

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

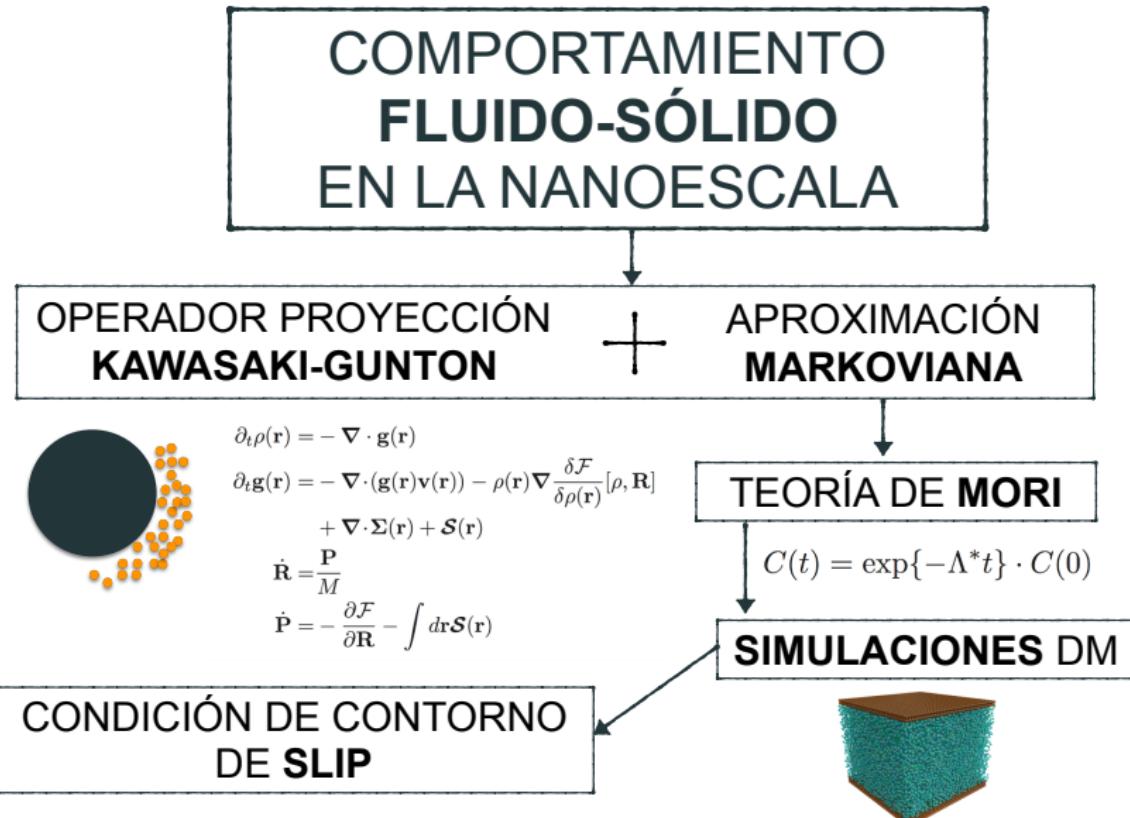
- Interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos en la nanoescala ($1 - 100 \text{ nm}$).
- *Layering* → DFT situaciones de equilibrio \rightsquigarrow DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

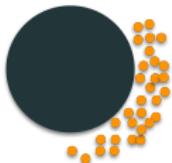
- Fricción entre dos paredes [Petravic 2007].
- La expresión para γ sufre del *problema del plateau*.



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 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

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

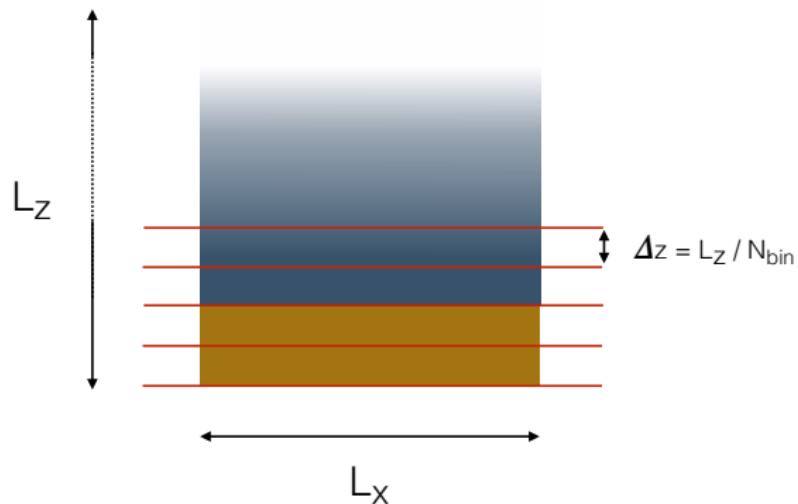
$$H_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

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

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

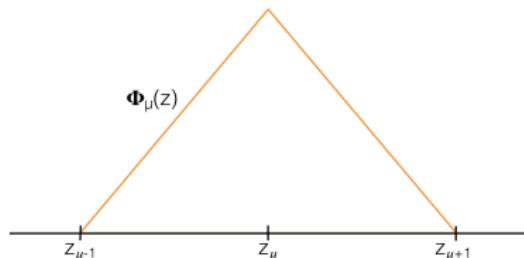
Discretización

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



Discretización

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



- 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
 - η : 36 componentes independientes.
 - **G** y **H**: 21 componentes independientes.
 - γ : 9 componentes independientes.

Una teoría más simple

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

Evolución normal y paralela del momento

- Evolución normal

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

- Evolución paralela

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

- 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

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

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

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

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

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

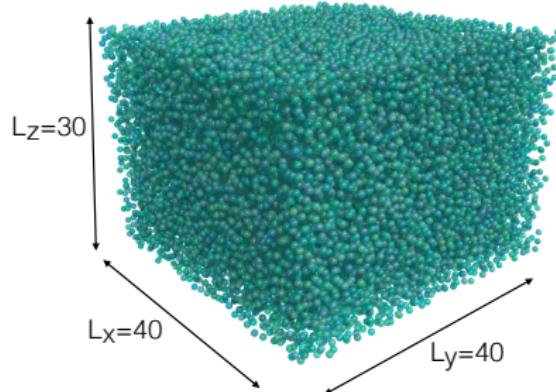
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv \Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial**

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

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

Simulaciones



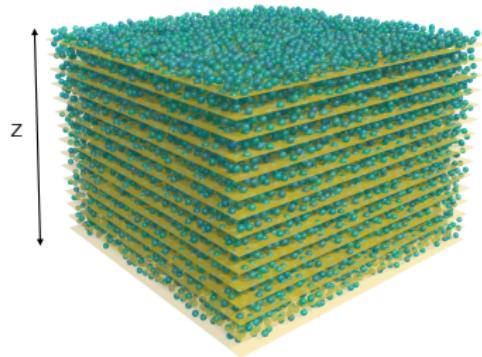
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en 2.5σ .
- $L_x = 40\sigma$, $L_y = 40\sigma$, $L_z = 30\sigma$.
- $dt = 2 \cdot 10^{-4}$.

