cruzadas ($\Delta z = 2\sigma$)



Layering de la densidad

El coste de tener una teoría Markoviana válida cerca de las paredes es la pérdida del layering de la densidad.



- Autovalores que cortan la recta $y = 0 \rightarrow$ No puede ser válida la hipótesis Markoviana cerca de la pared.

- Autovalores que cortan la recta $y = 0 \rightarrow$ No puede ser válida la hipótesis Markoviana cerca de la pared.
- Las predicciones en el centro del canal son buenas, pero no cerca de las paredes.

- Autovalores que cortan la recta $y = 0 \rightarrow$ No puede ser válida la hipótesis Markoviana cerca de la pared.
- Las predicciones en el centro del canal son buenas, pero no cerca de las paredes.
- Teoría Markoviana válida si el tamaño de bin es superior a la distancia molecular \rightarrow **pérdida del layering**.

- Autovalores que cortan la recta $y = 0 \rightarrow$ No puede ser válida la hipótesis Markoviana cerca de la pared.
- Las predicciones en el centro del canal son buenas, pero no cerca de las paredes.
- Teoría Markoviana válida si el tamaño de bin es superior a la distancia molecular \rightarrow **pérdida del layering**.
- D. Duque-Zumajo, D. Camargo, J. A. de la Torre, Farid Chejne, and Pep Español. Discrete hydrodynamics near solid walls: non-Markovian effects and slip. *Physical Review E*, 2019.

Condición de contorno de slip

Matrices no locales de transporte

$$\eta_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \left\langle \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t') \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle$$

$$G_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \left\langle \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t') \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle$$

$$H_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \left\langle \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t') \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle$$

$$\gamma_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \left\langle \hat{\mathbf{F}}_\mu^x(t') \hat{\mathbf{F}}_\nu^x \right\rangle$$

El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de $C(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = - \int_0^t dt' \left\langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \right\rangle = -k_B T M(t)$$

El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de $C(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = - \int_0^t dt' \left\langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \right\rangle = -k_B T M(t)$$

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

$$M(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \rangle$$

El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de $C(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = - \int_0^t dt' \left\langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \right\rangle = -k_B T M(t)$$

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

$$M(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \rangle$$

- La derivada temporal del momento viene dada por

$$i\mathcal{L}\hat{g}_\mu = \hat{F}_\mu - \frac{\hat{\sigma}_\mu - \hat{\sigma}_{\mu-1}}{\Delta z}$$

El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de $C(t)$

$$\frac{d}{dt} C(t) = - \int_0^t dt' \left\langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \right\rangle = -k_B T M(t)$$

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

$$M(t) = \frac{1}{k_B T} \int_0^t dt' \langle i\mathcal{L}\hat{g}(t') i\mathcal{L}\hat{g}^T \rangle$$

- La derivada temporal del momento viene dada por

$$i\mathcal{L}\hat{g}_\mu = \hat{F}_\mu - \frac{\hat{\sigma}_\mu - \hat{\sigma}_{\mu-1}}{\Delta z}$$

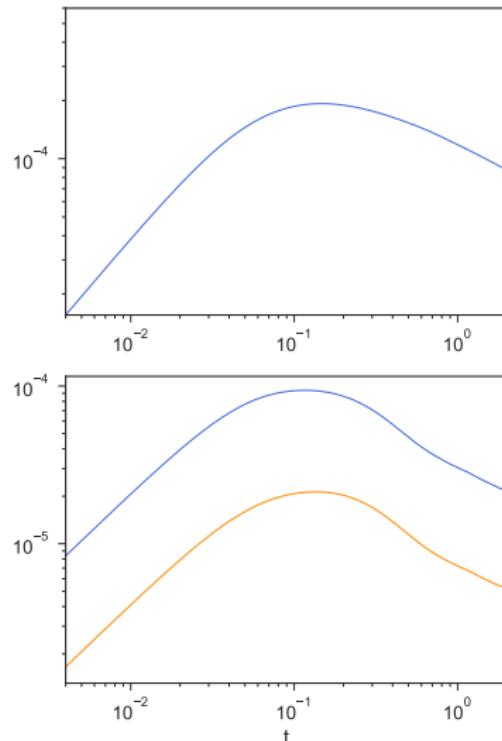
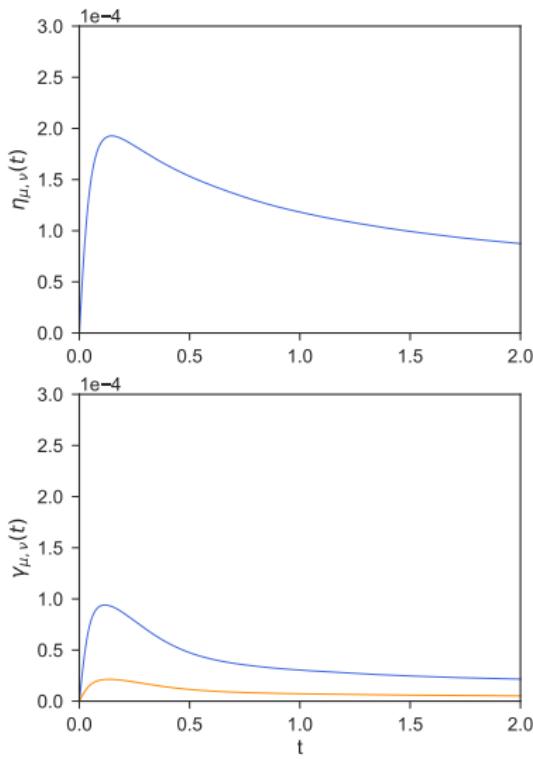
- Podemos expresar $M(t)$ en función de los kernels de transporte

