

Nanoscale hydrodynamics near solids

Diego Duque Zumajo

Julio 2019

Departamento Física Fundamental
Universidad Nacional de Educación a Distancia



Motivación

- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).

Motivación

- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → DFT situaciones de equilibrio \rightsquigarrow DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.

Motivación

- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → 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

- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → 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 [1]

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

Motivación

- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → DFT situaciones de equilibrio ↪ 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 [1]

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

- Fricción entre dos paredes (Petravic y Harrowell [2]).

Motivación

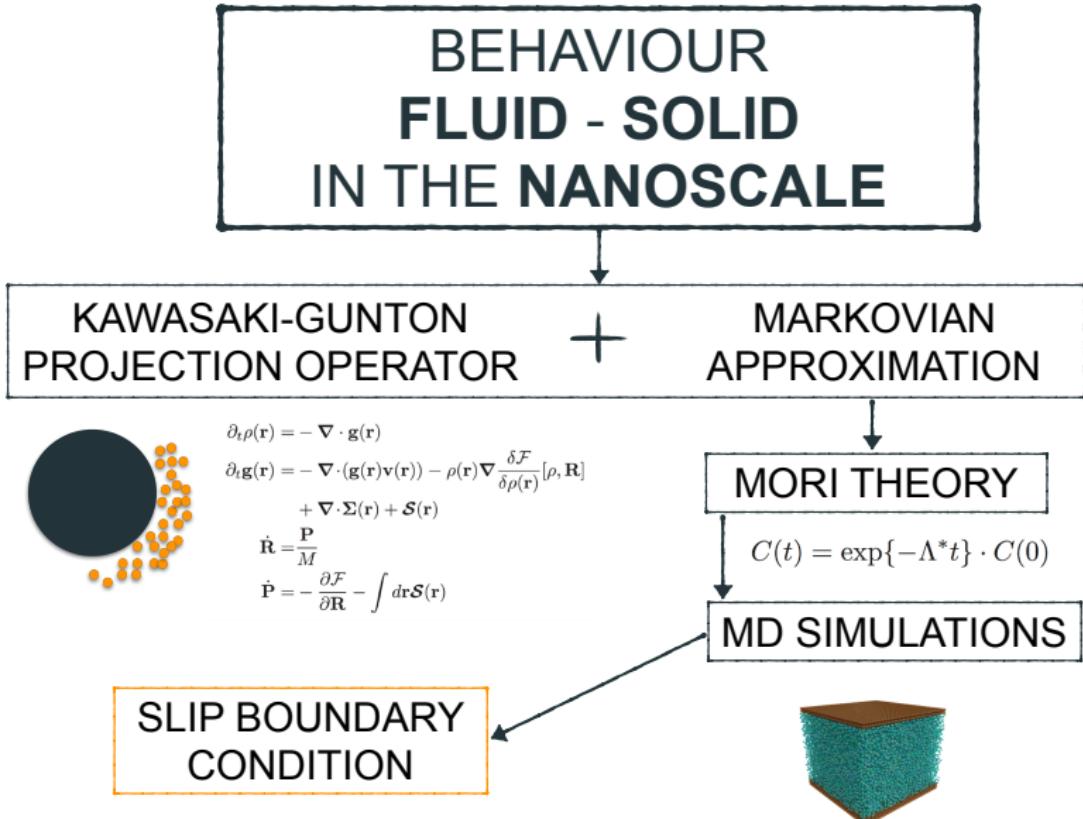
- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → DFT situaciones de equilibrio ↪ DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- *Condición de contorno de slip*

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

- Bocquet y Barrat [1]

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

- Fricción entre dos paredes (Petravic y Harrowell [2]).
- La expresión para γ sufre del *problema del plateau*.



BEHAVIOUR FLUID - SOLID IN THE NANOSCALE

KAWASAKI-GUNTON
PROJECTION OPERATOR + MARKOVIAN
APPROXIMATION



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

MORI THEORY

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

MD SIMULATIONS

SLIP BOUNDARY
CONDITION



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

- Si hay separación de escalas temporales entre la evolución de los promedios de las variables relevantes, a_i , y el decaimiento del kernel de memoria

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

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Si hay separación de escalas temporales entre la evolución de los promedios de las variables relevantes, a_i , y el decaimiento del kernel de memoria

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

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

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Si hay separación de escalas temporales entre la evolución de los promedios de las variables relevantes, a_i , y el decaimiento del kernel de memoria

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

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

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

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Si hay separación de escalas temporales entre la evolución de los promedios de las variables relevantes, a_i , y el decaimiento del kernel de memoria

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

- 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

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

Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

- Si hay separación de escalas temporales entre la evolución de los promedios de las variables relevantes, a_i , y el decaimiento del kernel de memoria

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

- 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

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

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

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

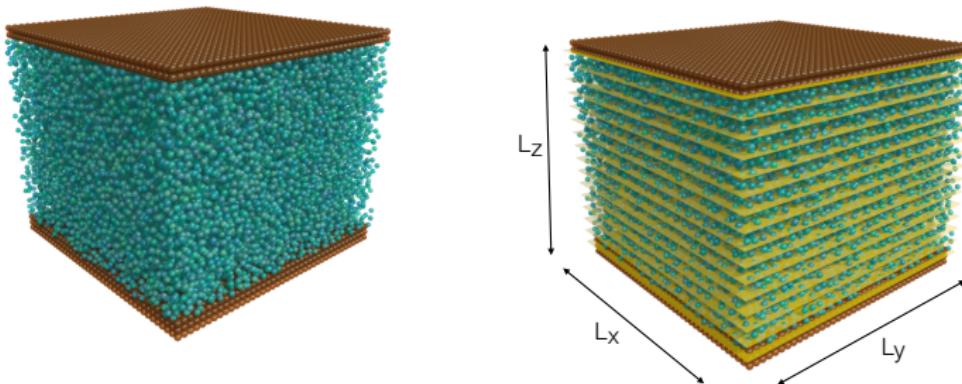
$$H_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

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

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

Discretización

N_{bin} bins with dimensions L_x , L_y , Δz . ($\Delta z = \frac{L_z}{N_{\text{bin}}}$).

