

# 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 nanoescala (1 – 100 nm).

# Motivación

- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ( $1 - 100 \text{ nm}$ ).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio  $\rightsquigarrow$  DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.

# Motivación

- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ( $1 - 100 \text{ nm}$ ).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio  $\rightsquigarrow$  DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- Condición de contorno de *slip*

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

# Motivación

- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ( $1 - 100 \text{ nm}$ ).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio  $\rightsquigarrow$  DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

# Motivación

- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ( $1 - 100 \text{ nm}$ ).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio  $\rightsquigarrow$  DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- Condición de contorno de *slip*

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

- 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].

# Motivación

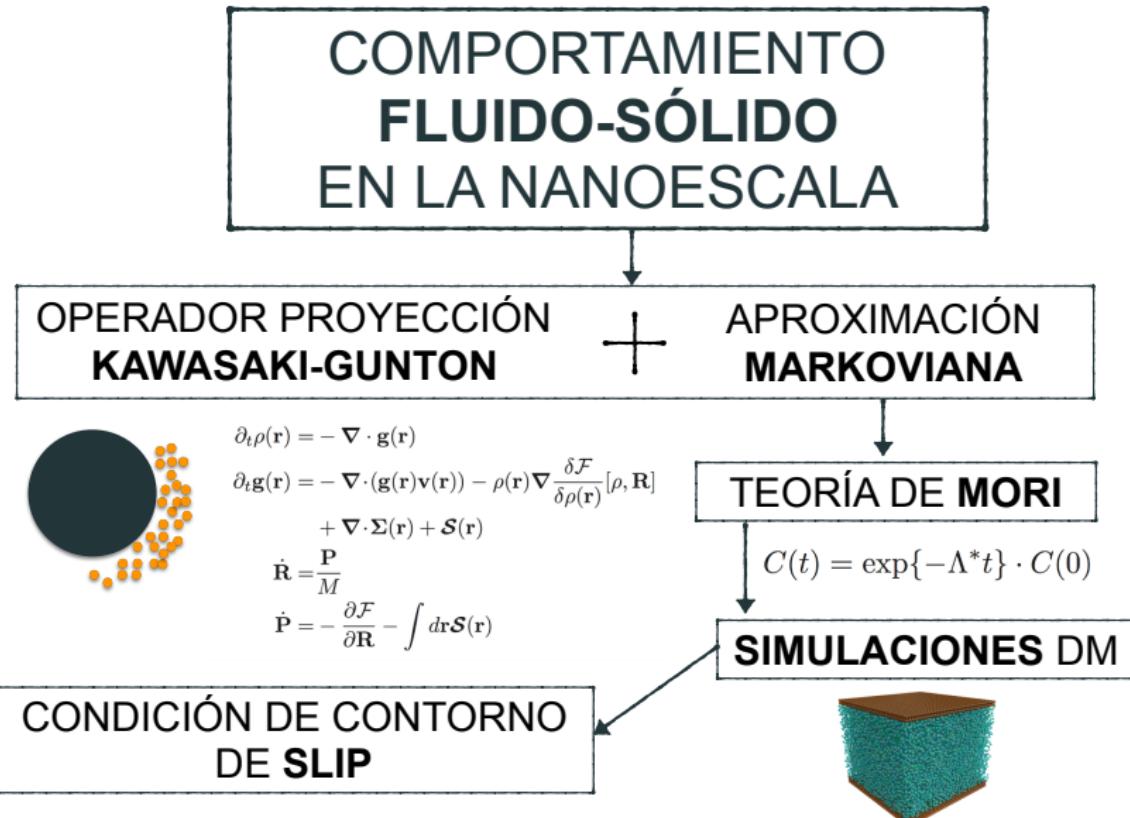
- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ( $1 - 100 \text{ nm}$ ).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio  $\rightsquigarrow$  DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

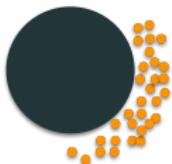
- Fricción entre dos paredes [Petravic 2007].
- La expresión para  $\gamma$  sufre del *problema del plateau*.



## COMPORTAMIENTO FLUIDO-SÓLIDO EN LA NANOESCALA

OPERADOR PROYECCIÓN  
**KAWASAKI-GUNTON**

APROXIMACIÓN  
**MARKOVIANA**



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

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

$$+ \nabla \cdot \Sigma(\mathbf{r}) + \mathcal{S}(\mathbf{r})$$

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

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

TEORÍA DE MORI

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

SIMULACIONES DM

CONDICIÓN DE CONTORNO  
DE SLIP



# **Teoría hidrodinámica para fluidos cerca de sólidos**

---

## El sistema y las variables relevantes

- Estudiamos un fluido de  $N$  partículas en contacto con una esfera sólida compuesta por  $N'$  partículas.

## El sistema y las variables relevantes

- Estudiamos un fluido de  $N$  partículas en contacto con una esfera sólida compuesta por  $N'$  partículas.
- Variables relevantes

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

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

# El sistema y las variables relevantes

- Estudiamos un fluido de  $N$  partículas en contacto con una esfera sólida compuesta por  $N'$  partículas.
- 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 de las variables relevantes

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

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana

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

- Término reversible:

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana

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

- Término reversible:

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

- Colectividad relevante

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana

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

- Término reversible:

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

- Colectividad relevante

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

- La matriz disipativa viene dada por la fórmula de Green-Kubo

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Kawasaki-Gunton y aproximación Markoviana

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

- Término reversible:

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

- Colectividad relevante

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

- La matriz disipativa viene dada por la fórmula de Green-Kubo

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

- El operador de proyección de Kawasaki-Gunton

$$\mathcal{Q}_{t'} \hat{F}(z) = \hat{F}(z) - \text{Tr}[\bar{\rho}_{t'} \hat{F}] - \sum_i (\hat{A}_i(z) - a_i(t')) \frac{\partial}{\partial a_i(t')} \text{Tr}[\bar{\rho}_{t'} \hat{F}] \quad 5$$

# 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 la densidad de energía libre de un fluido en presencia de una esfera sólida.
- $\boldsymbol{\Sigma}(\mathbf{r})$ : tensor de tensiones del fluido.
- $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ : densidad de 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  $\Sigma(\mathbf{r})$

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

- La densidad de 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

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

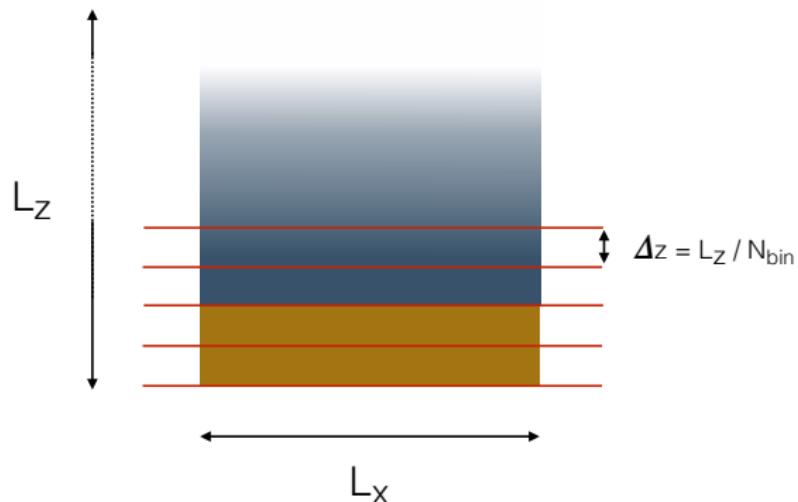
$$H_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