$$M(t) = \mathcal{D}^T \cdot \eta(t) \cdot \mathcal{D} + G(t) \cdot \mathcal{D} + \mathcal{D}^T \cdot H(t) + \gamma(t)$$

donde \mathcal{D} es el operador derivada adelantada.

El problema del plateau

$\eta_{10,10}(t)$ (centro del canal), $\gamma_{1,1}$ (azul) y $\gamma_{2,2}$ (naranja).



Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

- Identidad matemática: $\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M(t)$

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

- Identidad matemática: $\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M(t)$
- Fórmula de Green-Kubo corregida $M^* = M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot C(0)$

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

- Identidad matemática: $\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M(t)$
- Fórmula de Green-Kubo corregida $M^* = M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot C(0)$
- Evolución de la matriz de correlaciones

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\underbrace{k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau)}_{\Lambda^*} \cdot C(t)$$

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

- Identidad matemática: $\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M(t)$
- Fórmula de Green-Kubo corregida $M^* = M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot C(0)$
- Evolución de la matriz de correlaciones

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\underbrace{k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau)}_{\Lambda^*} \cdot C(t)$$

- Evolución del campo de momento

$$\frac{d}{dt} g(t) = -\Lambda^* \cdot g(t)$$

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M^* \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t)$$

- Identidad matemática: $\frac{d}{dt} C(t) = -k_B T \cdot M(t)$
- Fórmula de Green-Kubo corregida $M^* = M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot C(0)$
- Evolución de la matriz de correlaciones

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\underbrace{k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau)}_{\Lambda^*} \cdot C(t)$$

- Evolución del campo de momento

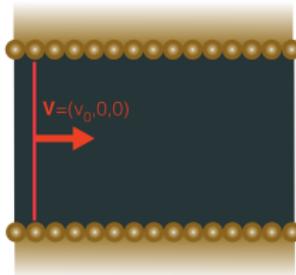
$$\frac{d}{dt} g(t) = -\Lambda^* \cdot g(t)$$

- Evolución de $g(t)$ en función de la velocidad: $\mathbf{v}_\mu^x = \sum_\nu \rho_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{g}_\nu^x$

$$\frac{d}{dt} g(t) = -\mathcal{V} \cdot M(\tau) \cdot \underbrace{C^{-1}(\tau) \cdot C(0) \cdot v(t)}_{\bar{v}(t)}$$

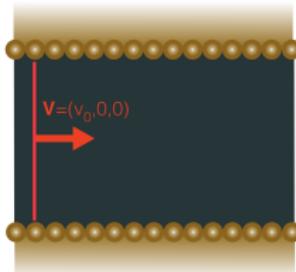
Simulación de un plug flow

- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



Simulación de un plug flow

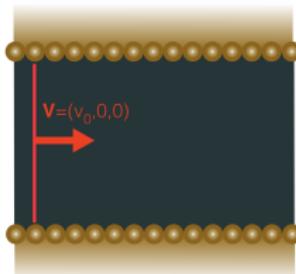
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

Simulación de un plug flow

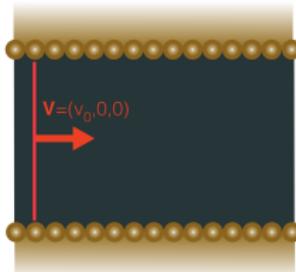
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico ($T = 2$, $\rho = 0.6$).

Simulación de un plug flow

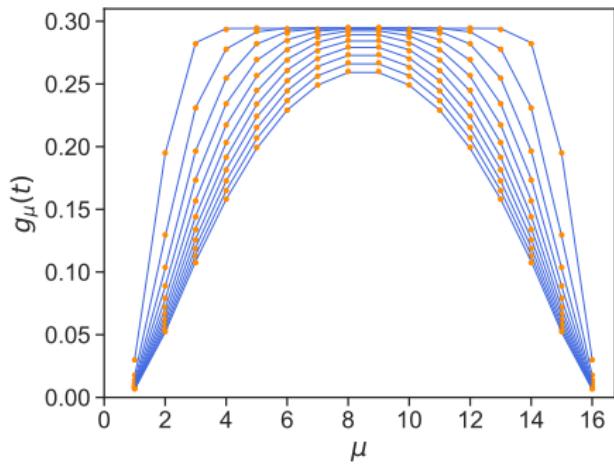
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico ($T = 2$, $\rho = 0.6$).
- Medimos $g_\mu^x(t)$ en cada uno de los nodos del sistema.