Simulaciones

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

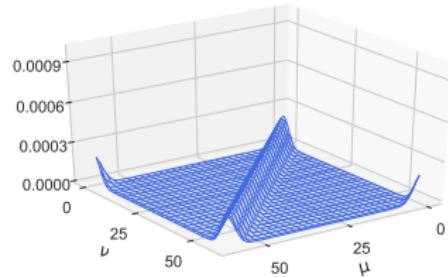
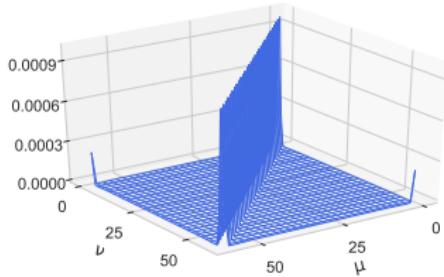
Simulaciones

- 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
 - 1.5×10^6 pasos de tiempo.
 - $g_\mu^x(t)$ medido cada 10 pasos de tiempo.
 - z discretizado en 60 bins $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$.



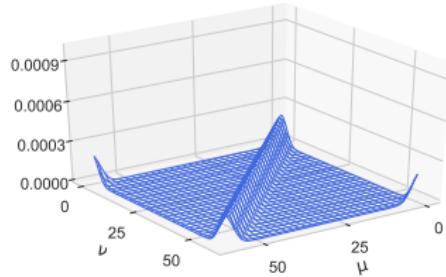
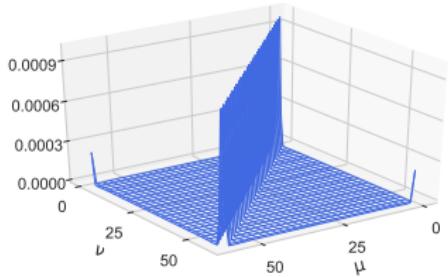
La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

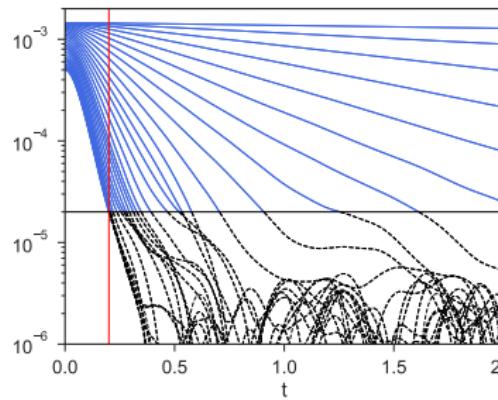
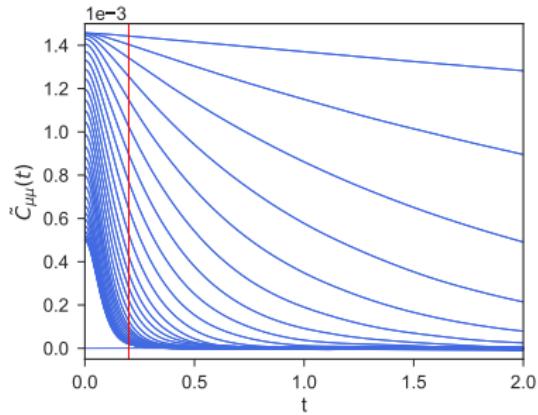


La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

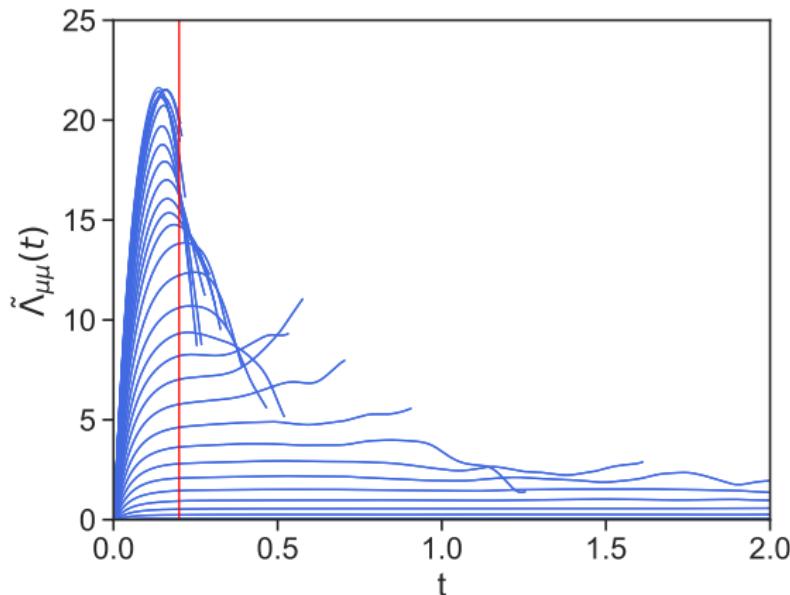


- Evolución de los distintos autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$.



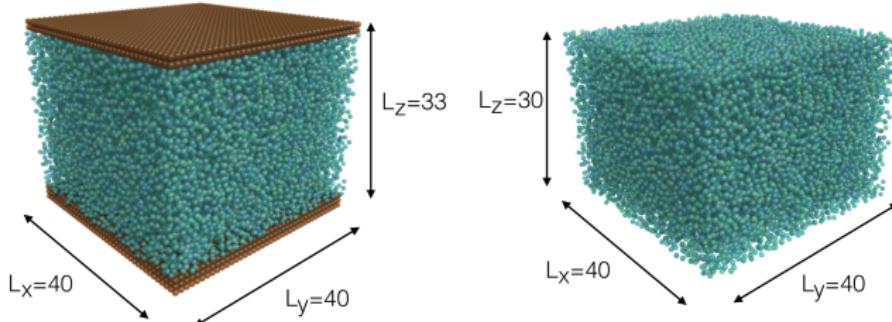
Validación de la aproximación Markoviana

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



Comportamiento Markoviano cerca de sólidos

Simulaciones



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

Simulaciones

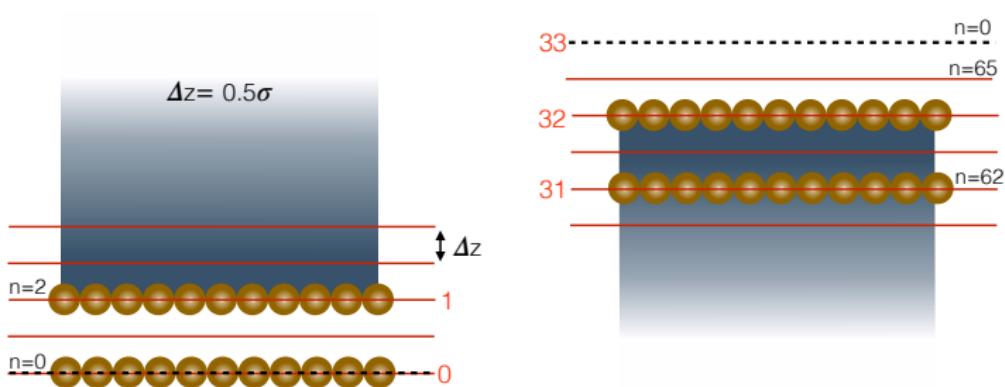
- Fase de equilibrado
 - Termostato durante 10^5 pasos de tiempo: $T = 2.0$, $\rho = 0.6$.
 - NVE durante 10^5 pasos de tiempo.

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
 - 12×10^6 pasos de tiempo.
 - $g_\mu^x(t)$ medido cada 2 pasos de tiempo.
 - Eje z discretizado en 66 bines $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$.