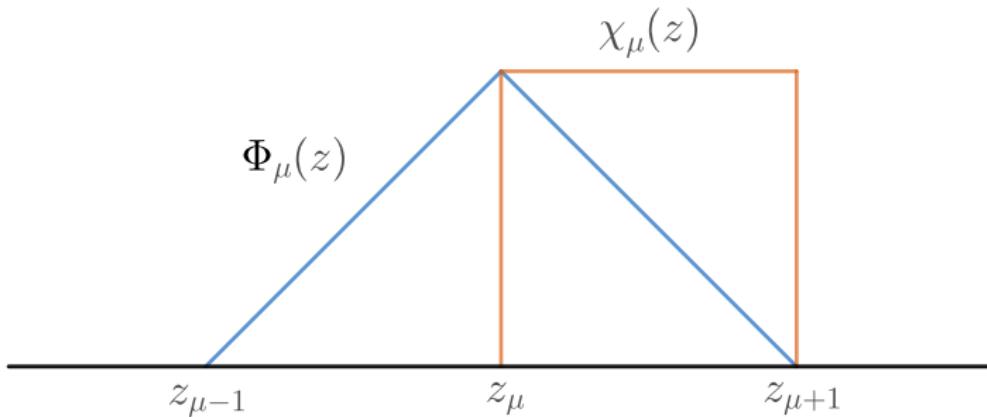


Discretización

La función característica $\chi_\mu(\mathbf{r})$ y la función base de elemento finito $\Phi_\mu(\mathbf{r})$

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \theta(z_{\mu+1} - z)\theta(z - z_\mu) = \chi_\mu(z)$$

$$\Phi_\mu(\mathbf{r}) = \chi_\mu(z) \frac{z_{\mu+1} - z}{\Delta z} + \chi_{\mu-1}(z) \frac{z - z_{\mu-1}}{\Delta z}$$



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.
- Después de las simplificaciones podemos separar la evolución de las variables relevantes en dos contribuciones: normal y paralela.

Evolución normal y paralela

- Evolución normal

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

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

- Evolución paralelas para $\alpha = x, y$

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

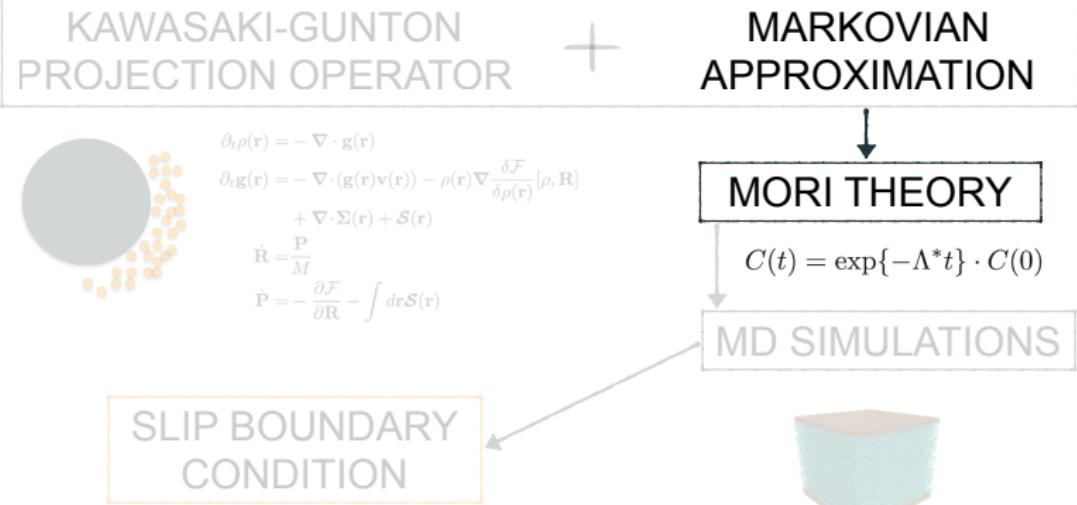
- La matriz disipativa para $\odot = ||, \perp$

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

Versión discreta de los kernels de transporte

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

BEHAVIOUR FLUID - SOLID IN THE NANOSCALE



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

- 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

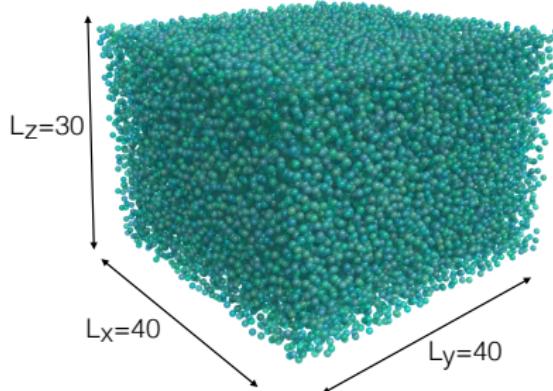
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv \Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial

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

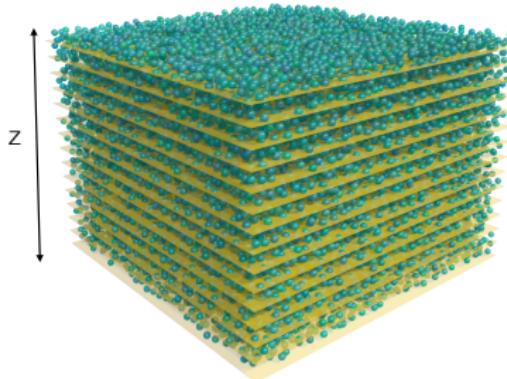
- Si el comportamiento es Markoviano Λ^* es constante.**

Simulaciones



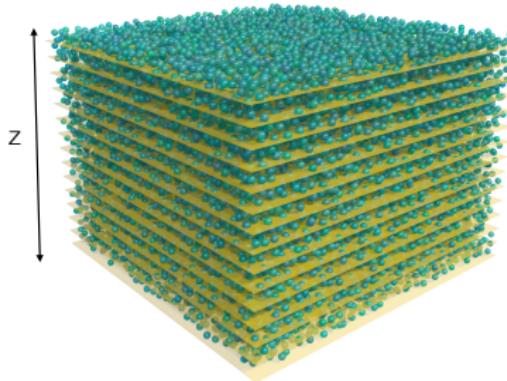
- $L_x = 40, L_y = 40, L_z = 30.$
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en $\sigma = 2.5$.
- $dt = 2 \cdot 10^{-4}$ en unidades reducidas.