Predicciones del plug flow

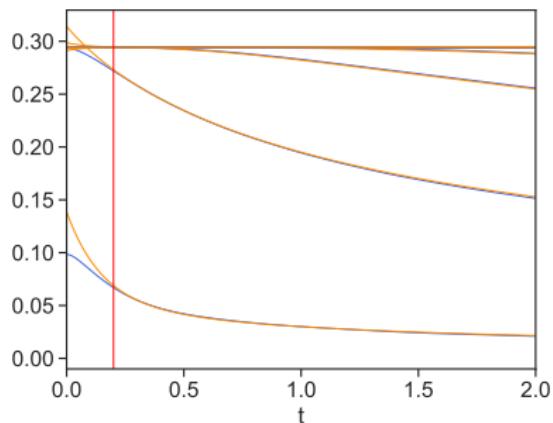
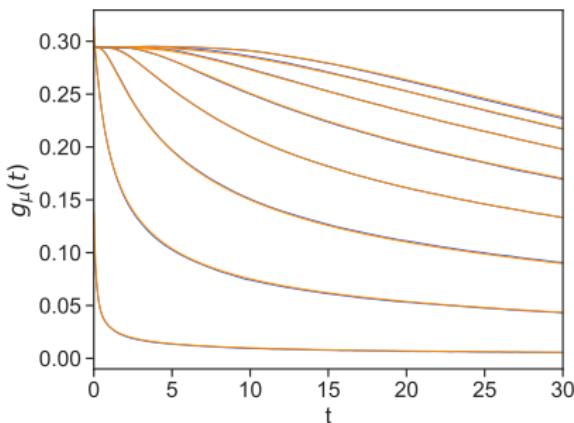
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



Predicciones (con $\tau = 0.3$) del momento medido para los tiempos $t = 1, 3, \dots, 21$ (en orden descendente).

Predicciones del plug flow

El momento medido y las predicciones para los nodos
 $\mu = 1, 2, \dots, 8$ en orden ascendente.



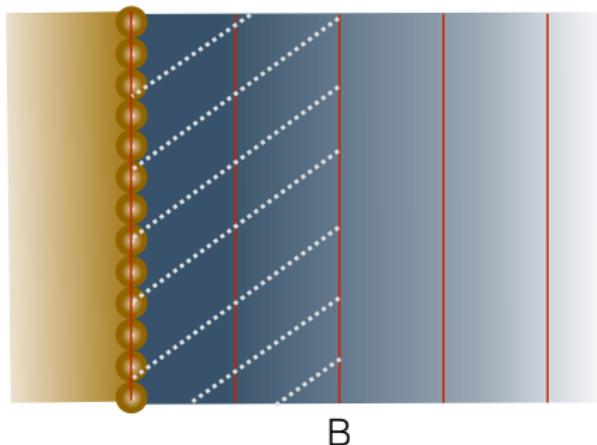
Interacción fluido-sólido a través de **fuerzas de fricción**



Interacción fluido-sólido a través de **condiciones de contorno**

La condición de contorno

- Derivamos condiciones de contorno cerca de la pared.
- Para ello seleccionamos una **región de contorno** compuesta por B bines cerca de la pared.



La condición de contorno

- Región de contorno compuesta por B bines cerca de la pared.
① La evolución del momento obedece la ecuación

$$\frac{d}{dt}g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

La condición de contorno

- Región de contorno compuesta por B bines cerca de la pared.

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

$$\frac{d}{dt}g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

- ② El campo de velocidad dentro de la región es lineal

$$\bar{\mathbf{v}}_{\mu}^x = \bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x + \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}} (\mu \Delta z - z_{\text{wall}})$$

- z_{wall} : posición de la pared.
- $\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x$: velocidad en z_{wall} .
- $\dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}$: gradiente de la velocidad.

$$\rightarrow B = 2$$

La condición de contorno

- Región de contorno compuesta por B bines cerca de la pared.

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

$$\frac{d}{dt}g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

- ② El campo de velocidad dentro de la región es lineal

$$\bar{\mathbf{v}}_{\mu}^x = \bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x + \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}} (\mu \Delta z - z_{\text{wall}})$$

- z_{wall} : posición de la pared.
- $\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x$: velocidad en z_{wall} .
- $\dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}$: gradiente de la velocidad.

$$\rightarrow B = 2$$

- ③ La fuerza sobre la región de contorno es muy pequeña.

$$\rightarrow t > 2$$

La condición de contorno

- Región de contorno compuesta por B bines cerca de la pared.

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

$$\frac{d}{dt}g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

- ② El campo de velocidad dentro de la región es lineal

$$\bar{\mathbf{v}}_{\mu}^x = \bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x + \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}} (\mu \Delta z - z_{\text{wall}})$$

- z_{wall} : posición de la pared.
- $\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x$: velocidad en z_{wall} .
- $\dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}$: gradiente de la velocidad.

$$\rightarrow B = 2$$

- ③ La fuerza sobre la región de contorno es muy pequeña.