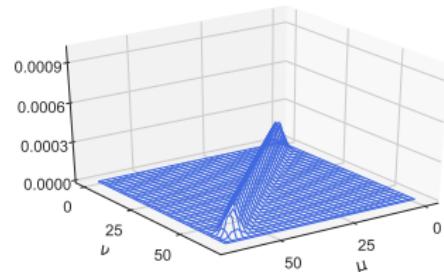
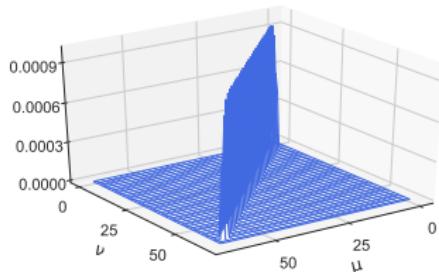
Simulaciones

- 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
 - 12×10^6 pasos de tiempo.
 - $g_\mu^x(t)$ medido cada 2 pasos de tiempo.
 - Eje z discretizado en 66 bins $\mu \rightarrow \Delta z = 0.5\sigma$.



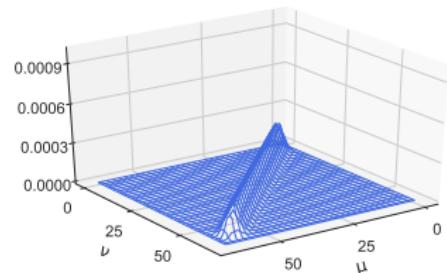
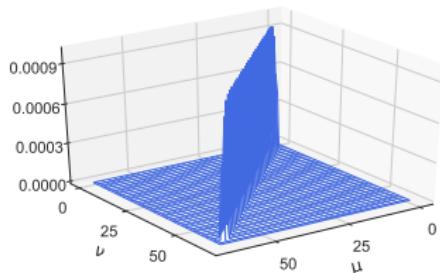
Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

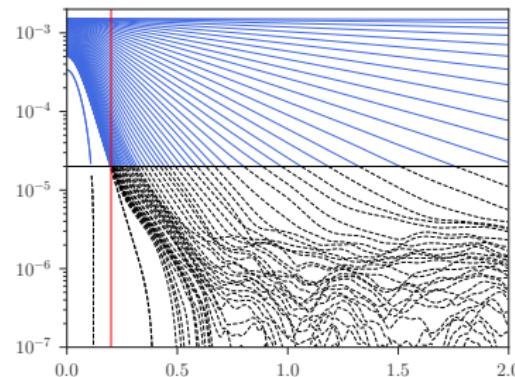
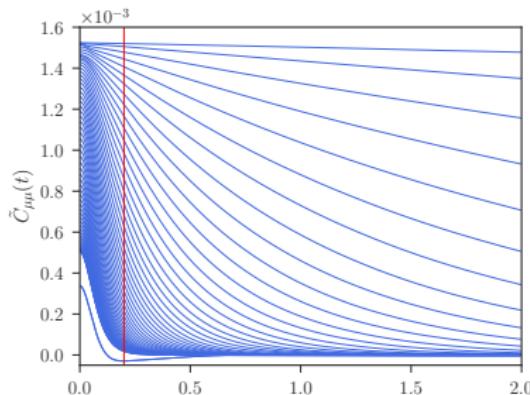


Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

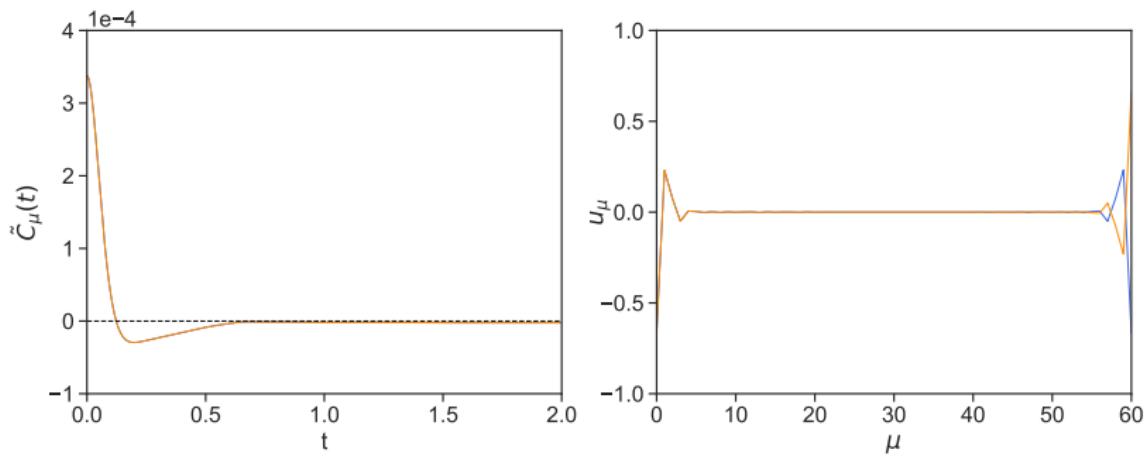


- Evolución de los autovalores $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



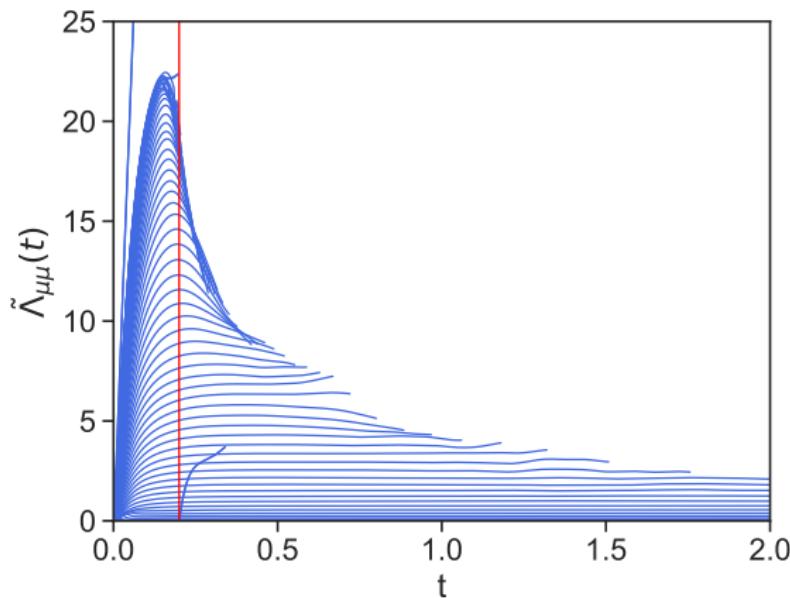
Autovalores y autovectores cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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



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

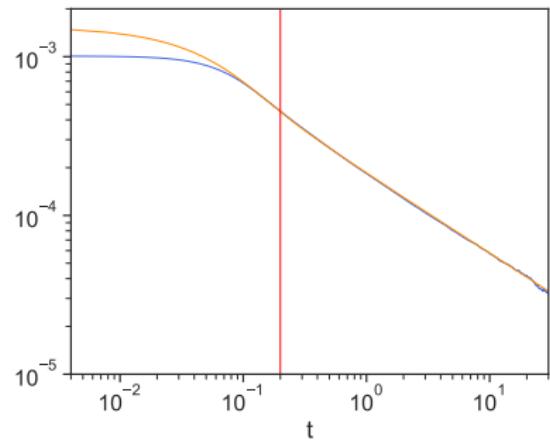
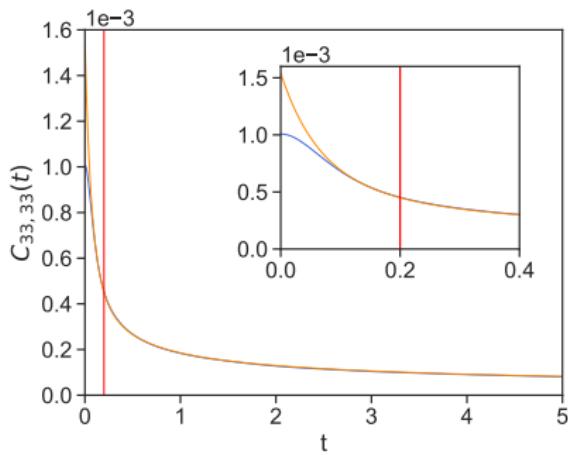
Para $t > 0.2$ se observa un *plateau* para los modos inferiores