Simulaciones



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

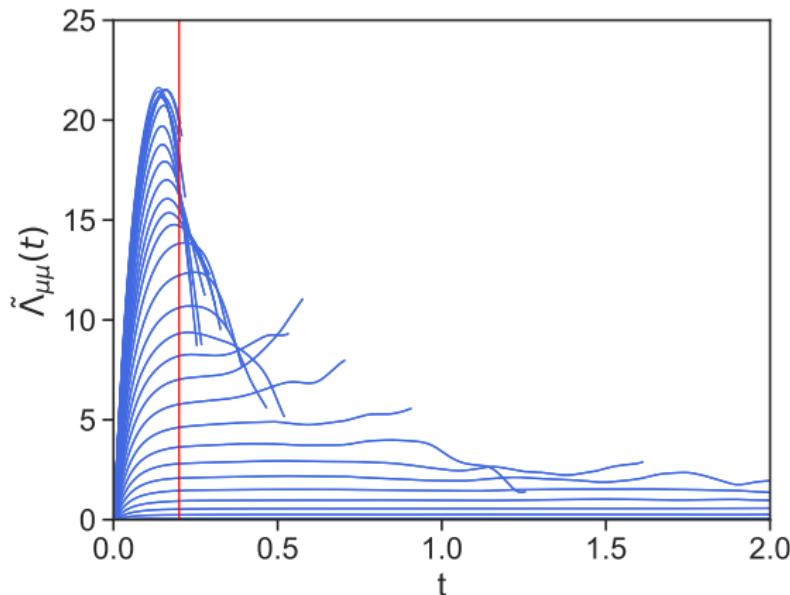
Simulaciones



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

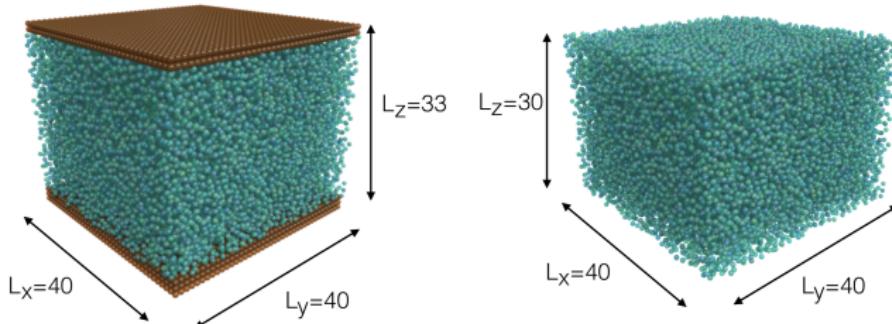
Validación de la aproximación Markoviana

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



Comportamiento Markoviano cerca de sólidos

Simulaciones



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

Simulaciones

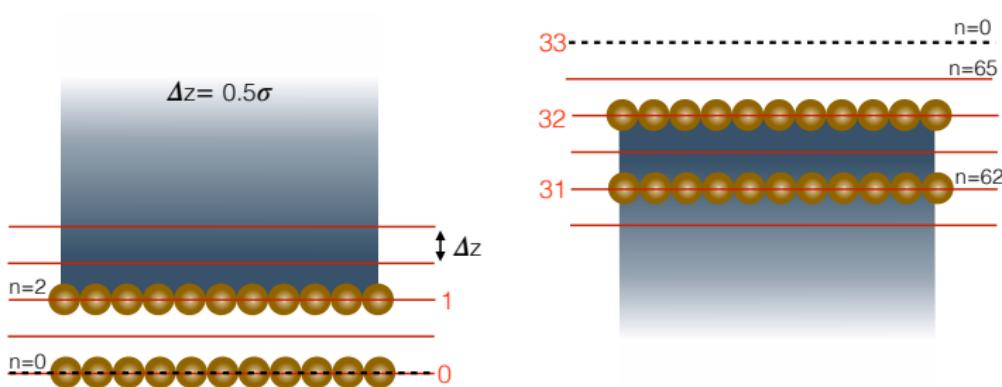
- Fase de equilibrado
 - Termostato durante 10^5 pasos de tiempo: $T = 2.0$, $\rho = 0.6$.
 - NVE durante 10^5 pasos de tiempo.

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

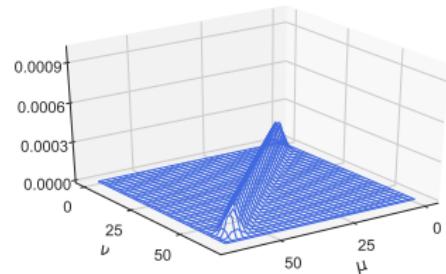
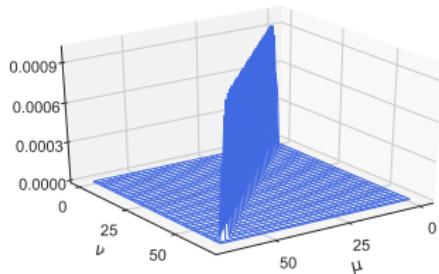
Simulaciones

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



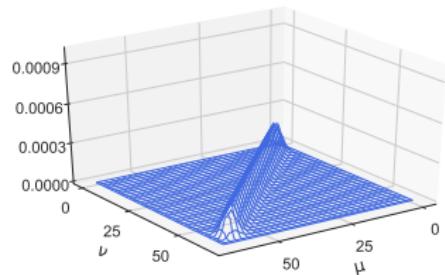
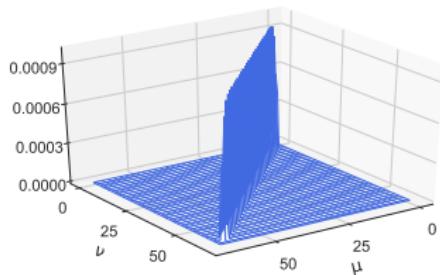
Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

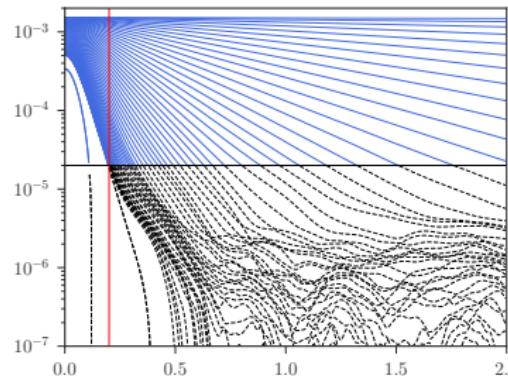
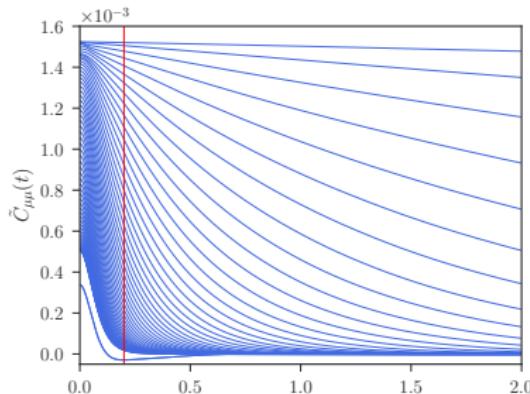


Bines finos ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

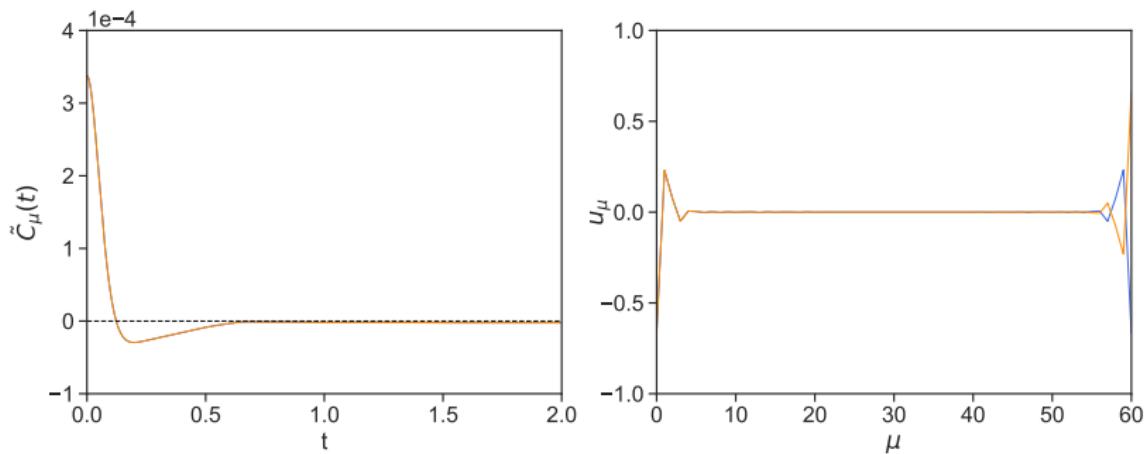


- Evolución de los autovalores $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