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

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

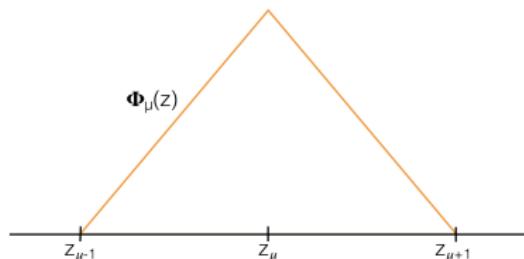
# Discretización

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



# 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

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

# Ecuaciones discretas de la hidrodinámica

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \rho_\mu &= \int d\mathbf{r} \bar{\rho} \cdot \nabla \delta_\mu \\ \frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu &= \int d\mathbf{r} \bar{\rho} \nabla \cdot \nabla \delta_\mu - \sum_\nu \int d\mathbf{r} \bar{\rho} \delta_\mu \nabla \delta_\nu \frac{\partial F}{\partial \rho_\nu}(\rho) \\ &\quad - \sum_\nu \mathcal{V}_\nu \frac{\mathbf{n} \cdot [\eta_{\mu\nu} - \eta_{\mu-1\nu} - \eta_{\mu\nu-1} + \eta_{\mu-1\nu-1}]}{\Delta z^2} : \mathbf{n} \tilde{\mathbf{v}}_\nu \\ &\quad + \sum_\nu \mathcal{V}_\nu \frac{[\mathbf{G}_{\mu\nu} - \mathbf{G}_{\mu\nu-1}]}{\Delta z} \cdot \mathbf{n} \tilde{\mathbf{v}}_\nu \\ &\quad + \sum_\nu \mathcal{V}_\nu \frac{\mathbf{n} \cdot [\mathbf{H}_{\mu\nu} - \mathbf{H}_{\mu-1\nu}]}{\Delta z} \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\nu \\ &\quad - \sum_\nu \mathcal{V}_\nu \gamma_{\mu\nu} \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\nu\end{aligned}$$

## Una teoría más simple

- Necesitaríamos obtener demasiada información para calcular las ecuaciones de la hidrodinámica
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - **G** y **H**: 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 9 componentes independientes.

## Una teoría más simple

- Necesitaríamos obtener demasiada información para calcular las ecuaciones de la hidrodinámica
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{H}$ : 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 9 componentes independientes.
- Simplificaciones
  - ① Paredes planas.
  - ② Flujos planos.

## Una teoría más simple

- Necesitaríamos obtener demasiada información para calcular las ecuaciones de la hidrodinámica
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{H}$ : 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 9 componentes independientes.
- Simplificaciones
  - ① Paredes planas.
  - ② Flujos planos.
- Después de las simplificaciones podemos separar la evolución de las variables relevantes en dos contribuciones: normal y paralela.

## Evolución normal y paralela

- Evolución normal

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

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

## Evolución 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 para  $x$

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

# Evolución 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 para  $x$

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

- 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

$$\begin{aligned}\eta_{\mu\nu}^{\parallel} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\mu}^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\nu}^{xz} \right\rangle & \eta_{\mu\nu}^{\perp} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\mu}^{zz}(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\nu}^{zz} \right\rangle \\ G_{\mu\nu}^{\parallel} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\mu}^x(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\nu}^{xz} \right\rangle & G_{\mu\nu}^{\perp} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\mu}^z(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\nu}^{zz} \right\rangle \\ H_{\mu\nu}^{\parallel} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\mu}^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\nu}^x \right\rangle & H_{\mu\nu}^{\perp} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_{\mu}^{zz}(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\nu}^z \right\rangle \\ \gamma_{\mu\nu}^{\parallel} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\mu}^x(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\nu}^x \right\rangle & \gamma_{\mu\nu}^{\perp} &= \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\mu}^z(t) \mathcal{Q} \hat{\mathbf{F}}_{\nu}^z \right\rangle\end{aligned}$$

## COMPORTAMIENTO FLUIDO-SÓLIDO EN LA NANOESCALA

OPERADOR PROYECCIÓN  
KAWASAKI-GUNTON



$$\begin{aligned}\partial_t \rho(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}) \\ \partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot (\mathbf{g}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho(\mathbf{r})} [\rho, \mathbf{R}] \\ &\quad + \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}(\mathbf{r}) + \mathcal{S}(\mathbf{r}) \\ \dot{\mathbf{R}} &= \frac{\mathbf{P}}{M} \\ \dot{\mathbf{P}} &= -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{R}} - \int d\mathbf{r} \mathcal{S}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

APROXIMACIÓN  
MARKOVIANA

TEORÍA DE MORI

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

SIMULACIONES DM

CONDICIÓN DE CONTORNO  
DE SLIP



# **Estudio de la Markovianidad en fluidos no confinados**

---

## 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

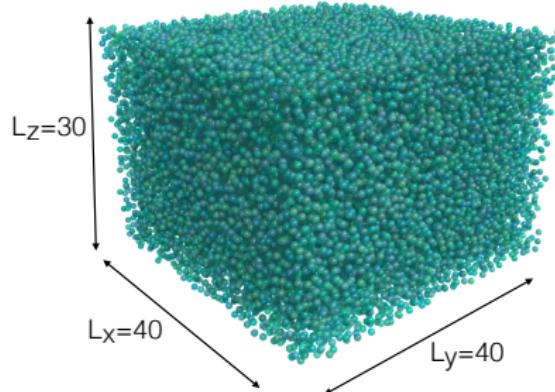
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv \Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial**

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

- Si el comportamiento es Markoviano  $\Lambda^*$  es constante.**

# Simulaciones



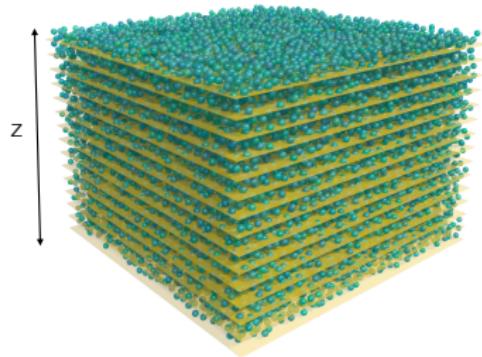
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en  $2.5\sigma$ .
- $L_x = 40$ ,  $L_y = 40$ ,  $L_z = 30$ .
- $dt = 2 \cdot 10^{-4}$ .

# Simulaciones

- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.

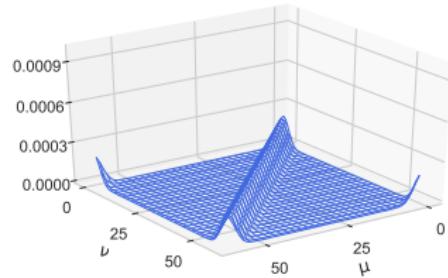
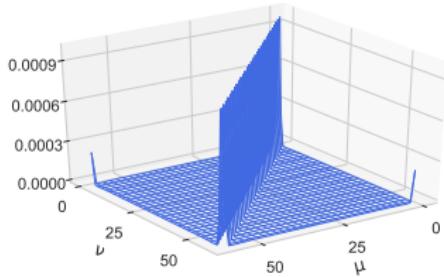
# Simulaciones

- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.
- Fase de producción
  - $1.5 \times 10^6$  pasos de tiempo.
  - $g_\mu^x(t)$  medido cada 10 pasos de tiempo.
  - $z$  discretizado en 60 bins  $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$ .



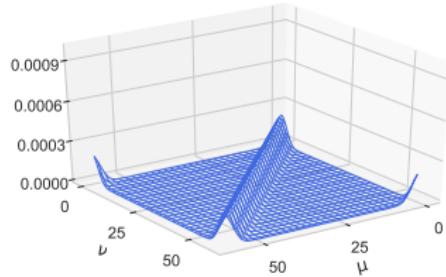
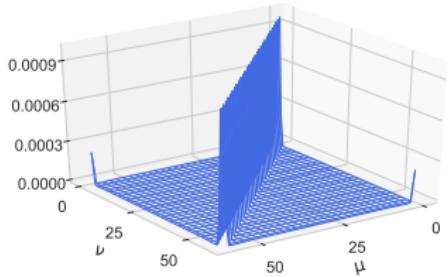
# La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