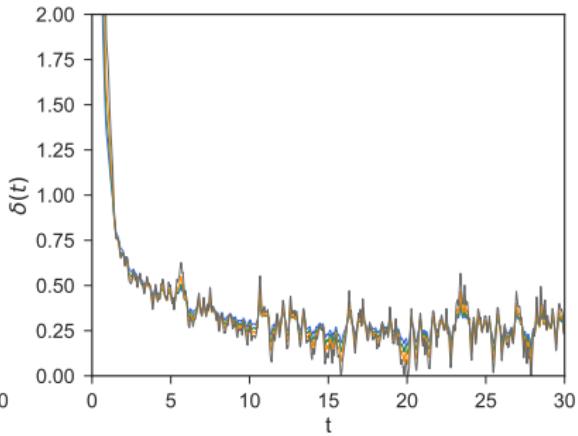
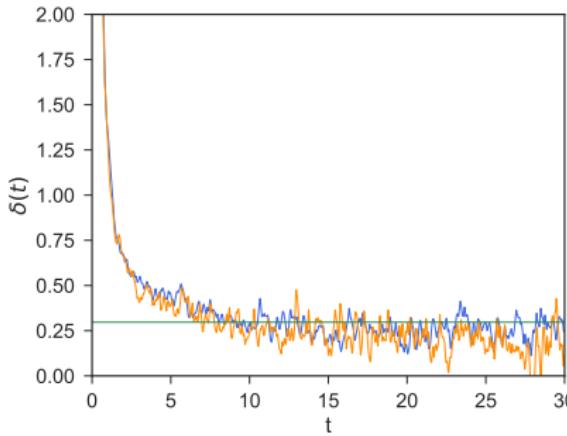
$$\rightarrow t > 2$$

- Condición de contorno y longitud de slip δ

$$\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x = \delta \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}} \quad \delta = \frac{\eta - G}{\gamma - H}$$

Validación de la condición de contorno de slip

- Medimos la longitud de *slip* a través de $\delta(t) = \frac{\vec{v}_{\text{wall}}^x(t)}{\dot{\gamma}_{\text{wall}}(t)}$
- La longitud de *slip* $\delta = \frac{\eta - G}{\gamma - H}$

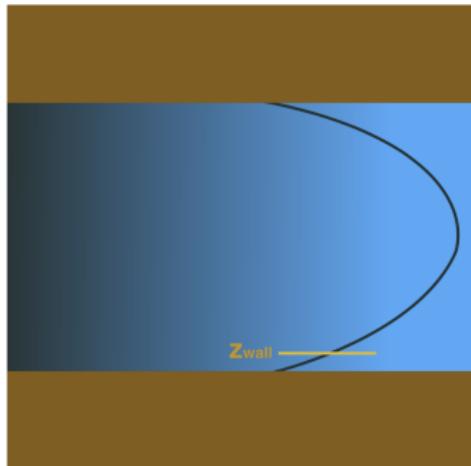


- La longitud de slip no depende del tamaño del canal (izq.) y es independiente de τ (dcha.).

Condición en el contorno con teoría no local

Teoría no local **sin condiciones de contorno** que nos permite obtener una condición **en** el contorno:

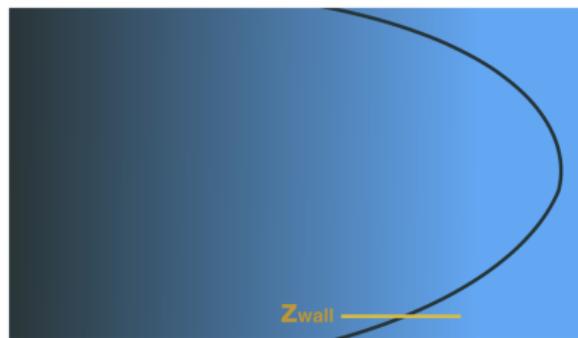
$$\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x(t) = \delta \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}(t)$$



Condición de contorno en teoría local

Teoría local que tenga en cuenta la presencia del sólido a través de condiciones de contorno:

$$\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x(t) = \delta \dot{\gamma}_{\text{wall}}(t)$$



Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

- Versión discreta de la ecuación local $\partial_t g(z, t) = \nu \frac{\partial^2}{\partial z^2} g(z, t)$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x(t) = \nu \frac{1}{\Delta z^2} (\mathbf{g}_{\mu-1}^x(t) + \mathbf{g}_{\mu+1}^x(t) - 2\mathbf{g}_\mu^x(t))$$

donde la viscosidad cinemática es $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

- Versión discreta de la ecuación local $\partial_t g(z, t) = \nu \frac{\partial^2}{\partial z^2} g(z, t)$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x(t) = \nu \frac{1}{\Delta z^2} (\mathbf{g}_{\mu-1}^x(t) + \mathbf{g}_{\mu+1}^x(t) - 2\mathbf{g}_\mu^x(t))$$

donde la viscosidad cinemática es $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