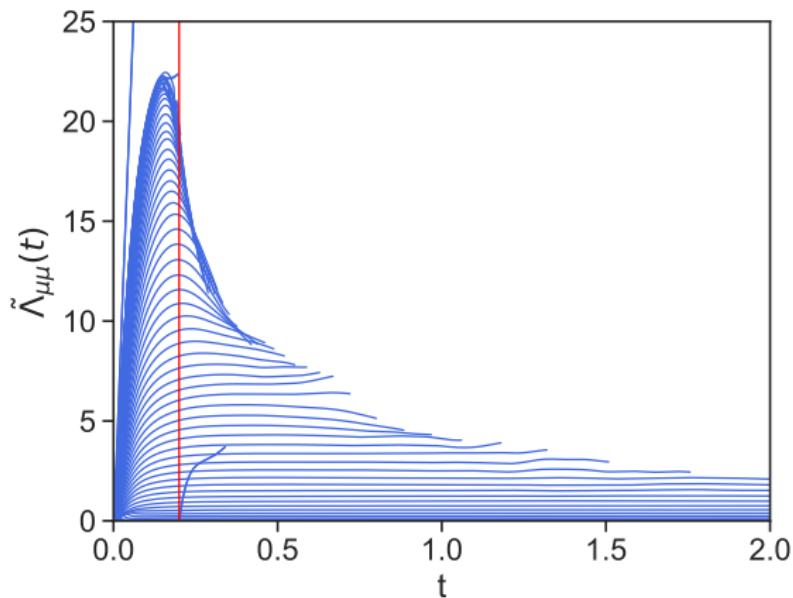
Autovalores y autovectores cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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



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

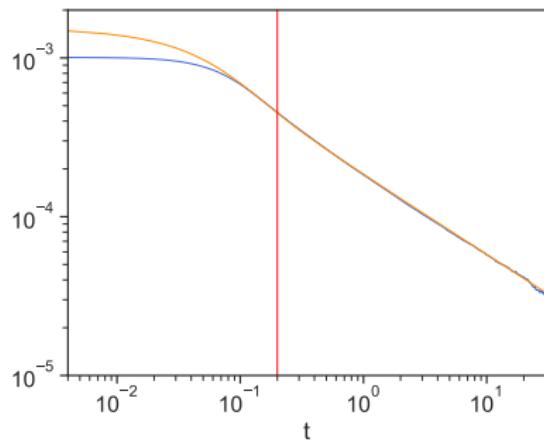
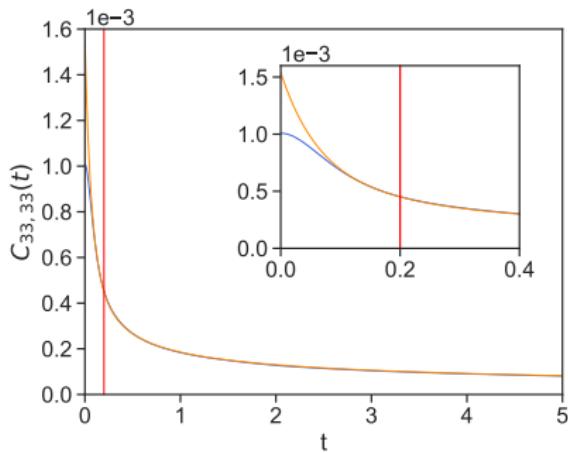
Para $\tau > 0.2$ se observa un *plateau* para los modos inferiores



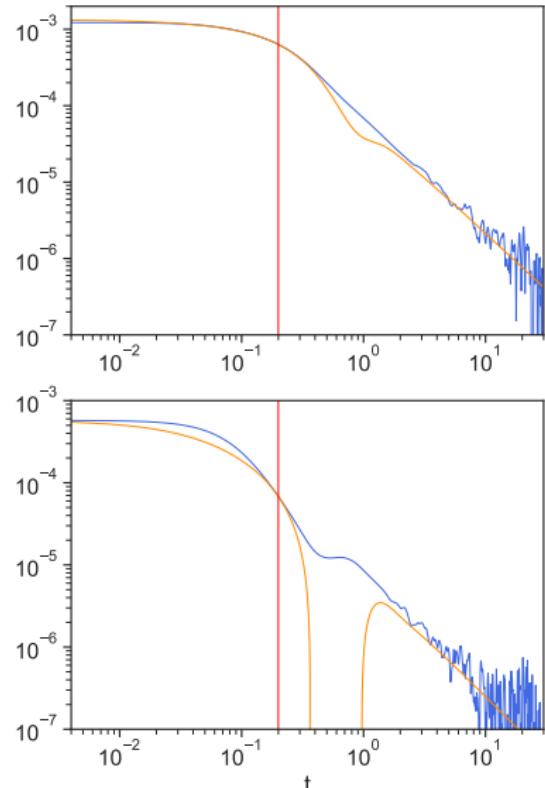
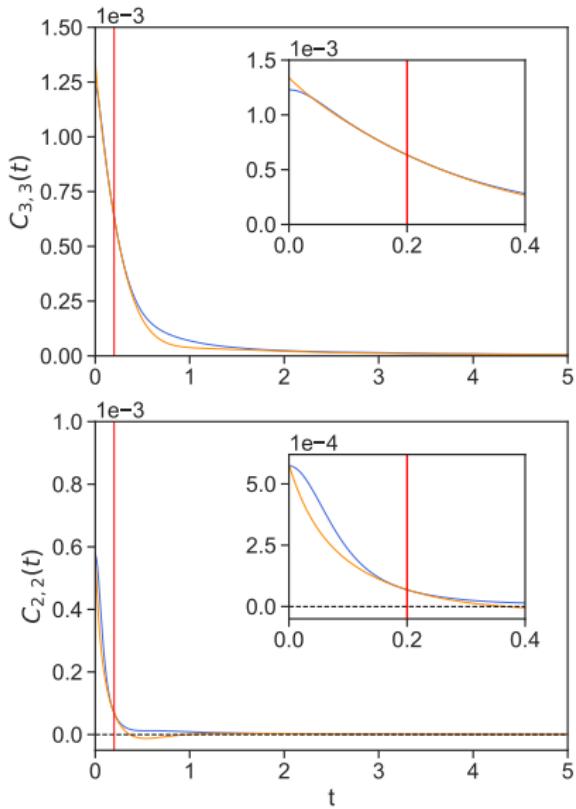
Predicciones en el centro del canal ($\Delta z = 0.5\sigma$)