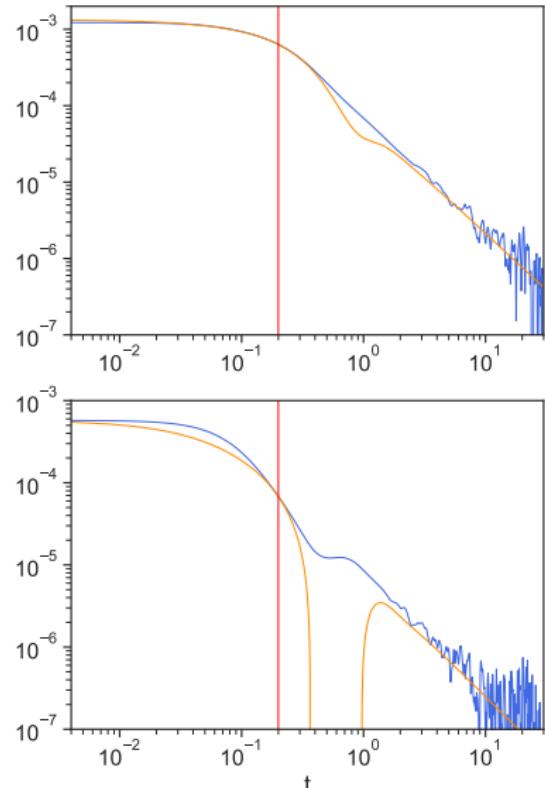
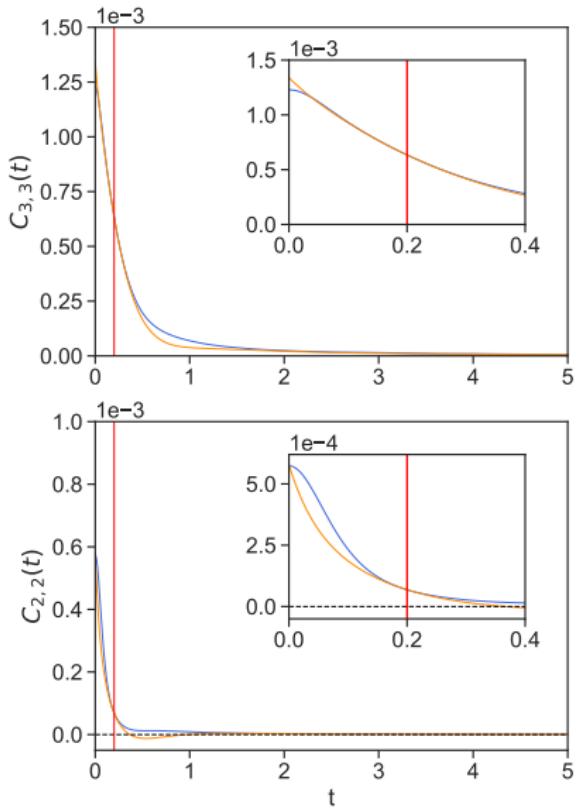
Predicciones en el centro del canal ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

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

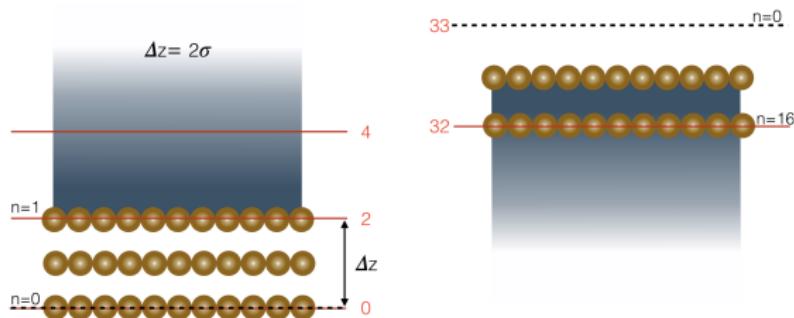


Predicciones cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)



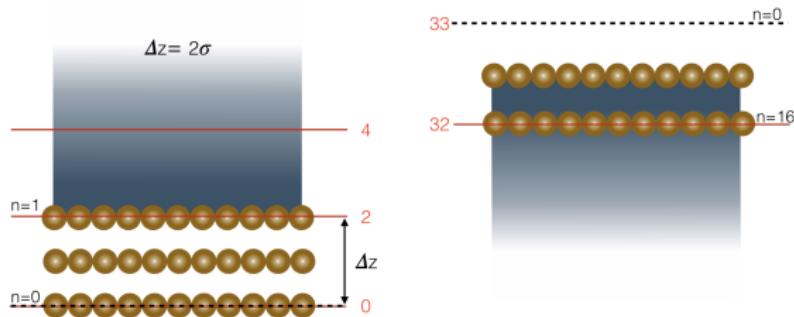
Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

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

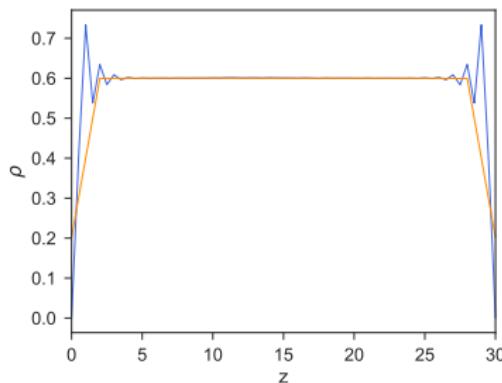


Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

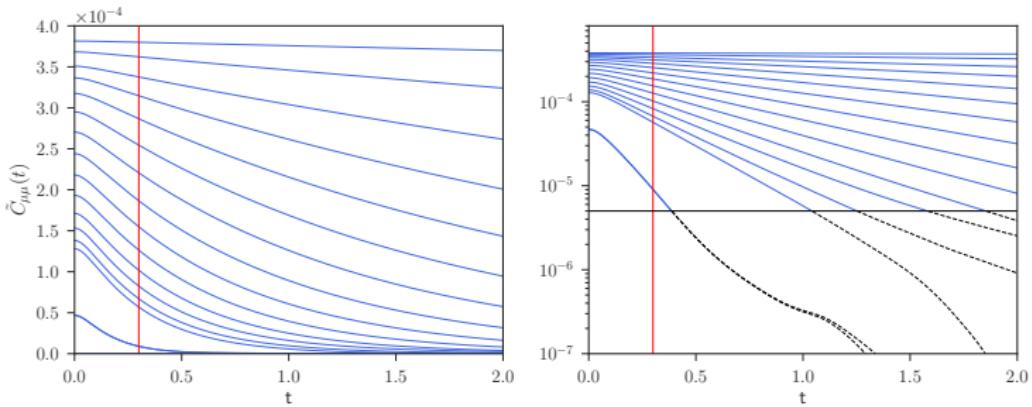
- Bines de tamaño $\Delta z = 2\sigma$: 16 nodos de fluido.