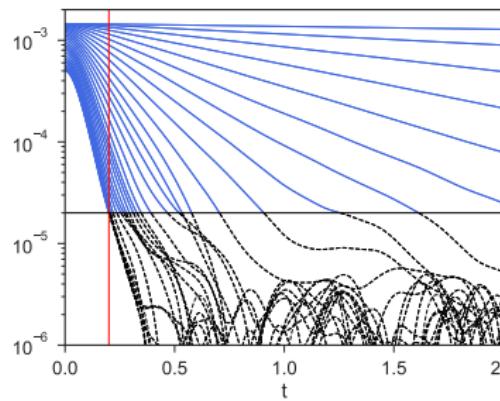
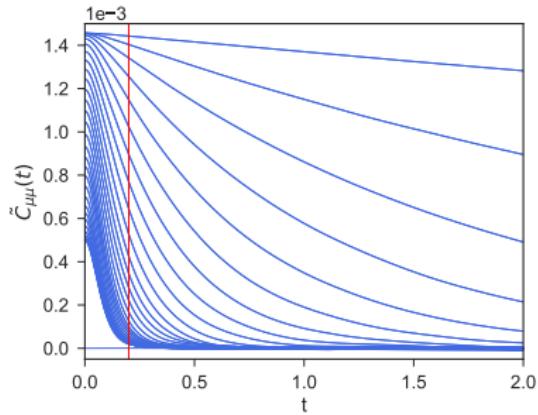


# La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

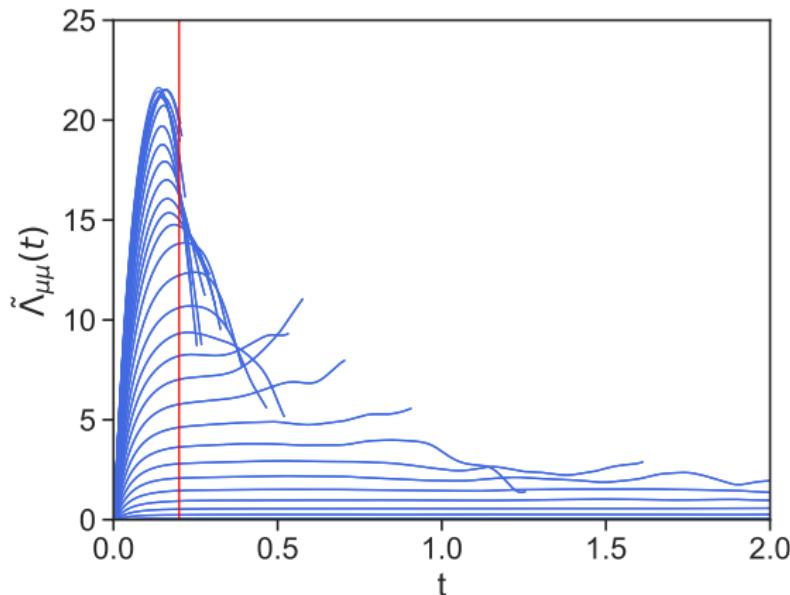


- Evolución de los distintos autovalores  $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ .



# Validación de la aproximación Markoviana

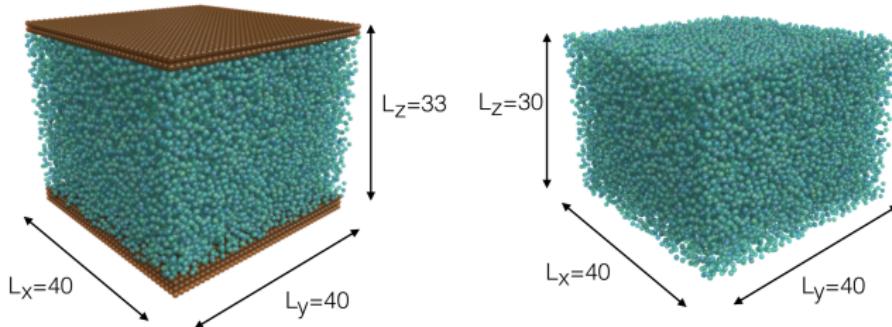
$$\tilde{\Lambda}_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tilde{C}_{\mu\mu}(t)} \frac{d\tilde{C}_{\mu\mu}}{dt}(t)$$



# **Comportamiento Markoviano cerca de sólidos**

---

# Simulaciones



- $L_x = 40, L_y = 40, L_z = 33.$
- 28175 partículas.
- Potencial LJ truncado en  $2.5\sigma$ .
- $dt = 2 \cdot 10^{-3}$ .

# Simulaciones

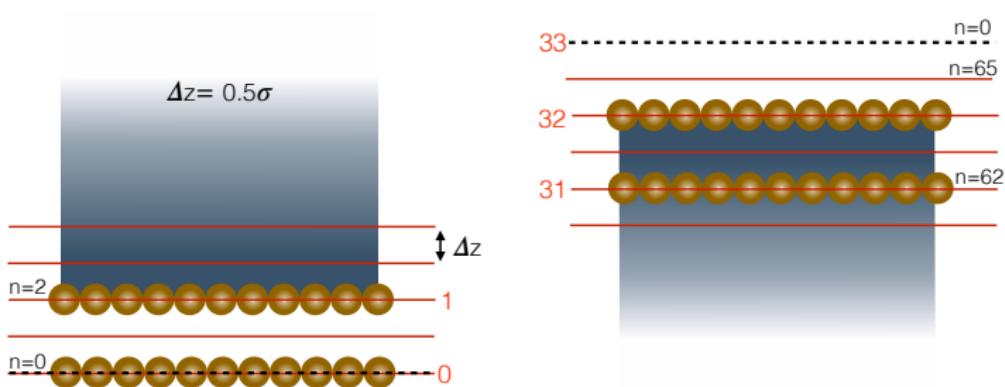
- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.

# Simulaciones

- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.
- Fase de producción
  - $12 \times 10^6$  pasos de tiempo.
  - $g_\mu^x(t)$  medido cada 2 pasos de tiempo.
  - Eje  $z$  discretizado en 66 bines  $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$ .

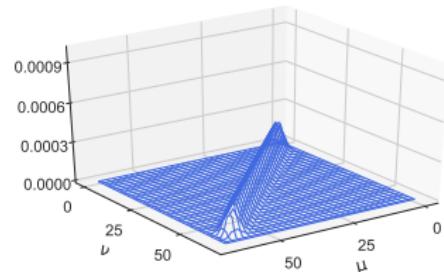
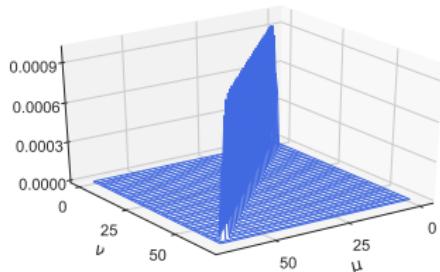
# Simulaciones

- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.
- Fase de producción
  - $12 \times 10^6$  pasos de tiempo.
  - $g_\mu^x(t)$  medido cada 2 pasos de tiempo.
  - Eje  $z$  discretizado en 66 bins  $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$ .



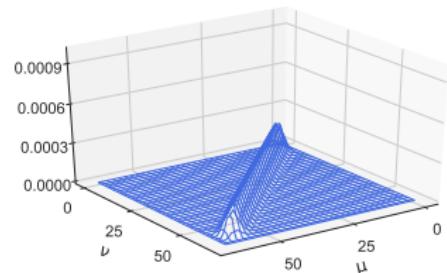
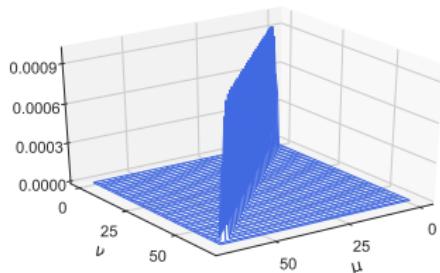
## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

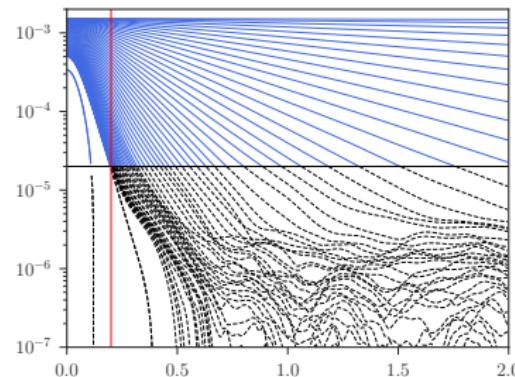
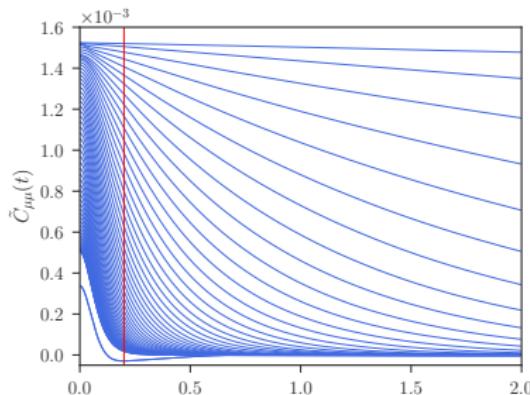


## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

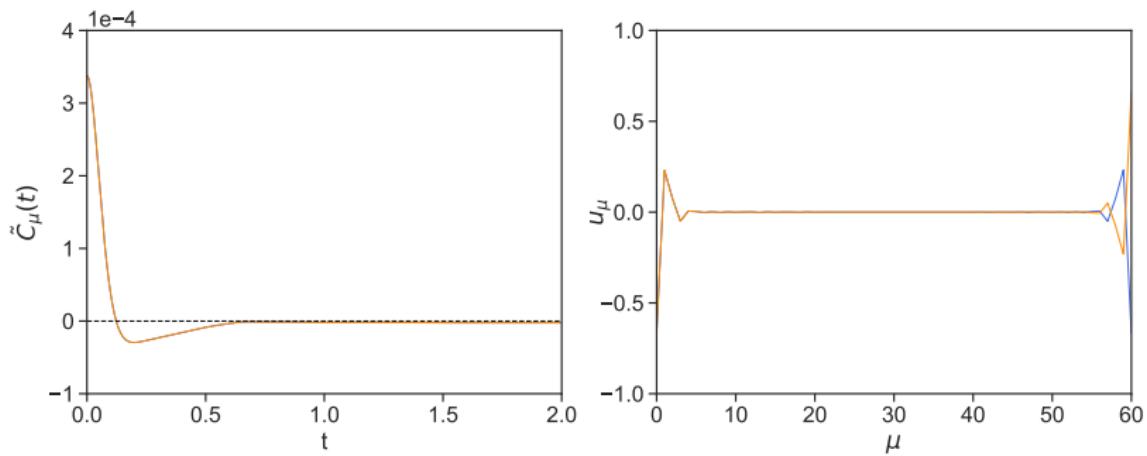


- Evolución de los autovalores  $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



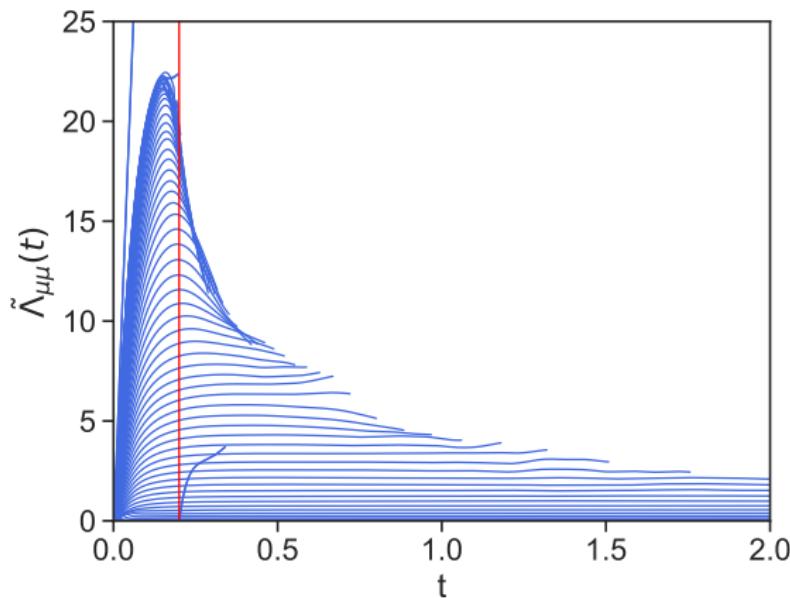
## Autovalores y autovectores cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

Los autovalores  $\tilde{C}_\mu(t)$  de  $C(t)$  para  $\mu = 59, 60$  y sus correspondientes autovectores  $u_\mu$ .



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

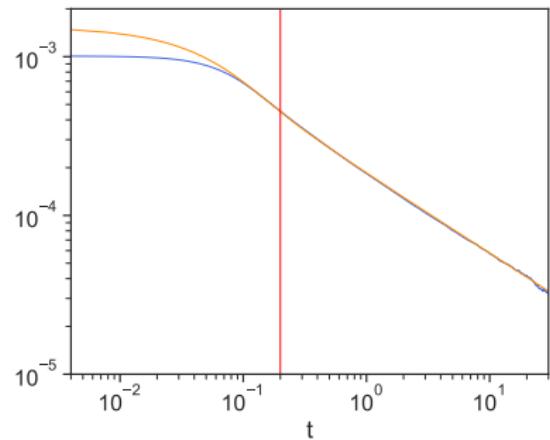
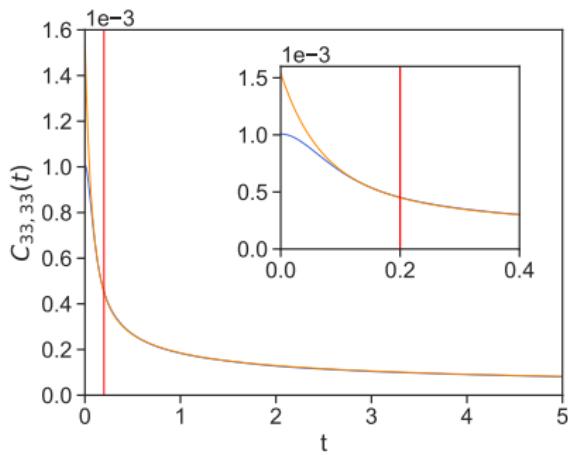
Para  $t > 0.2$  se observa un *plateau* para los modos inferiores



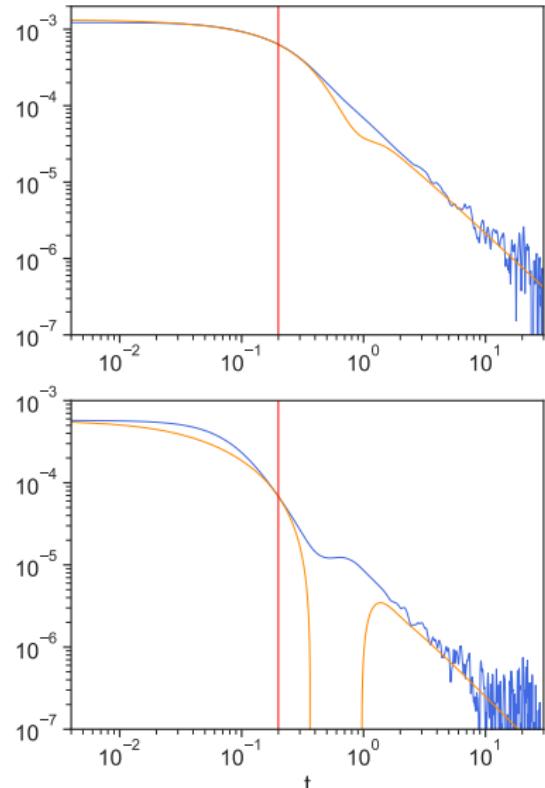
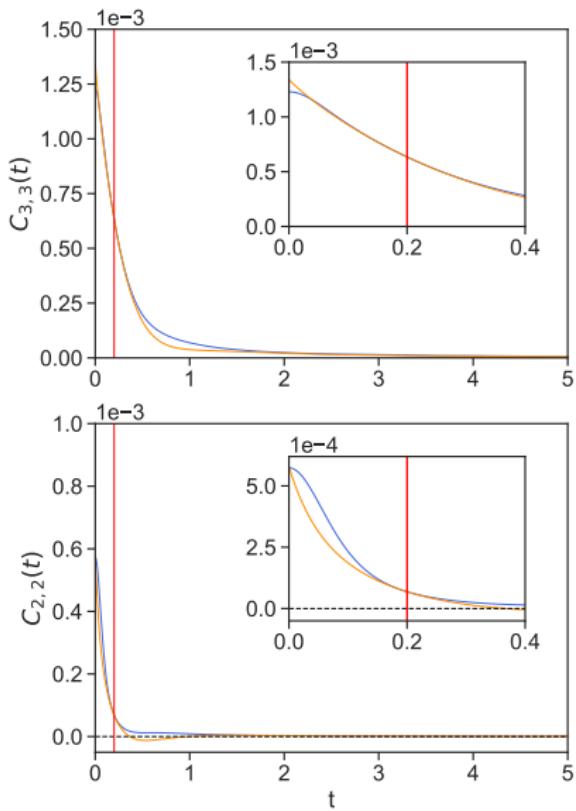
## Predicciones en el centro del canal ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

La **predicción** se ajusta perfectamente a la **medición** para  $\tau > 0.2$ .