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

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

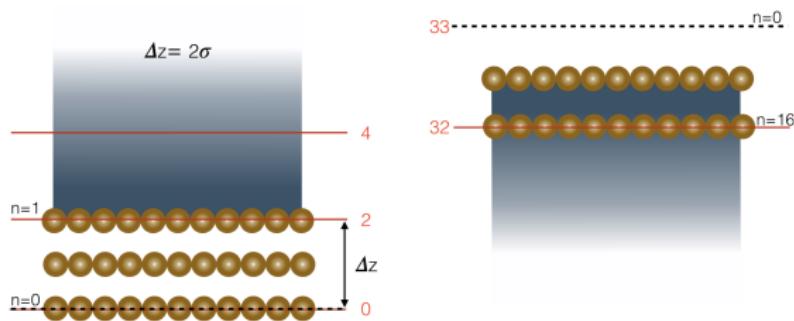


Predicciones cerca de las paredes ($\Delta z = 0.5\sigma$)



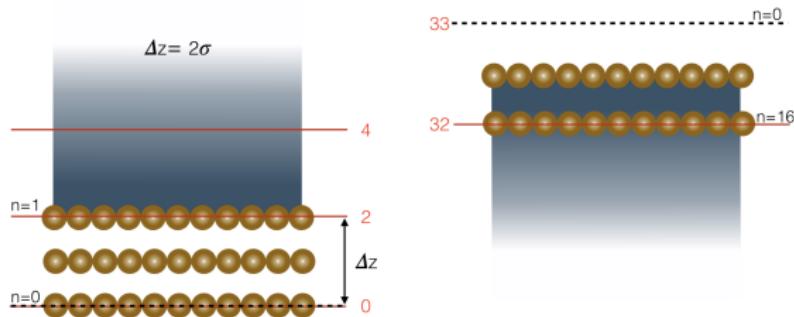
Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