- Ecuación hidrodinámica no local

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x(t) = & - \sum_{\nu} \mathcal{V}_\nu \frac{[\eta_{\mu\nu} - \eta_{\mu-1\nu} - \eta_{\mu\nu-1} + \eta_{\mu-1\nu-1}]}{\Delta z^2} \bar{\mathbf{v}}_\nu^x \\ & + \sum_{\nu} \mathcal{V}_\nu \frac{[G_{\mu\nu} - G_{\mu\nu-1}]}{\Delta z} \bar{\mathbf{v}}_\nu^x + \sum_{\nu} \mathcal{V}_\nu \frac{[H_{\mu\nu} - H_{\mu-1\nu}]}{\Delta z} \bar{\mathbf{v}}_\nu^x \\ & - \sum_{\nu} \mathcal{V}_\nu \gamma_{\mu\nu} \bar{\mathbf{v}}_\nu^x \end{aligned}$$

Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

- Versión discreta de la ecuación local $\partial_t g(z, t) = \nu \frac{\partial^2}{\partial z^2} g(z, t)$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x(t) = \nu \frac{1}{\Delta z^2} (\mathbf{g}_{\mu-1}^x(t) + \mathbf{g}_{\mu+1}^x(t) - 2\mathbf{g}_\mu^x(t))$$

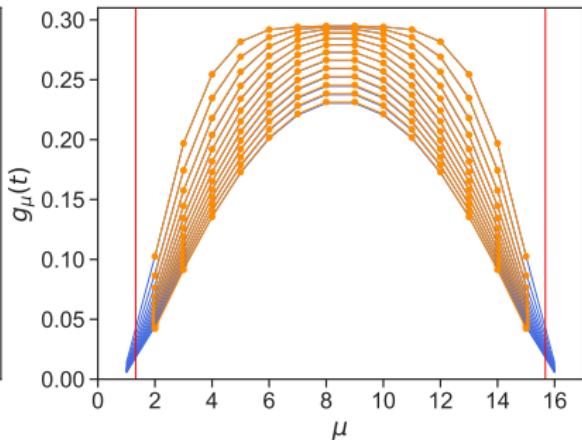
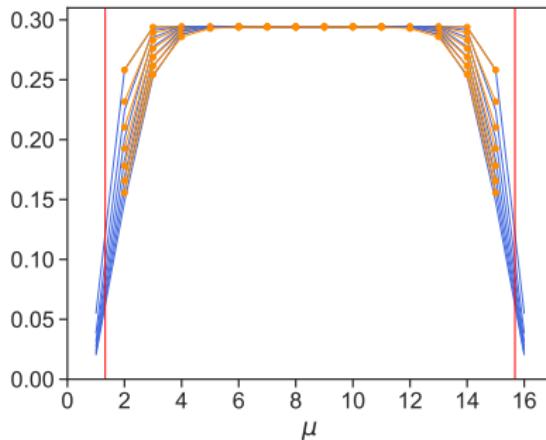
donde la viscosidad cinemática es $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

- Ecuación hidrodinámica no local

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^x(t) = & - \sum_{\nu} \mathcal{V}_{\nu} \frac{[\eta_{\mu\nu} - \eta_{\mu-1\nu} - \eta_{\mu\nu-1} + \eta_{\mu-1\nu-1}]}{\Delta z^2} \bar{\mathbf{v}}_{\nu}^x \\ & + \sum_{\nu} \mathcal{V}_{\nu} \frac{[G_{\mu\nu} - G_{\mu\nu-1}]}{\Delta z} \bar{\mathbf{v}}_{\nu}^x + \sum_{\nu} \mathcal{V}_{\nu} \frac{[H_{\mu\nu} - H_{\mu-1\nu}]}{\Delta z} \bar{\mathbf{v}}_{\nu}^x \\ & - \sum_{\nu} \mathcal{V}_{\nu} \gamma_{\mu\nu} \bar{\mathbf{v}}_{\nu}^x \end{aligned}$$

- Empleamos la condición de contorno de $slip$ $\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x = \dot{\delta\gamma}_{\text{wall}}$ aplicada en z_{wall} .