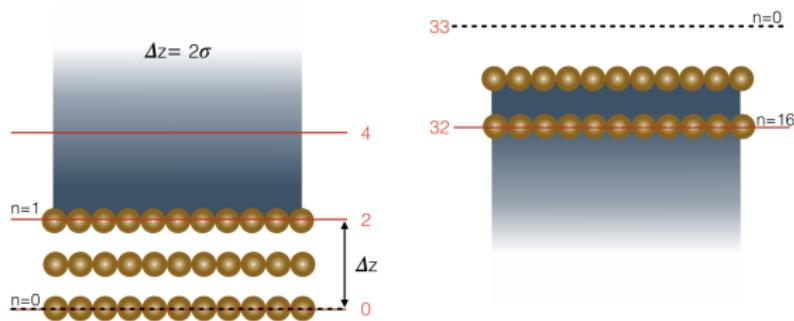


## Predicciones cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )



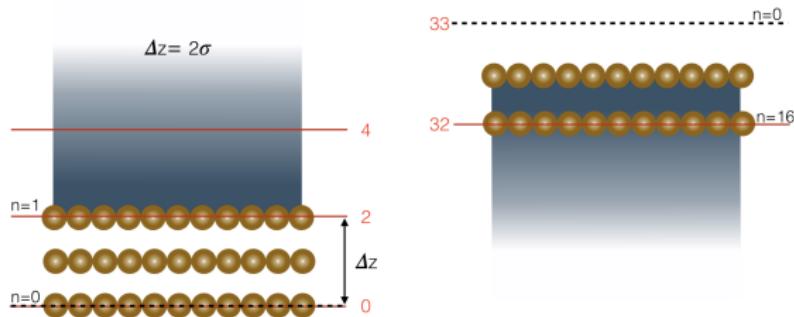
# Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

- Bines de tamaño  $\Delta z = 2\sigma$

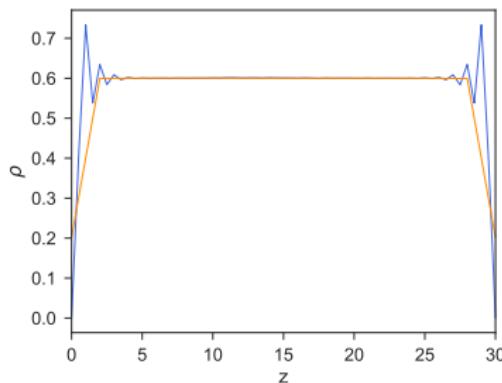


# Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

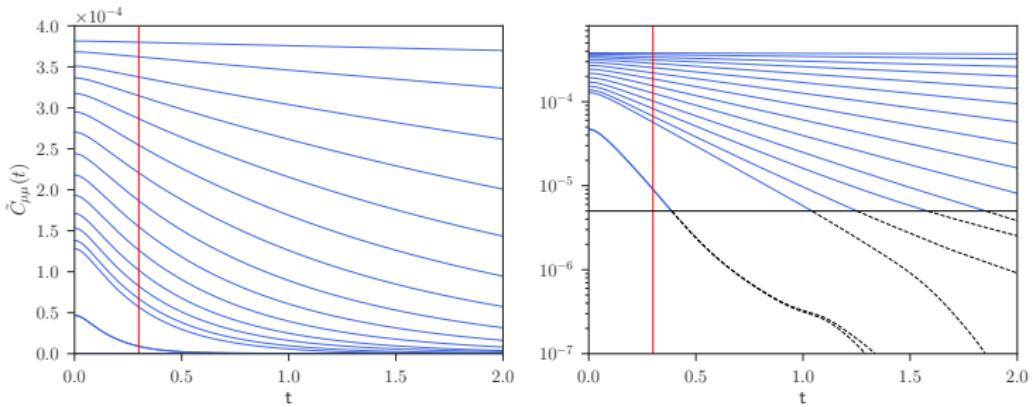
- Bines de tamaño  $\Delta z = 2\sigma$



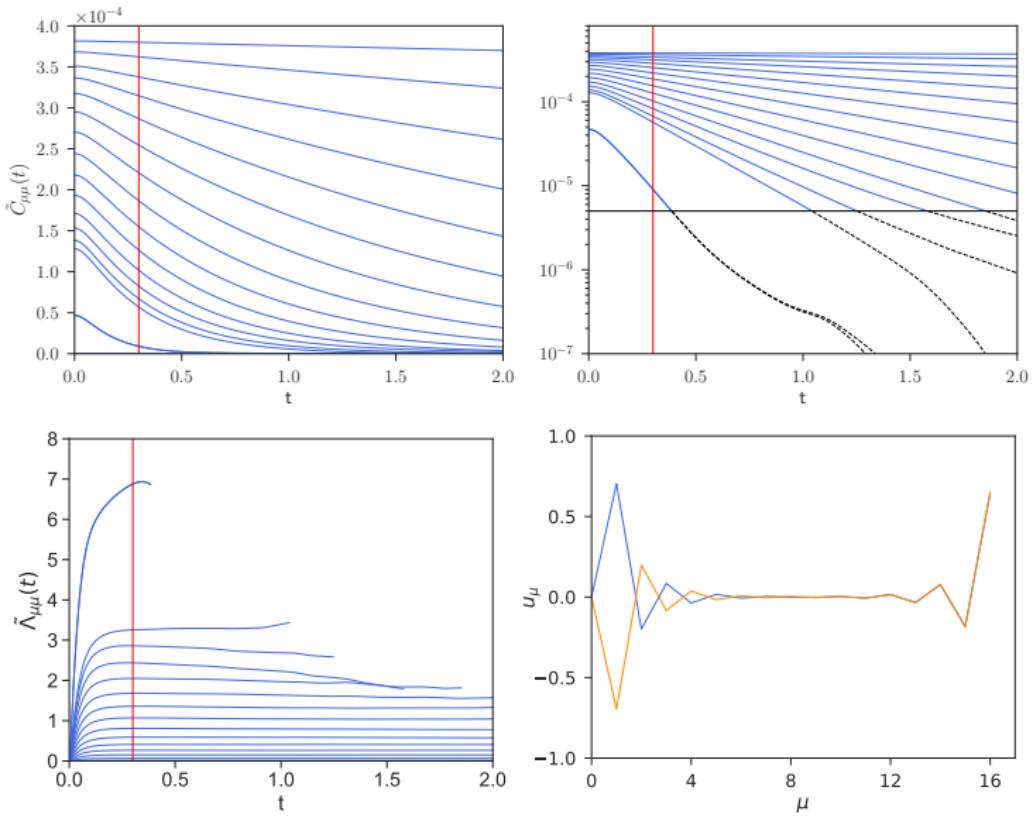
- Los bines anchos no capturan el *layering* de la densidad