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

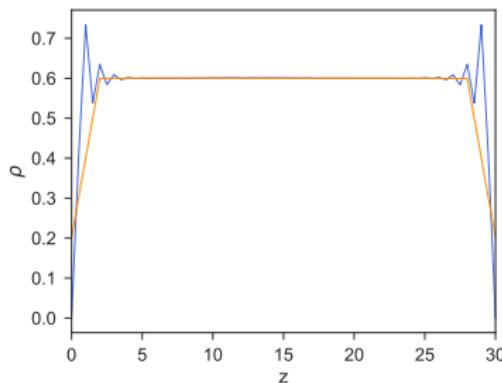


Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

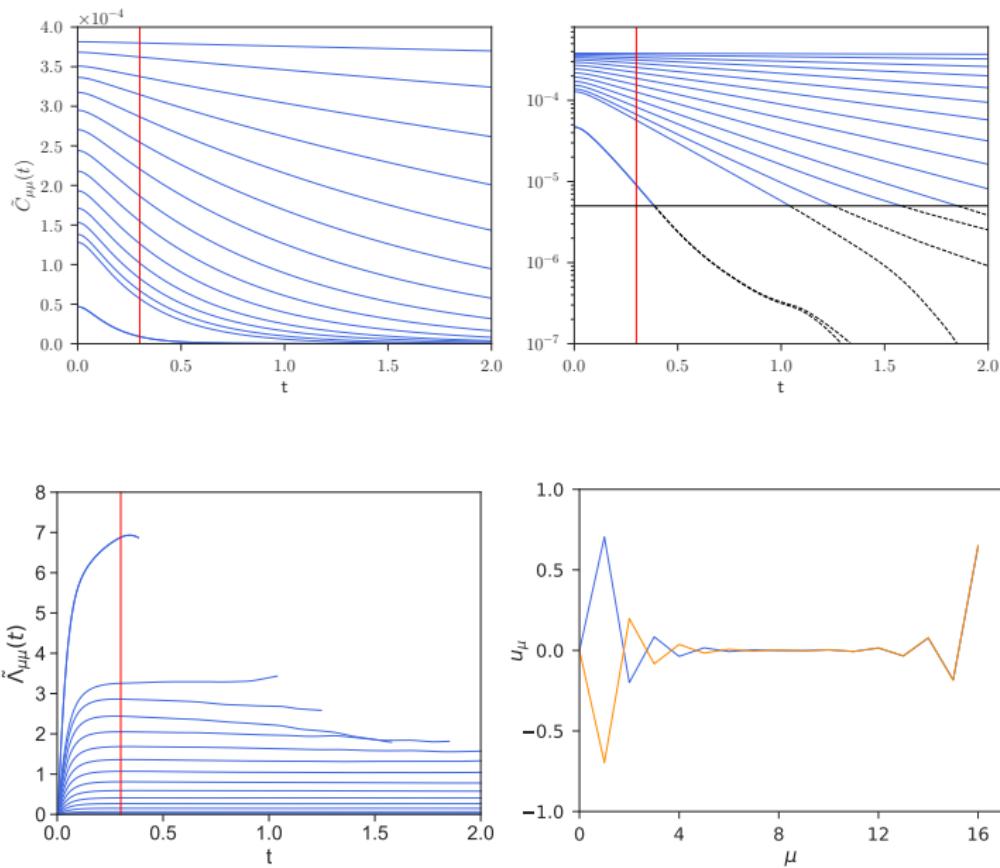
- Bines de tamaño $\Delta z = 2\sigma$



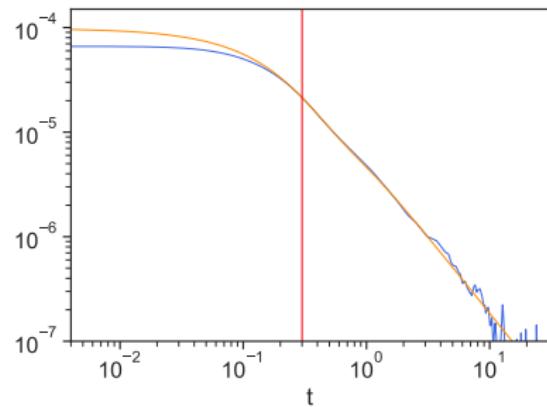
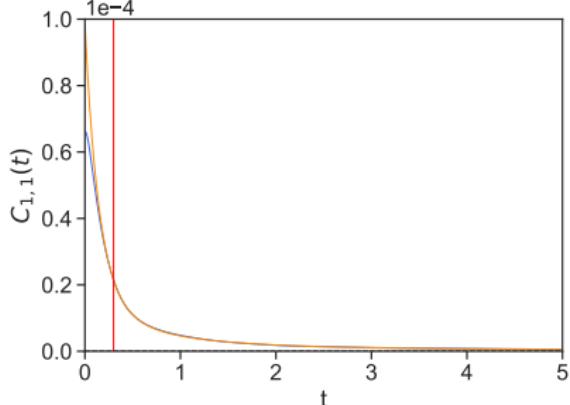
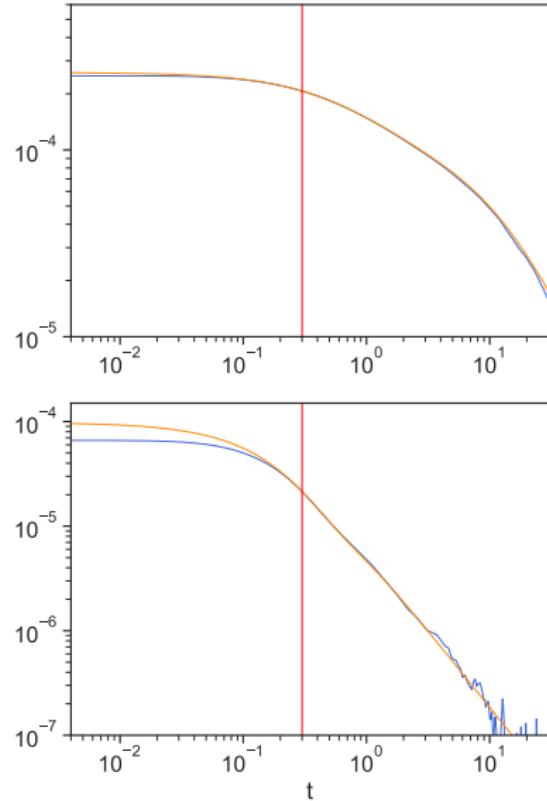
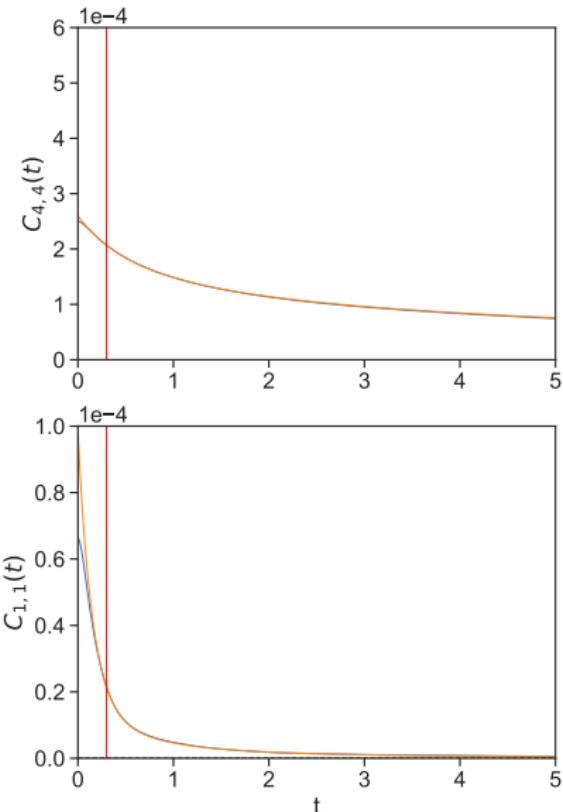
- Los bines anchos no capturan el *layering* de la densidad



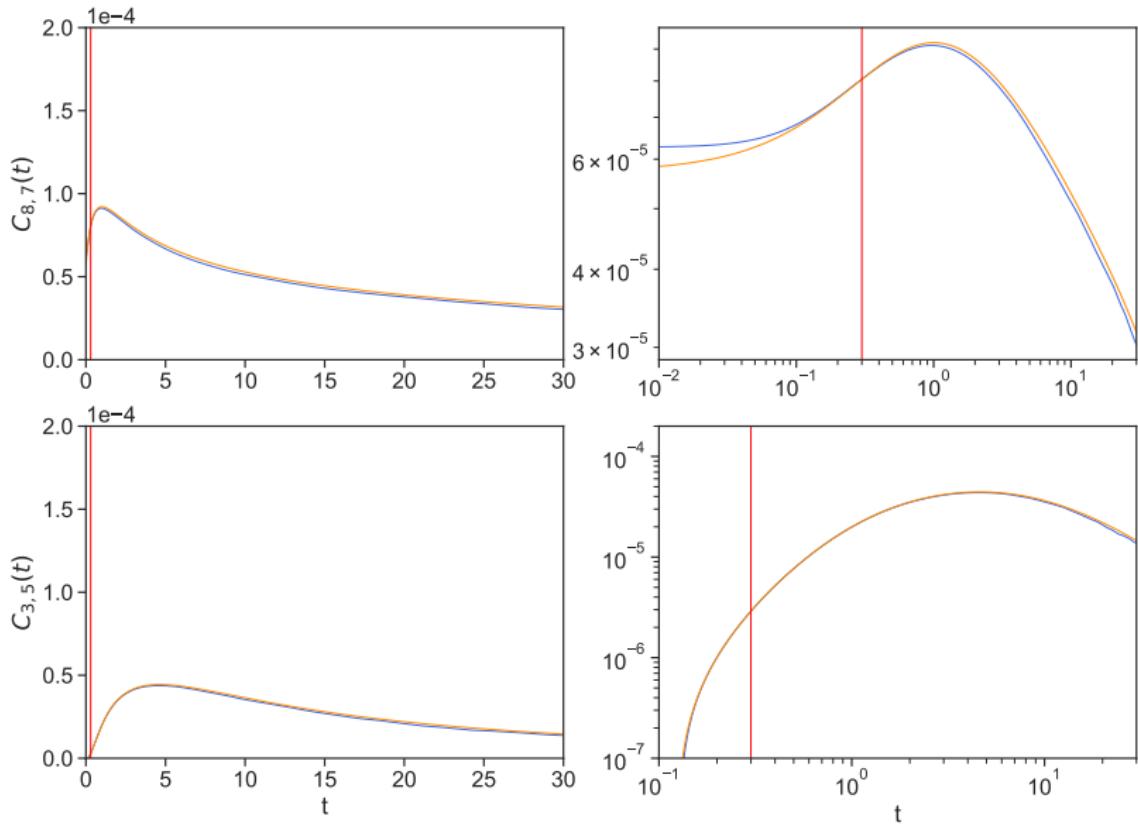
Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ($\Delta = 2\sigma$)