Predicciones locales



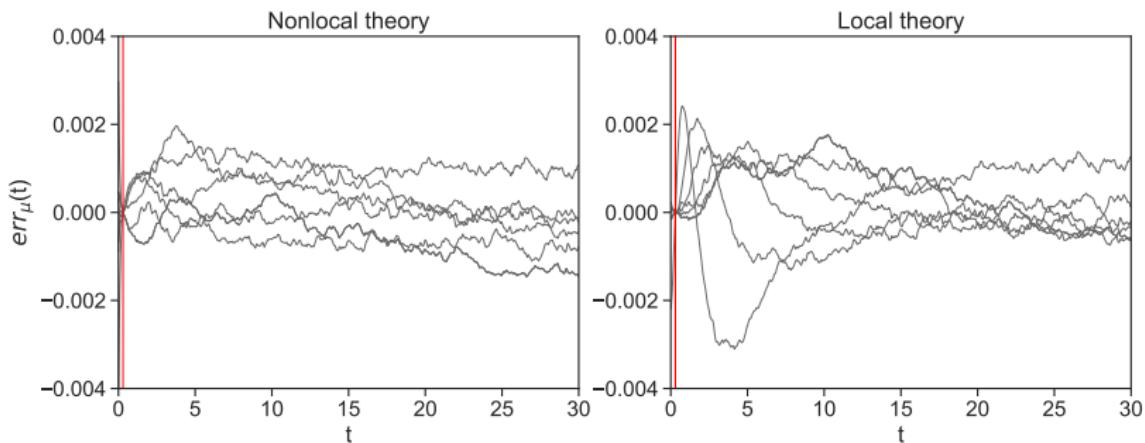
Predictión local y medición del perfil del momento.

Izq.: $t = 0.3, 0.6, \dots, 2.1$ en orden descendente.

Dcha.: $t = 5, 7, \dots, 29$ en orden descendente.

Comparación de errores entre teorías local y no local

$$err_{\mu}(t) = g_{\mu}(t) - g_{\mu}^{\text{predict}}(t)$$



- Fórmula de Green-Kubo corregida que evita el **problema del plateau** en los kernels de transporte.

- Fórmula de Green-Kubo corregida que evita el **problema del plateau** en los kernels de transporte.
- **Condición de contorno** a partir de la teoría no local.

- Fórmula de Green-Kubo corregida que evita el **problema del plateau** en los kernels de transporte.
- **Condición de contorno** a partir de la teoría no local.
- Errores en la teoría local debido a **efectos no locales** que no captura.

- Fórmula de Green-Kubo corregida que evita el **problema del plateau** en los kernels de transporte.
- **Condición de contorno** a partir de la teoría no local.
- Errores en la teoría local debido a **efectos no locales** que no captura.
- La **longitud de slip** no depende de la geometría del sistema.

- Fórmula de Green-Kubo corregida que evita el **problema del plateau** en los kernels de transporte.
- **Condición de contorno** a partir de la teoría no local.
- Errores en la teoría local debido a **efectos no locales** que no captura.
- La **longitud de slip** no depende de la geometría del sistema.
- Pep Español, J.A.de la Torre, and D.Duque-Zumajo. Solution to the plateau problem in the Green-Kubo formula. *Physical Review E*, 99(2), 2019.
- D. Duque-Zumajo, J.A. de la Torre, D. Camargo, and Pep Español. Slip in nanohydrodynamics. *Physical Review Letters*, 2019.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.
- ④ Efectos no Markovianos cerca de la pared cuando el tamaño de bin es inferior a la distancia molecular.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.
- ④ Efectos no Markovianos cerca de la pared cuando el tamaño de bin es inferior a la distancia molecular.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.
- ④ Efectos no Markovianos cerca de la pared cuando el tamaño de bin es inferior a la distancia molecular.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.
- ⑥ Excelentes predicciones del momento de un *plug flow* empleando los kernels de transporte corregidos.

Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Ecuaciones de la hidrodinámica para un fluido en contacto con paredes planas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.
- ④ Efectos no Markovianos cerca de la pared cuando el tamaño de bin es inferior a la distancia molecular.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.
- ⑥ Excelentes predicciones del momento de un *plug flow* empleando los kernels de transporte corregidos.
- ⑦ La longitud de slip no depende de la geometría del sistema.

Trabajo futuro

① Estudio de los efectos no Markovianos.

- Modelos más realistas para el sólido.
- Modificar el punto termodinámico.

② Teoría no isotérmica.

- Transporte de calor entre sólidos y fluidos.
- Nanopartículas y sales fundidas → Aplicación en almacenamiento térmico en la industria termosolar.



Nanoscale hydrodynamics near solids

Julio 2019

Diego Duque Zumajo

Dual basis functions y mass matrix

- We can construct continuum y discrete fields from dual basis functions $\delta_\mu(\mathbf{r})$ y $\psi_\mu(\mathbf{r})$

$$v_\mu = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \delta_\mu(\mathbf{r}), \quad \bar{v}(\mathbf{r}) = \sum_\mu v_\mu \psi_\mu(\mathbf{r})$$

- The usual mass matrix of the finite element method is

$$M_{\mu\nu}^\Phi = \left(\Phi_\mu \Phi_\nu \right)$$

where we have introduced the notation $\left(\cdots \right) = \int d\mathbf{r} \dots$

- We introduce the discrete velocity field in terms of $M_{\mu\nu}^\Phi$

$$\tilde{\mathbf{v}}_\mu = \sum_\nu \mathcal{V}_\mu [M^\Phi]_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{v}_\nu$$

Validez hipótesis Markoviana

- Ecuación de Mori

$$\frac{d}{dt} C(t) = -L \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t') \quad (1)$$