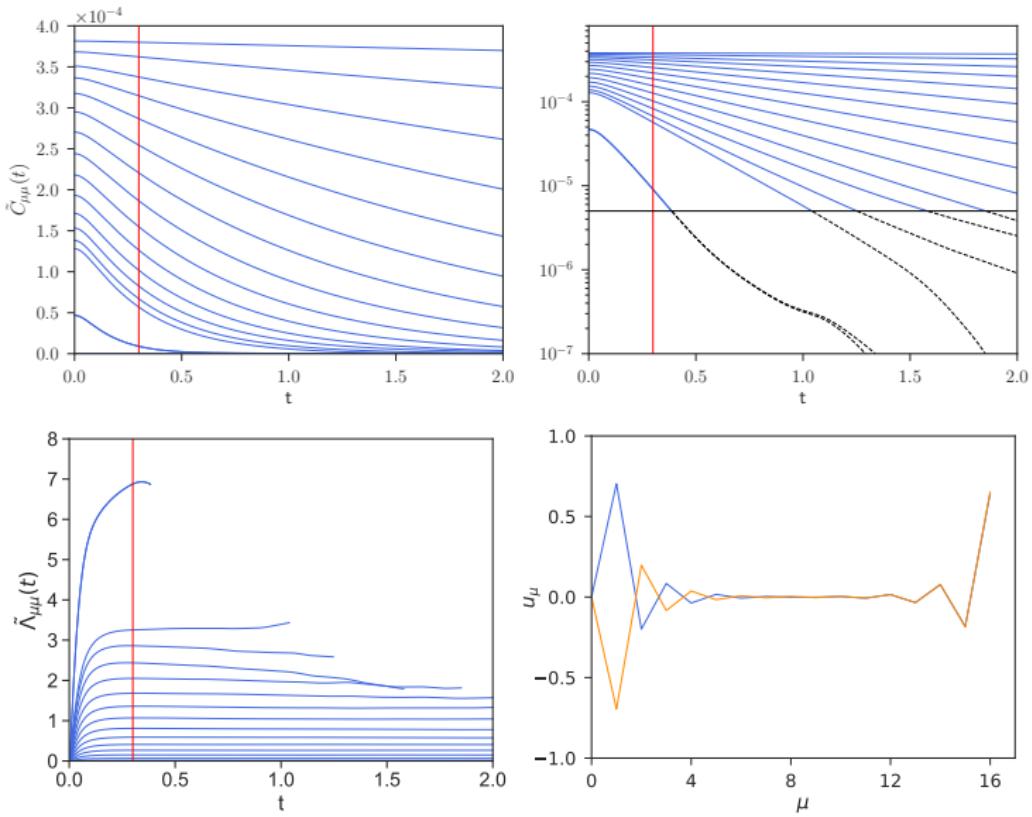
- Los bines anchos no capturan el *layering* de la densidad



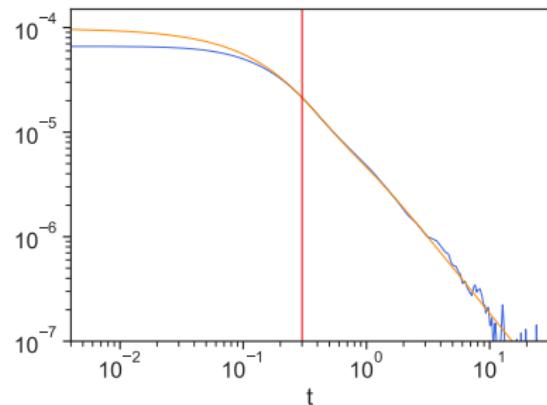
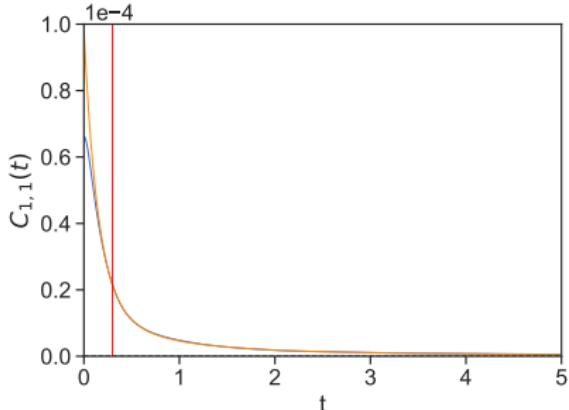
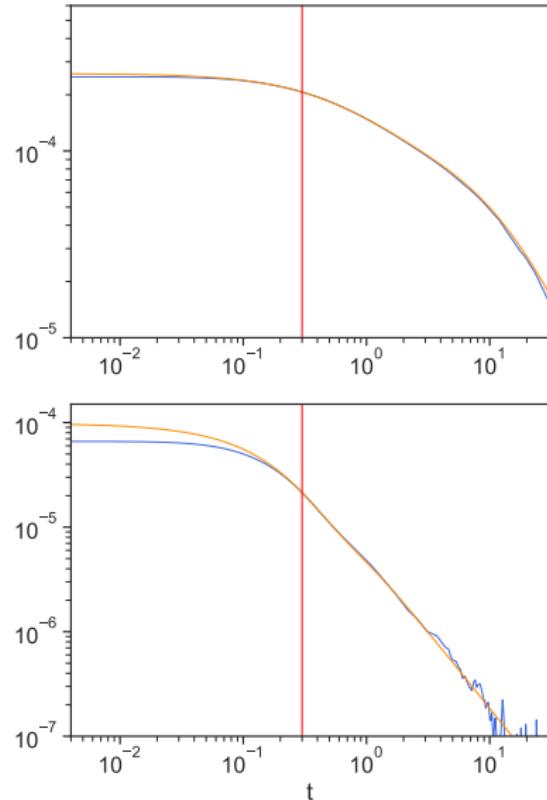
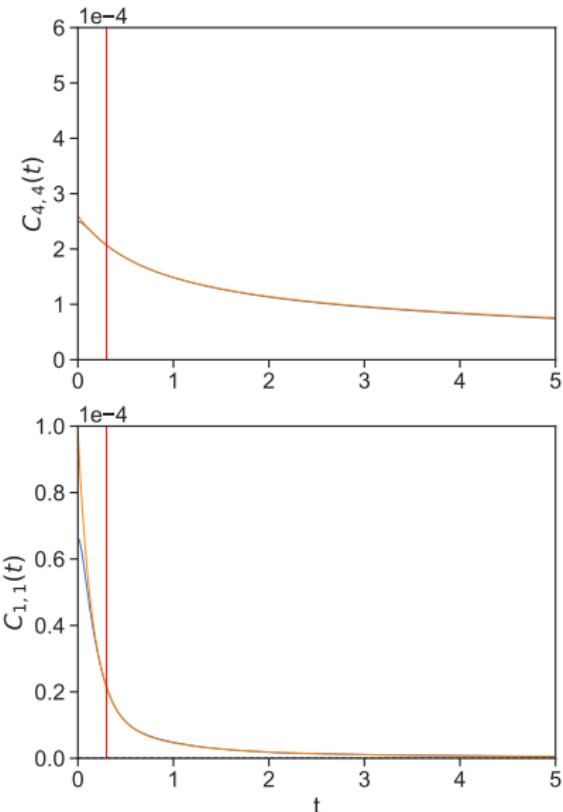
Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ($\Delta = 2\sigma$)