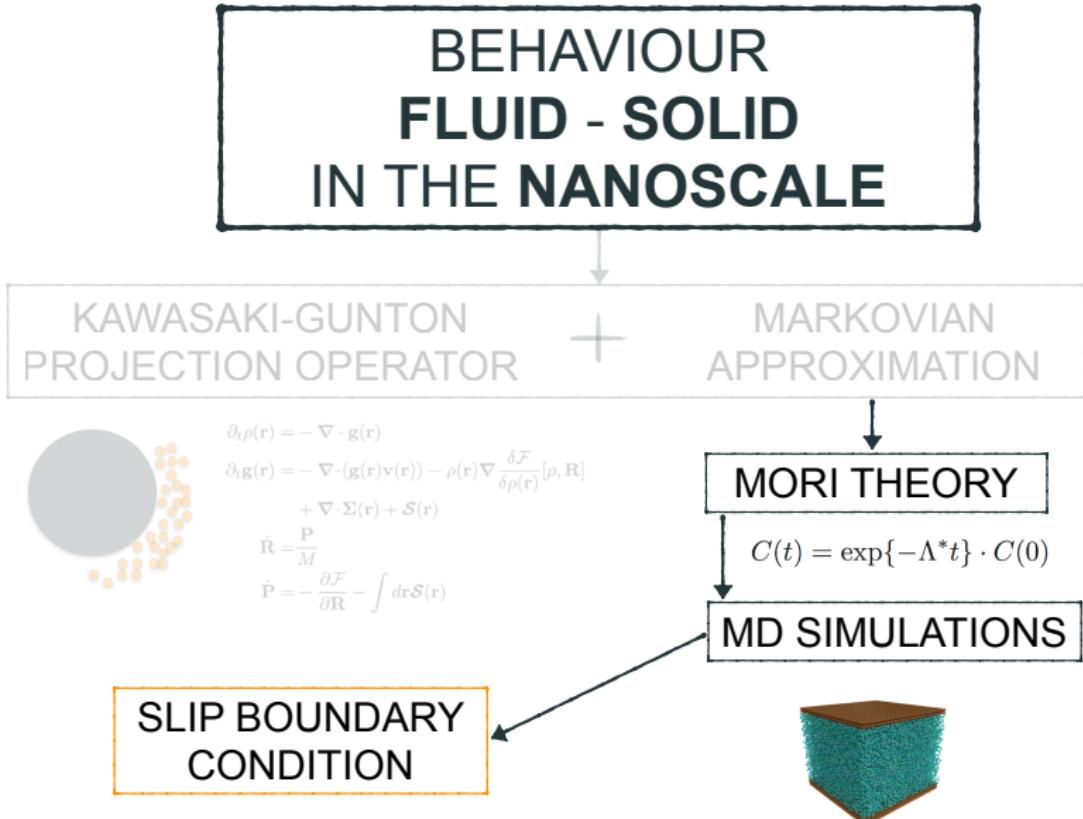


Predictión de autocorrelaciones ($\Delta z = 2\sigma$)



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





Condición de contorno de slip

Estrategia

- ① Cálculo de los kernels de viscosidad (η) y fricción (G, H, γ).
- ② Fórmula de Green-Kubo corregida sin problema del plateau.
- ③ Predicción del valor medio del perfil del momento, $g(t)$, con los kernels de transporte.
- ④ Condición de contorno de *slip* \rightarrow longitud de *slip*.
- ⑤ Verificación de que la condición de contorno es satisfecha por un *plug flow*
- ⑥ Comparación entre teoría no local y teoría local.

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

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

donde $\hat{F}_\mu = \hat{\mathbf{F}}_\mu^x$ y $\hat{\sigma}_\mu = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_\mu^{xz}$.

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

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

donde $\hat{F}_\mu = \hat{\mathbf{F}}_\mu^x$ y $\hat{\sigma}_\mu = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_\mu^{xz}$.

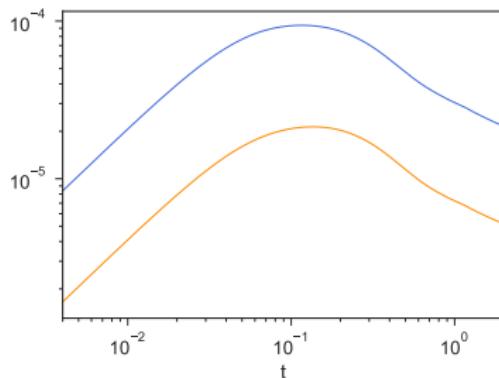
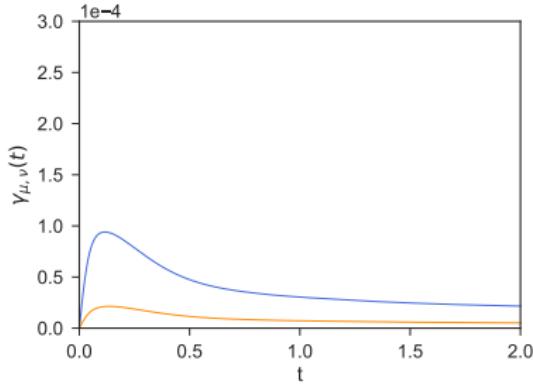
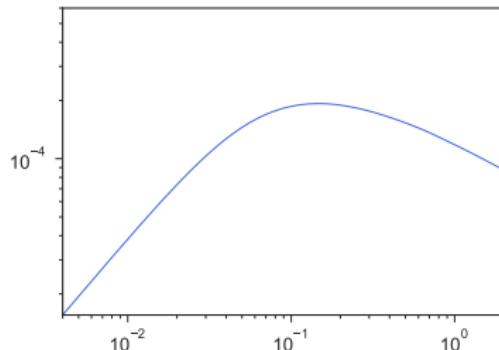
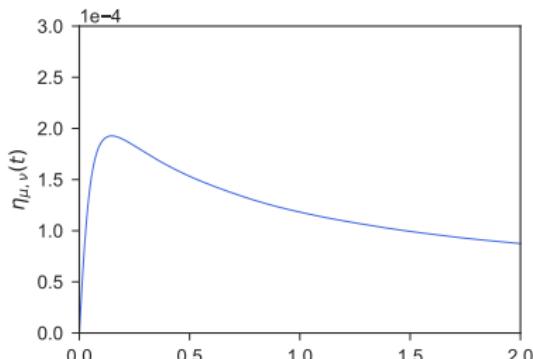
- Podemos expresar $M(t)$ en función de los kernels de transporte

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

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

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

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

- 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

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

- 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

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

- 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

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

Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

- 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

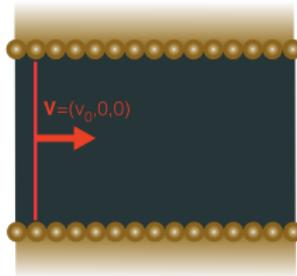
$$\frac{d}{dt} g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

- Evolución del campo de velocidad

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

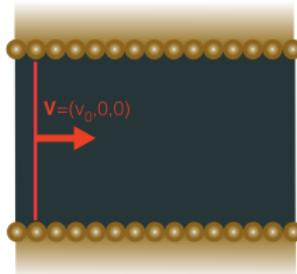
Simulación de un plug flow

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



Simulación de un plug flow

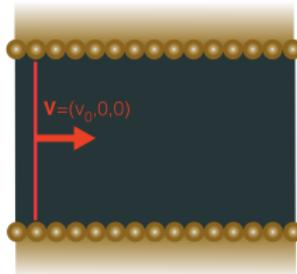
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V}



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

Simulación de un plug flow

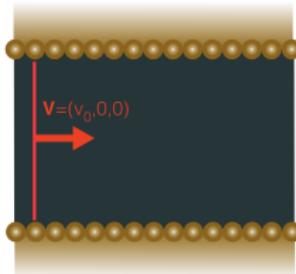
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V}



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

Simulación de un plug flow

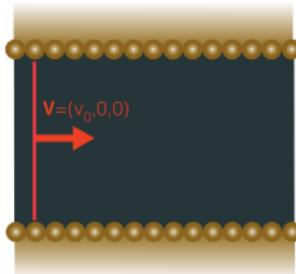
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V}



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico.
- Promediamos 5000 simulaciones inicializadas con diferentes configuraciones.