- Mori con aproximación Markoviana

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\Lambda^* \cdot C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \quad (2)$$

- Para $t = 0$ (1) quedaría

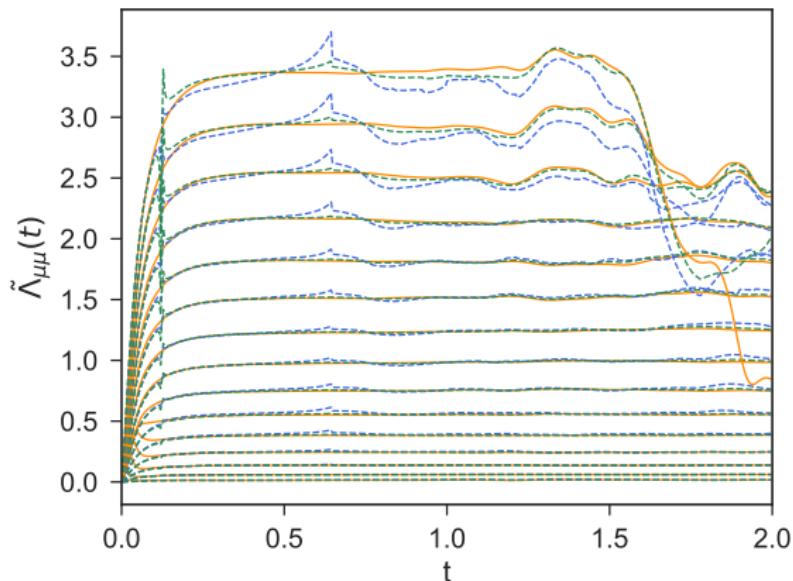
$$\frac{d}{dt} C(0) = -L$$

- Esto implica por (2)

$$M^* = 0 \quad (3)$$

Matriz $\tilde{\Lambda}$

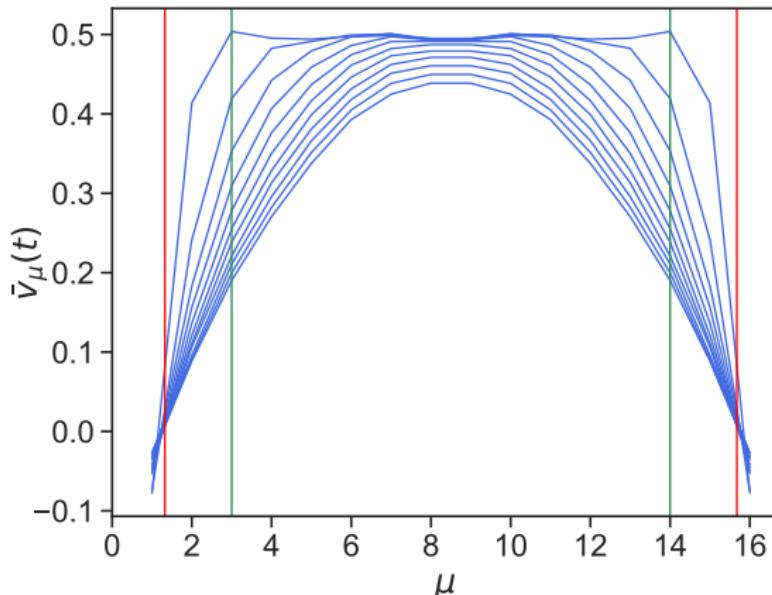
- Base de $C(t)$ en $t = 0.15$.
- Base de $C(t)$ en $t = 0.30$.
- Base de $C(t)$ evolucionando con el tiempo.



Perfil de velocidad

$t = 1, 3, \dots, 23$.

$$\bar{\mathbf{v}}_\mu^x = \sum_{\nu} \bar{\rho}_{\mu\nu}^{-1} \mathbf{g}_\nu^x, \quad \bar{\rho}_{\mu\nu} = \frac{C_{\mu\nu}(\tau)}{k_B T} \mathcal{V}_\mu$$



Definición de η , G , γ , H

$$\eta = \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bin}}} \mathcal{V}_\nu \eta_{B\nu}$$

$$G = \frac{1}{S} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bin}}} \mathcal{V}_\nu \sum_{\mu=1}^B \mathcal{V}_\mu G_{\mu\nu}$$

$$\gamma = \frac{1}{S} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bin}}} \mathcal{V}_\nu \sum_{\mu=1}^B \mathcal{V}_\mu \gamma_{\mu\nu}$$

$$H = \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bin}}} \mathcal{V}_\nu H_{B\nu}$$