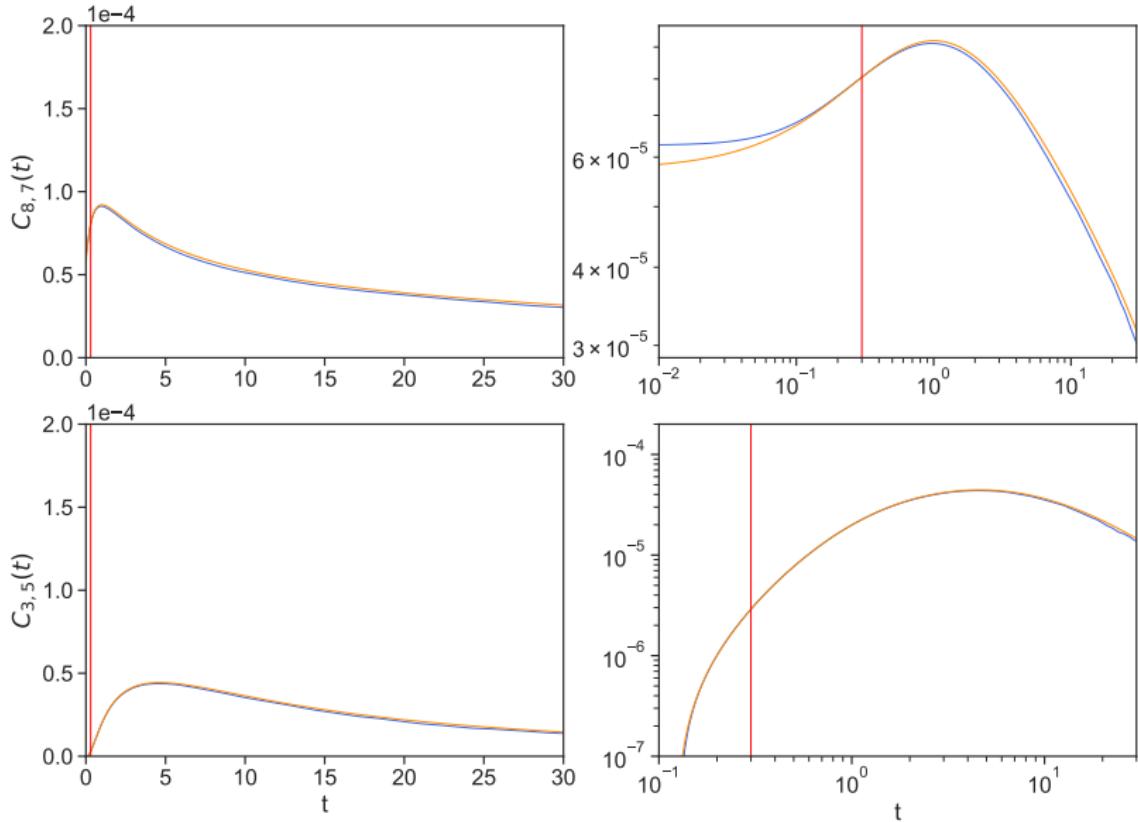
Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ($\Delta = 2\sigma$)



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 $C(t)$

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

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

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

El problema del plateau

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

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

- 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

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

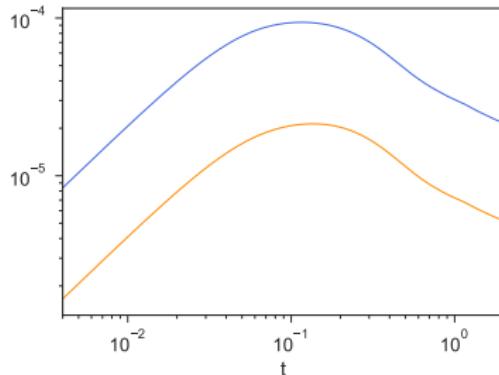
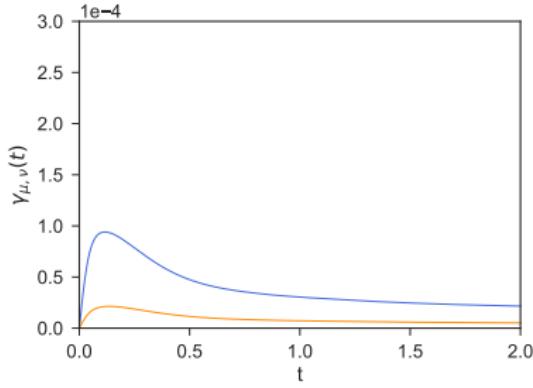
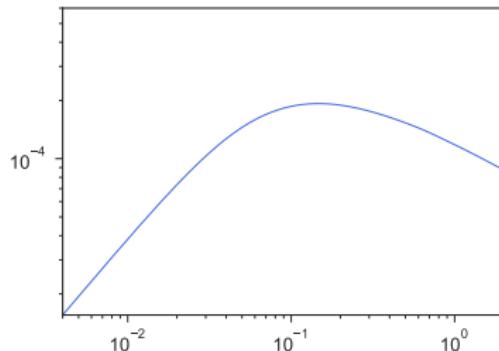
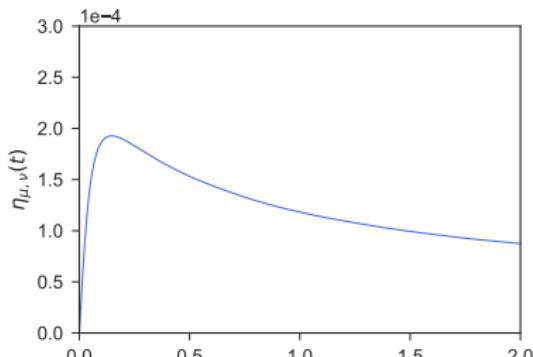
- Podemos expresar $M(t)$ en función de los kernels de transporte

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

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

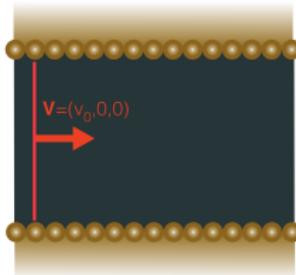
$$\frac{d}{dt} g(t) = -\Lambda^* \cdot g(t)$$

- Evolución de $g(t)$ en función de la velocidad

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

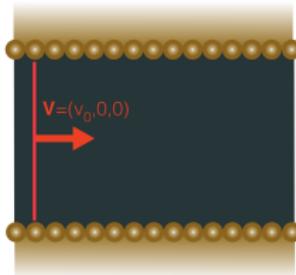
Simulación de un plug flow

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



Simulación de un plug flow

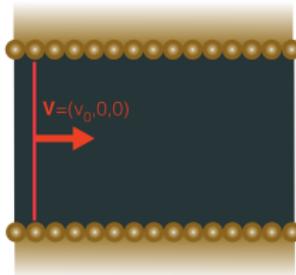
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

Simulación de un plug flow

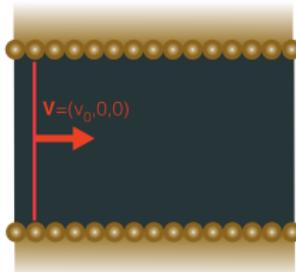
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- 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

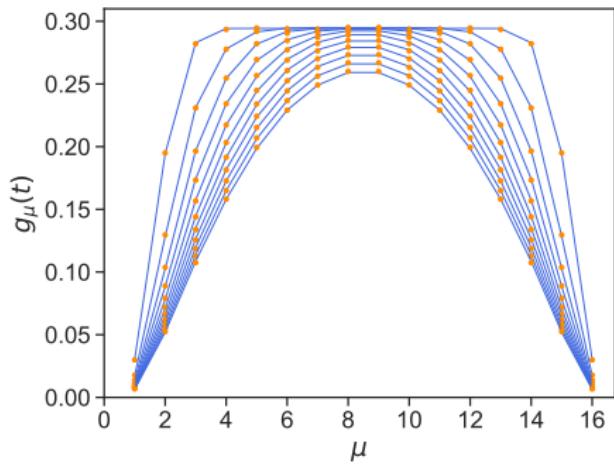
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V} .