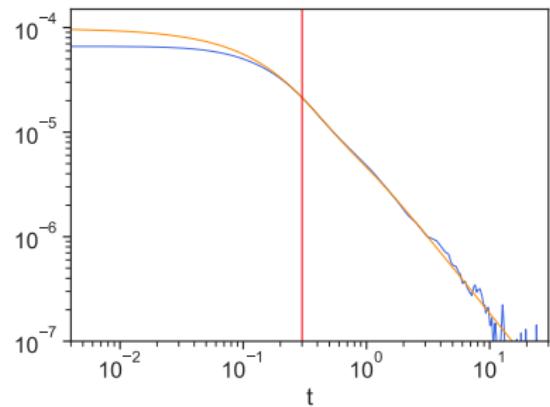
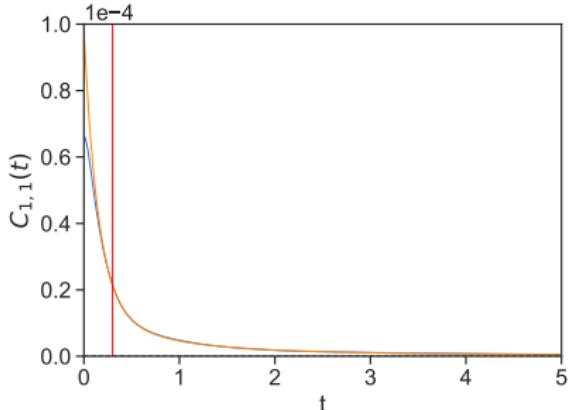
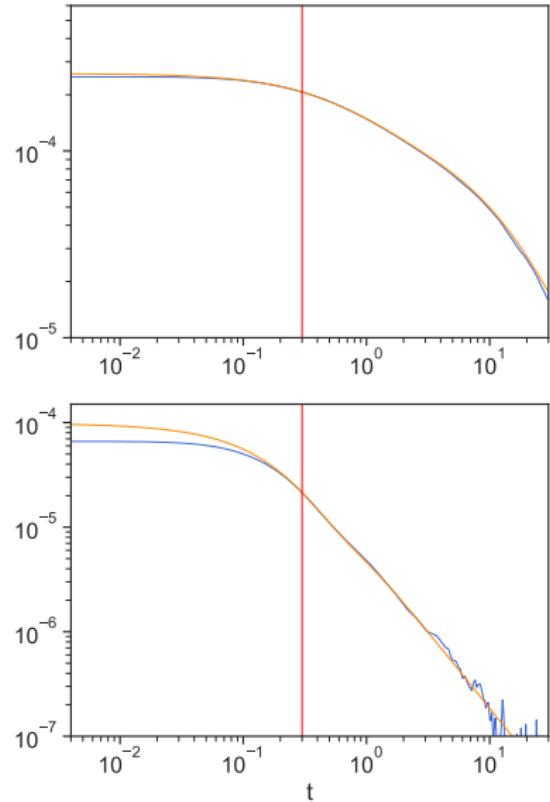
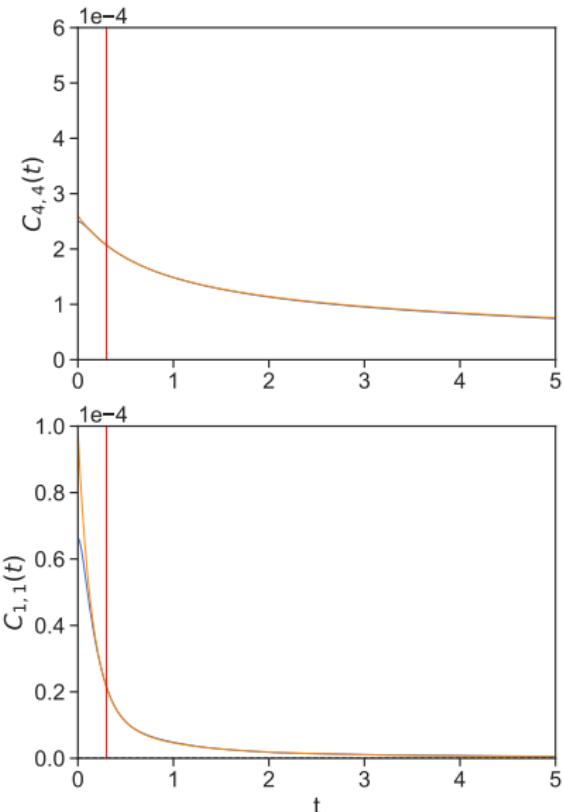
# Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ( $\Delta = 2\sigma$ )



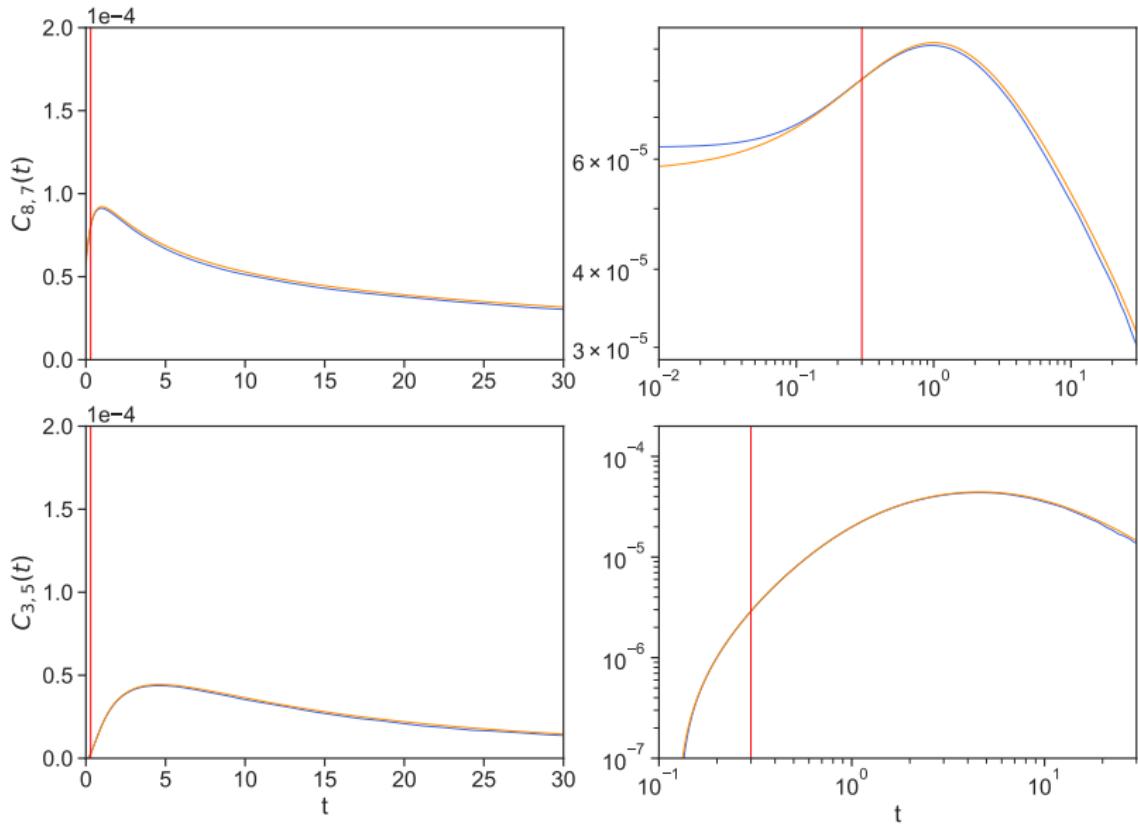
# Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ( $\Delta = 2\sigma$ )



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



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



## COMPORTAMIENTO FLUIDO-SÓLIDO EN LA NANOESCALA

OPERADOR PROYECCIÓN  
KAWASAKI-GUNTON



$$\begin{aligned}\partial_t \rho(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}) \\ \partial_t \mathbf{g}(\mathbf{r}) &= -\nabla \cdot (\mathbf{g}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r}) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho(\mathbf{r})} [\rho, \mathbf{R}] \\ &\quad + \nabla \cdot \Sigma(\mathbf{r}) + \mathcal{S}(\mathbf{r}) \\ \dot{\mathbf{R}} &= \frac{\mathbf{P}}{M} \\ \dot{\mathbf{P}} &= -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbf{R}} - \int d\mathbf{r} \mathcal{S}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

APROXIMACIÓN  
MARKOVIANA

TEORÍA DE MORI

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

SIMULACIONES DM

CONDICIÓN DE CONTORNO  
DE **SLIP**



## **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  $C(t) = \langle \hat{g}(t)\hat{g}^T \rangle$

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

## El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de  $C(t) = \langle \hat{g}(t)\hat{g}^T \rangle$

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

- 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  $C(t) = \langle \hat{g}(t)\hat{g}^T \rangle$