Definición de η , G , γ , H

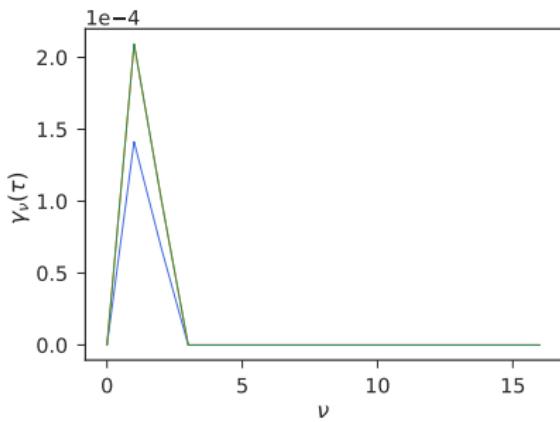
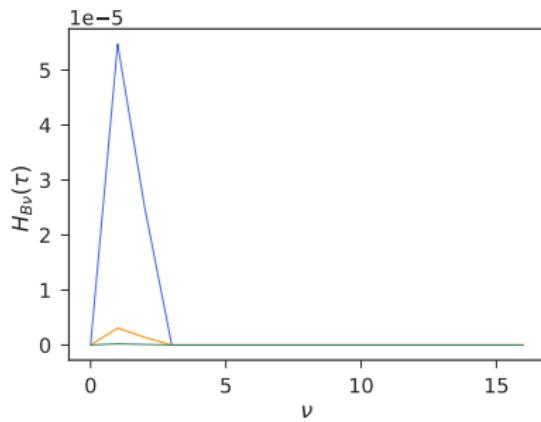
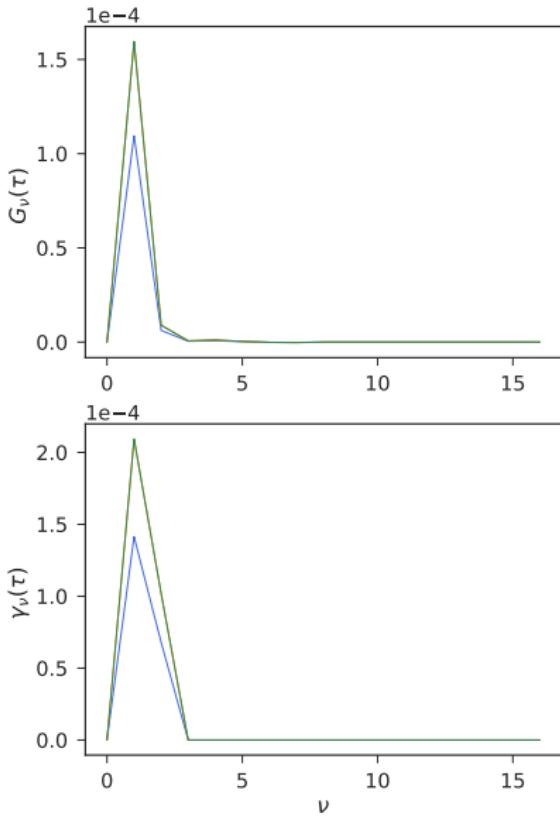
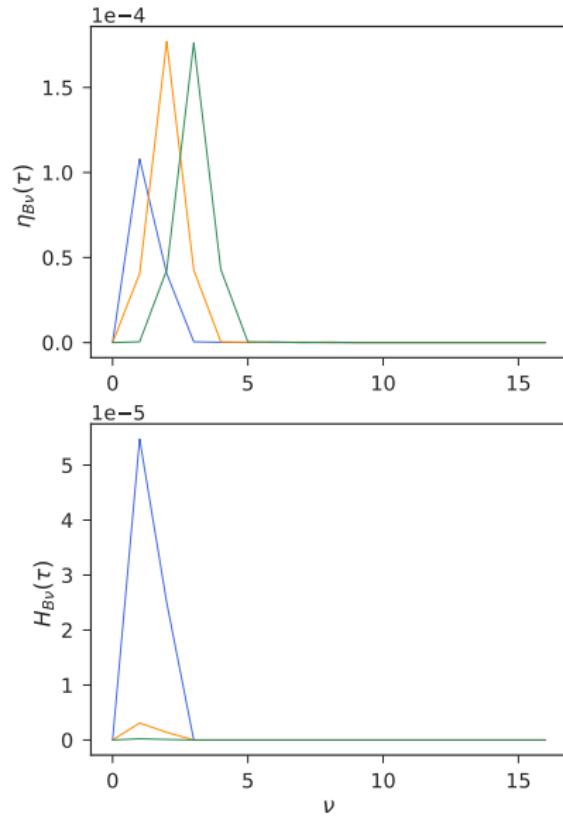
$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\sigma}_B^{xz}(t) \hat{\sigma}^{xz} \rangle^{\text{eq}}$$

$$G = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\mathbf{F}}^x(t) \hat{\sigma}^{xz} \rangle^{\text{eq}}$$

$$H = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\sigma}_B^{xz}(t) \hat{\mathbf{F}}^x \rangle^{\text{eq}}$$

$$\gamma = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\mathbf{F}}^x(t) \hat{\mathbf{F}}^x \rangle^{\text{eq}}$$

Matrices de transporte para distintos valores de B



¿Cómo depende η' y γ' de τ ?

$$\delta = \frac{\eta'}{\gamma'}$$

$$\eta' = \eta - G$$

$$\gamma' = \gamma - H$$