- 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

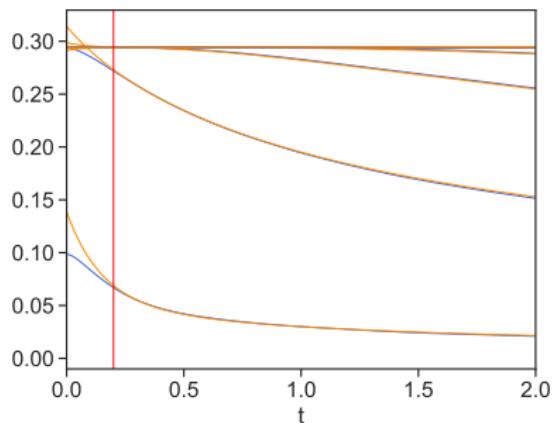
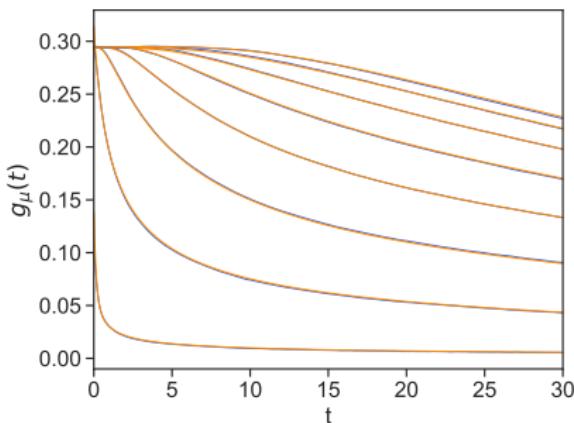
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



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

- 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.

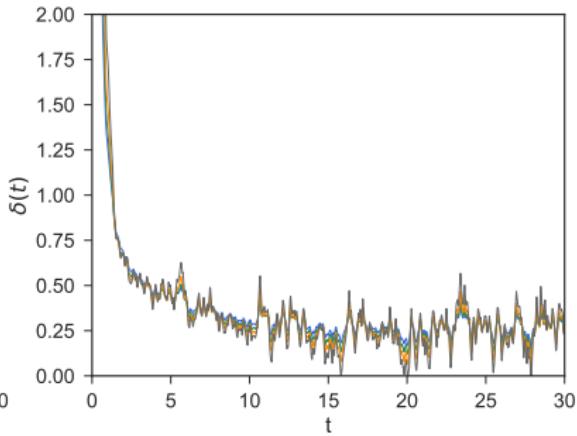
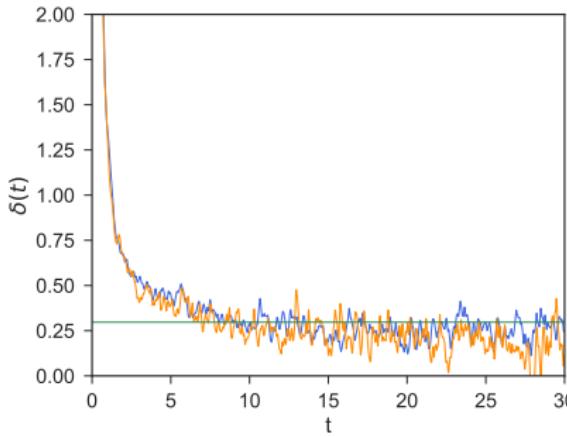
$$\rightarrow t > 2$$

- 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.).

Modelo hidrodinámico local con condiciones de contorno

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

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

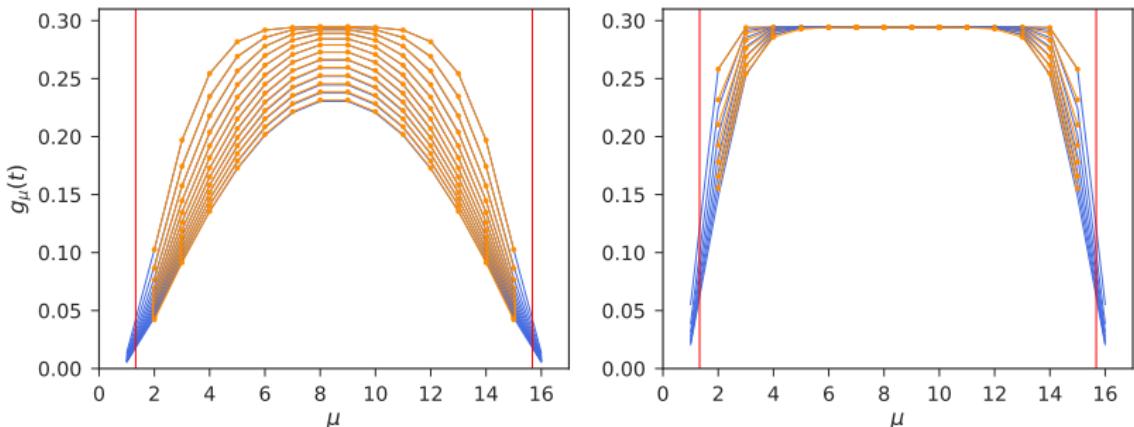
donde la viscosidad cinemática es $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

- 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_{wall} .

Predicciones locales



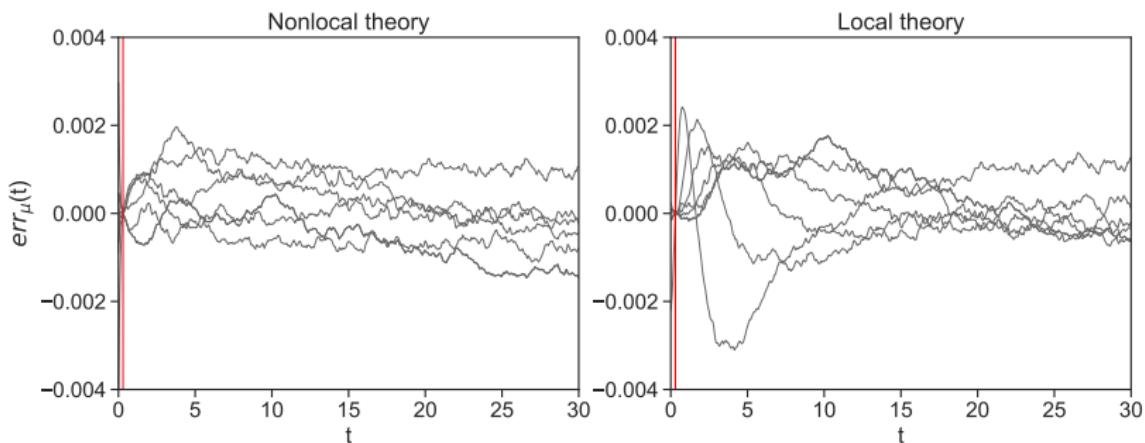
Predicción local y medición del perfil del momento.

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.