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

- 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

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

## El problema del plateau

- Identidad matemática para la derivada de  $C(t) = \langle \hat{g}(t)\hat{g}^T \rangle$

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

- 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

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

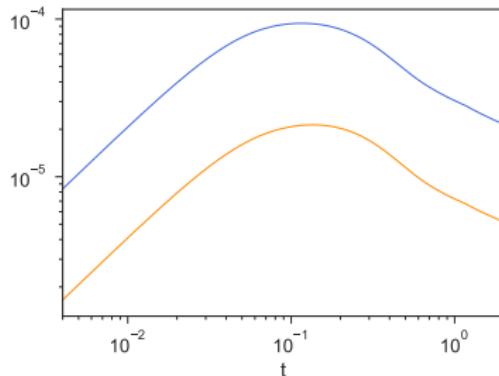
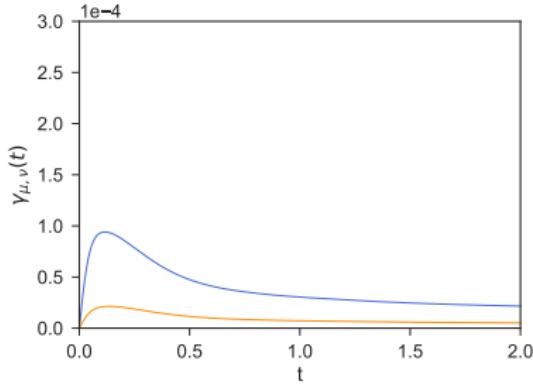
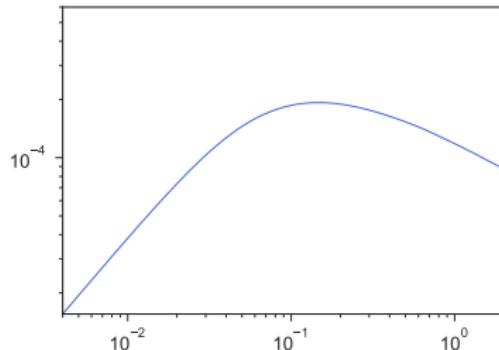
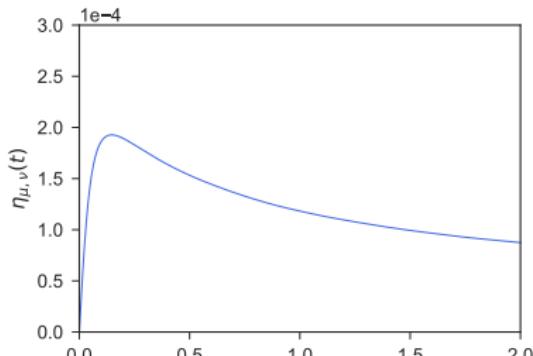
- Podemos expresar  $M(t)$  en función de los kernels de transporte

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

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

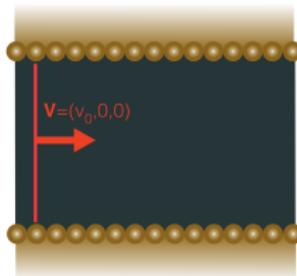
$$\frac{d}{dt} g(t) = -\Lambda^* \cdot g(t)$$

- Evolución del campo de velocidad

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

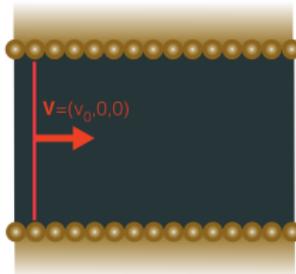
## Simulación de un plug flow

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



## Simulación de un plug flow

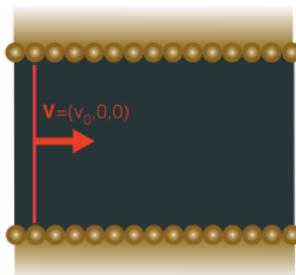
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

## Simulación de un plug flow

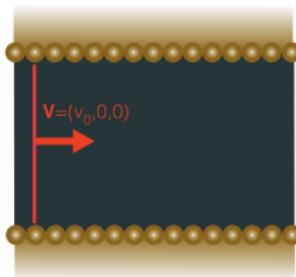
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico.

## Simulación de un plug flow

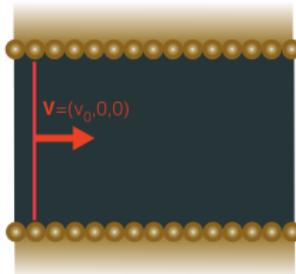
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico.
- Medimos  $g_\mu^x(t)$  cada 2 pasos de tiempo en cada uno de los nodos del sistema.  $\Delta z = 2\sigma$ . 16 nodos de fluido.

## Simulación de un plug flow

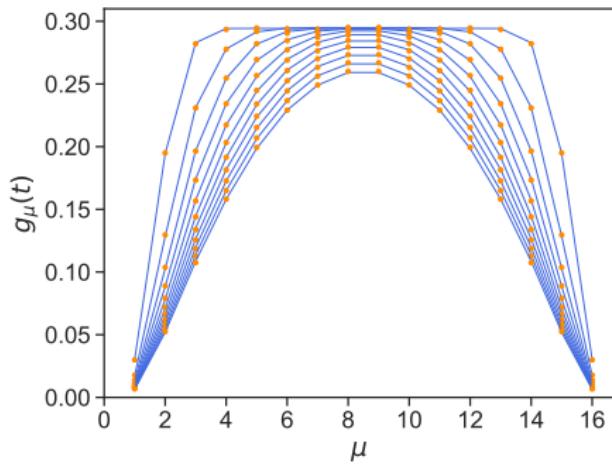
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico.
- Medimos  $g_\mu^x(t)$  cada 2 pasos de tiempo en cada uno de los nodos del sistema.  $\Delta z = 2\sigma$ . 16 nodos de fluido.
- Promediamos 5000 simulaciones inicializadas con diferentes configuraciones.

# Predicciones del plug flow

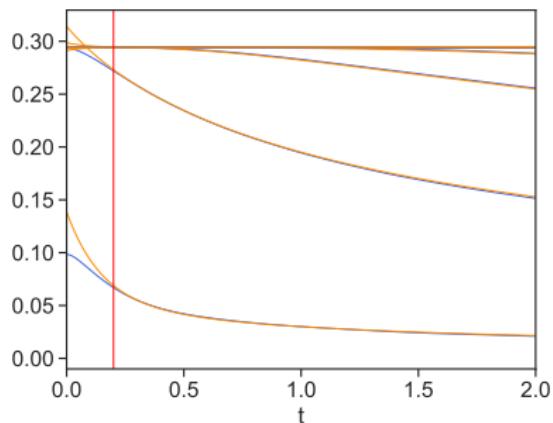
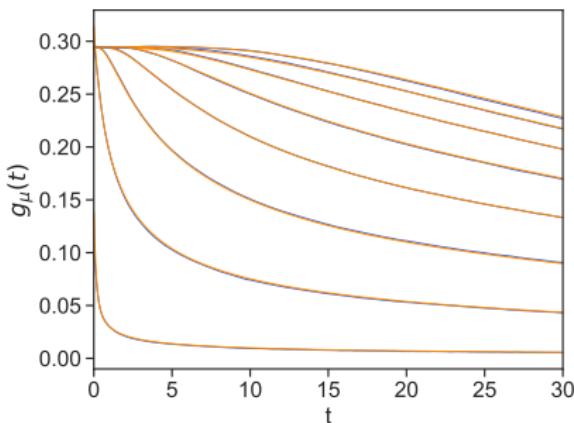
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