Próximos pasos

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 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

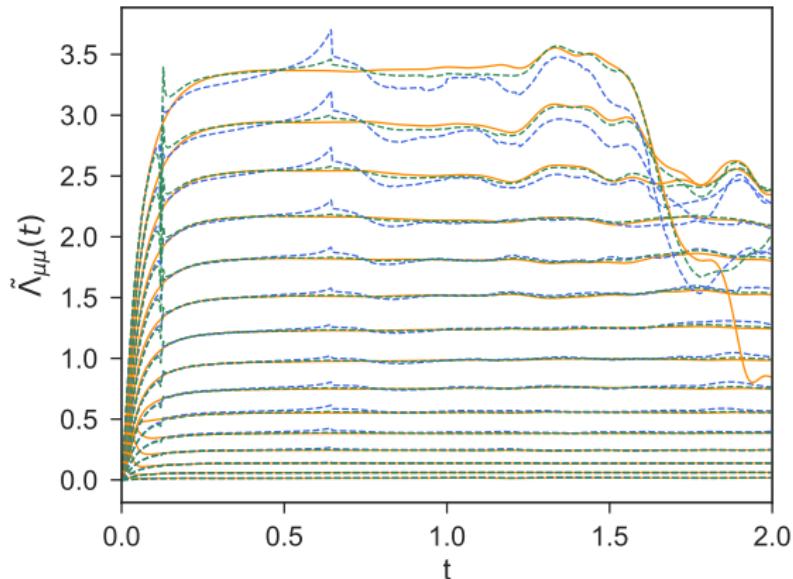
$$\frac{d}{dt} C(0) = -L$$

- Esto implica por (2)

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

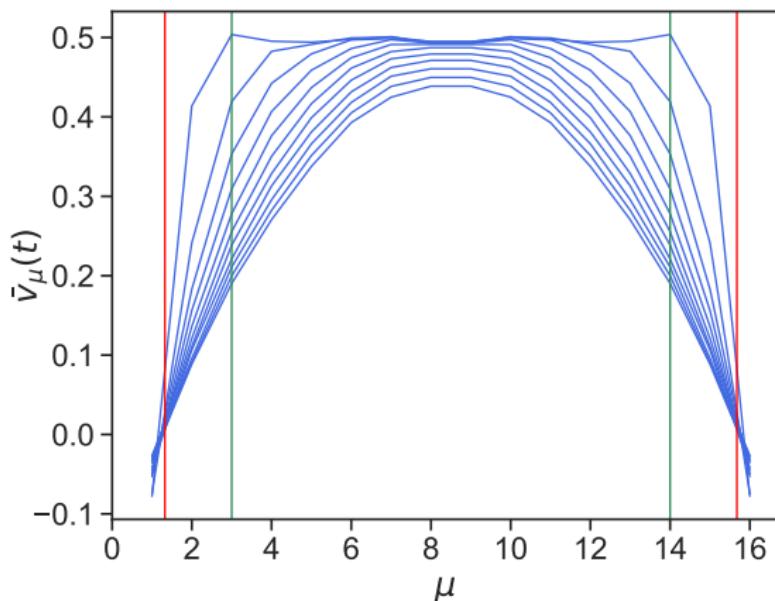
Matriz $\tilde{\Lambda}$

- 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

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



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

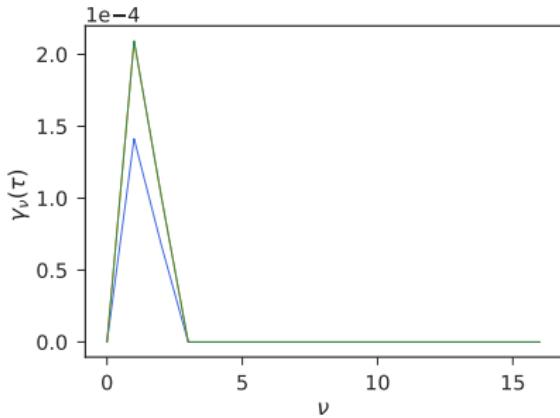
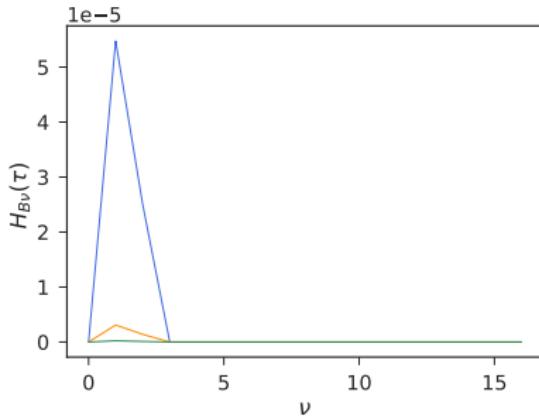
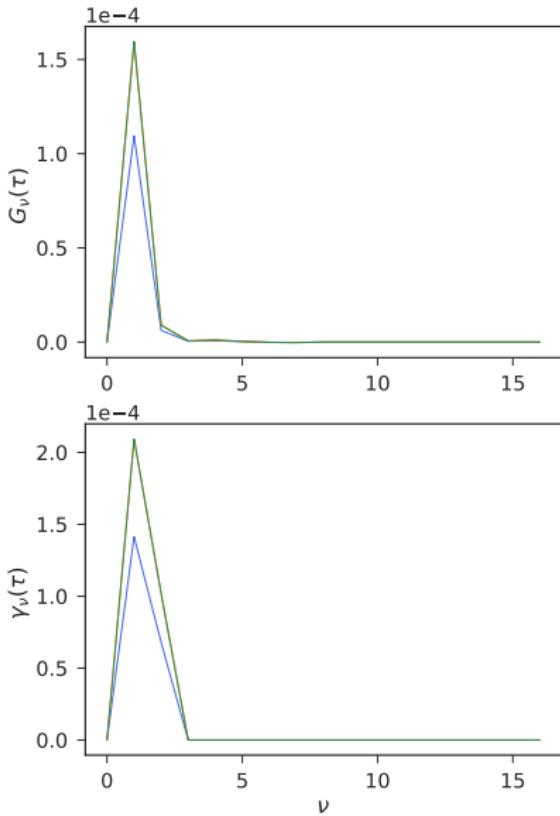
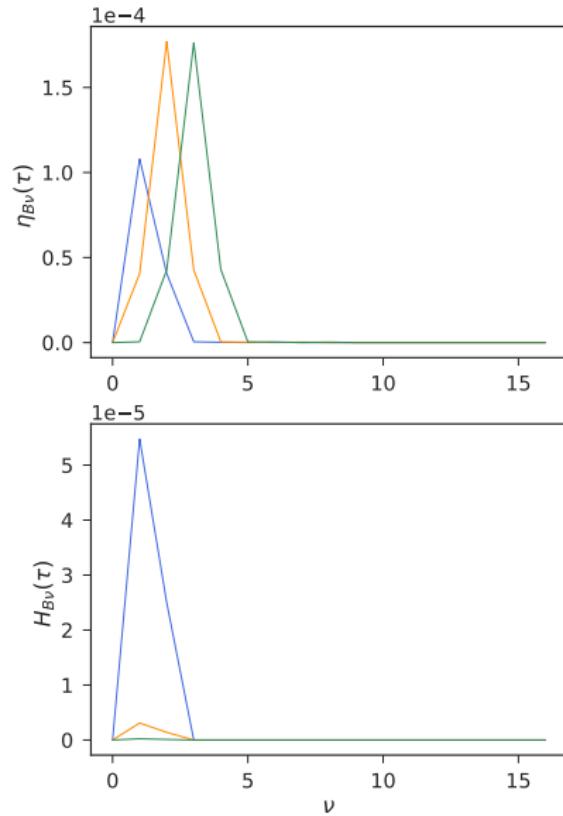
$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\sigma}_B^{xz}(t) \hat{\sigma}^{xz} \rangle^{\text{eq}}$$

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

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

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

Matrices de transporte para distintos valores de B



¿Cómo depende η' y γ' de τ ?

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

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

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