Excelentes **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

- 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

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

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

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

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

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

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

$$\rightarrow B = 2$$

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

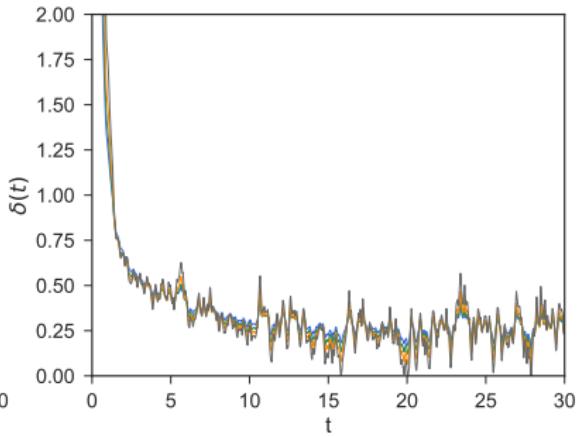
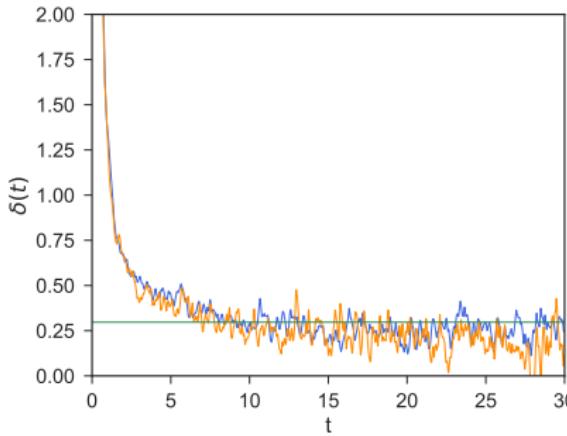
$$\rightarrow t > 2$$

- Condición de contorno y longitud de slip  $\delta$

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

# 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  $\tau$  (dcha.).

# Modelo hidrodinámico local con condiciones de contorno

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

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

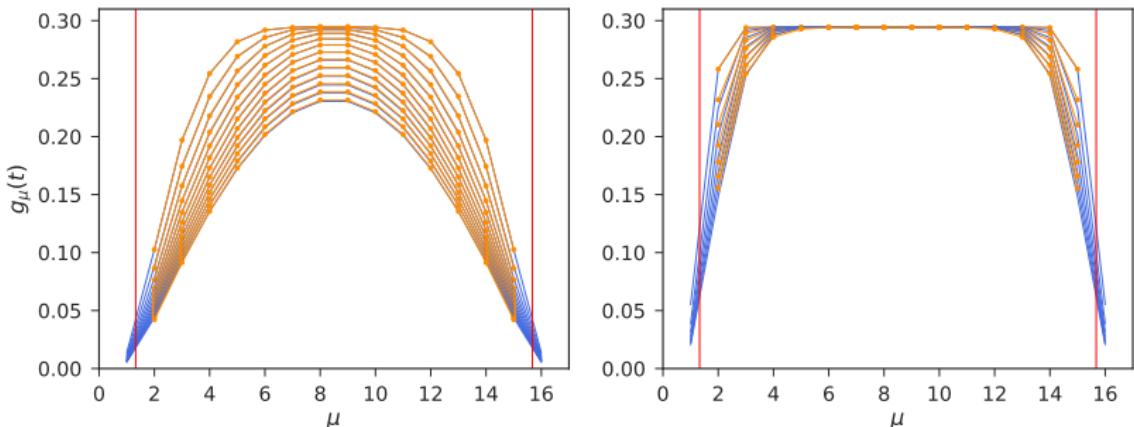
donde la viscosidad cinemática es  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ .

- 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  $z_{\text{wall}}$ .

# Predicciones locales



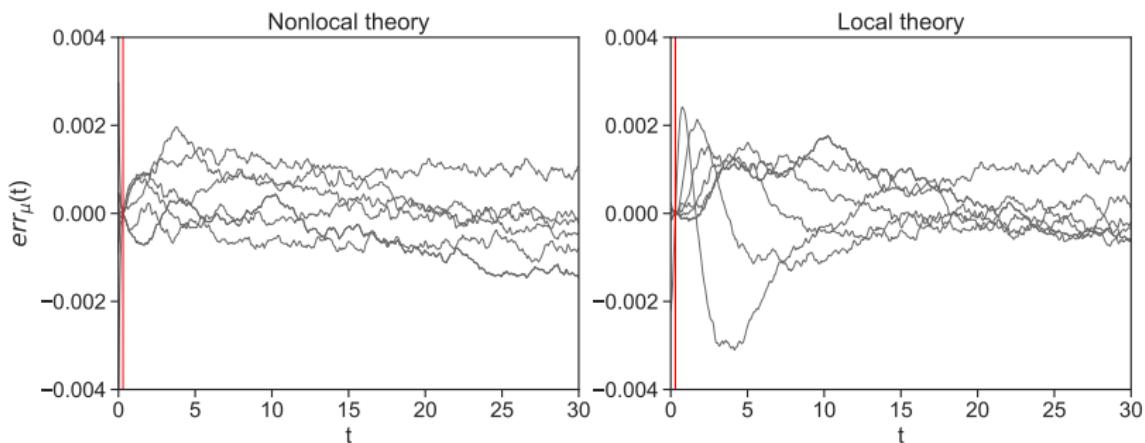
Predicción local y medición del perfil del momento.

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

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

# Comparación de errores entre teorías local y no local

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



# 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 Decaimiento exponencial de las correlaciones si la hipótesis Markoviana es válida.

# Conclusiones

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

# Conclusiones

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

## Publicaciones relacionadas

- 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.
- P.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**, D. Camargo, J. A. de la Torre, F. Chejne, and Pep Español. Discrete hydrodynamics for planar flows with confining walls. *Physical Review E*, 2019.
- **D. Duque-Zumajo**, J. A. de la Torre, and Pep Español. Slip and non-Markovian effects in nanohydrodynamics (in preparation). *Physical Review Letters*, 2019.
- **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 (in preparation). *Physical Review E*, 2019.

## ① Estudio de los efectos no Markovianos.

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

## ② Teoría no isoterma.

- Nuevas variables relevantes

$$\hat{e}_r(z) = \sum_i^N e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad \hat{E}(z) = \sum_{i'}^{N'} e_{i'}$$

- Comprender el transporte de calor entre sólidos y fluidos, especialmente entre nanopartículas y sales fundidas.



*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  $M_{\mu\nu}^\Phi$

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

# Evolución normal y tangente

- La componente normal de la evolución

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

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

- La componente paralela de la evolución para  $\alpha = x, y$

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

- The dissipative matrix for  $\odot = ||, \perp$

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

## Mori's teoría

- Linear dynamic equations not only for the averages of the relevant variables but also for their correlations

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

where the following matrices have been introduced

$$L = \langle \hat{A} i \mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$$

$$C(0) = \langle \hat{A} \hat{A}^T \rangle$$

$$\Gamma(t) = \langle F^+(t) F^{+T}(0) \rangle$$

## Mori's teoría

- Linear dynamic equations not only for the averages of the relevant variables but also for their correlations

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

where the following matrices have been introduced

$$L = \langle \hat{A} i \mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$$

$$C(0) = \langle \hat{A} \hat{A}^T \rangle$$

$$\Gamma(t) = \langle F^+(t) F^{+T}(0) \rangle$$

- The projected forces are given by

$$F^+(t) = \exp\{Q i \mathcal{L} t\} Q i \mathcal{L} \hat{A}$$

## Mori's teoría

- Linear dynamic equations not only for the averages of the relevant variables but also for their correlations

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

where the following matrices have been introduced

$$L = \langle \hat{A} i \mathcal{L} \hat{A}^T \rangle$$

$$C(0) = \langle \hat{A} \hat{A}^T \rangle$$

$$\Gamma(t) = \langle F^+(t) F^{+T}(0) \rangle$$

- The projected forces are given by

$$F^+(t) = \exp\{\mathcal{Q} i \mathcal{L} t\} \mathcal{Q} i \mathcal{L} \hat{A}$$

- $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$  where  $\mathcal{P}$  is Mori's projector

$$\mathcal{P} \hat{F}(z) = \langle \hat{F} \rangle + \langle \hat{F} \hat{A}^T \rangle \cdot C^{-1}(0) \cdot \hat{A}(z)$$

## Aproximación Markoviana

- Memory-less término

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

- Expresión for the correlacíóns

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

- For a linear Markovian teoría the only posibilidad for a correlación is to decay in an exponential matrix way

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

- We need to find a constant matrix  $\Lambda^*$ .