Simulación de un plug flow

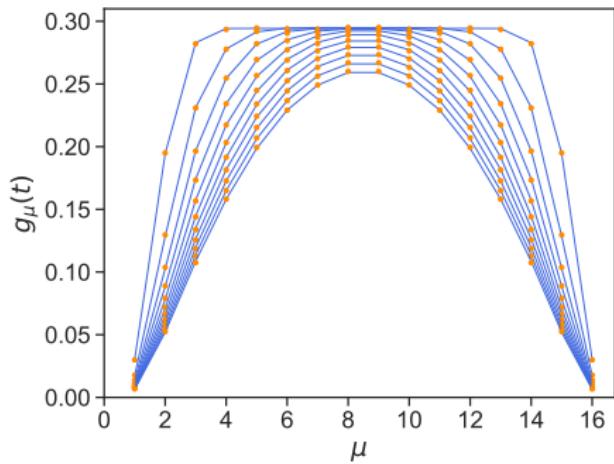
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad \mathbf{V}



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.
- Reescalamos las velocidades resultantes para mantener el mismo punto termodinámico.
- Promediamos 5000 simulaciones inicializadas con diferentes configuraciones.
- $g_\mu^x(t)$ salvado cada 2 pasos de tiempo.

Predicciones del plug flow

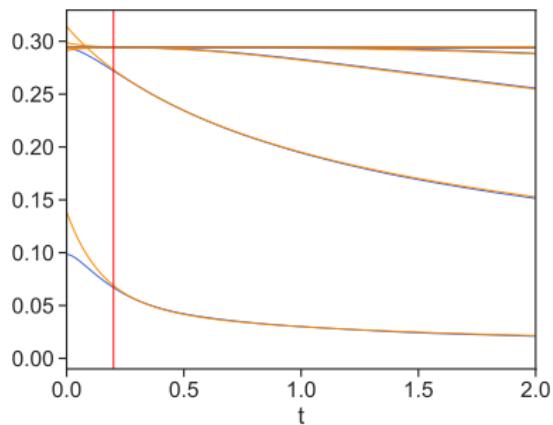
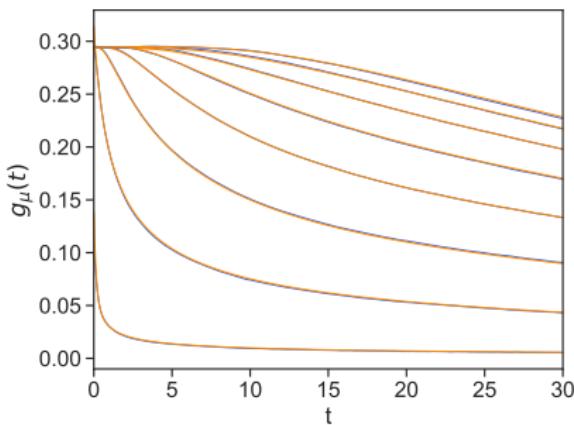
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



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.



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.

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.

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

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.

- ③ La fuerza sobre la *región de contorno* es muy pequeña.
- Condición de contorno y longitud de slip δ

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

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.

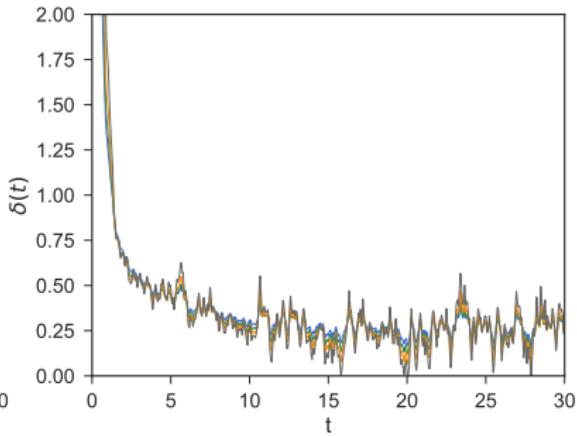
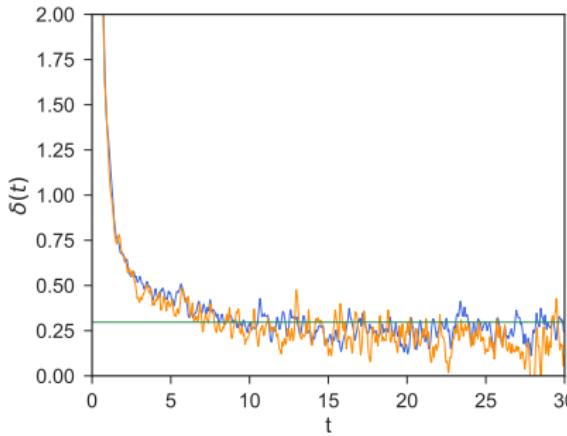
- ③ La fuerza sobre la *región de contorno* es muy pequeña.
- Condición de contorno y longitud de slip δ

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

- Por (2) escogemos $B = 2$ y observamos que (3) se cumple para $t > 2$.

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 aproximadamente independiente de τ (dcha.).

Modelo hidrodinámico local con condiciones de contorno

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

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

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

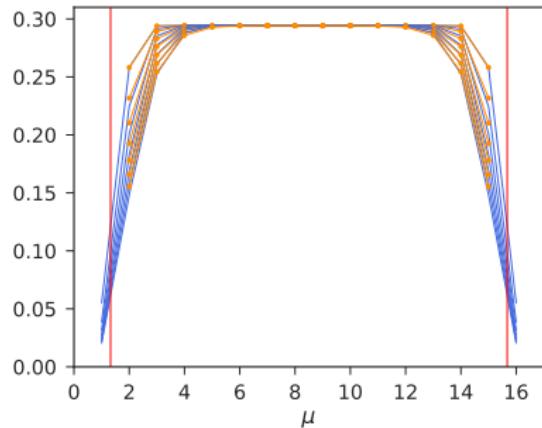
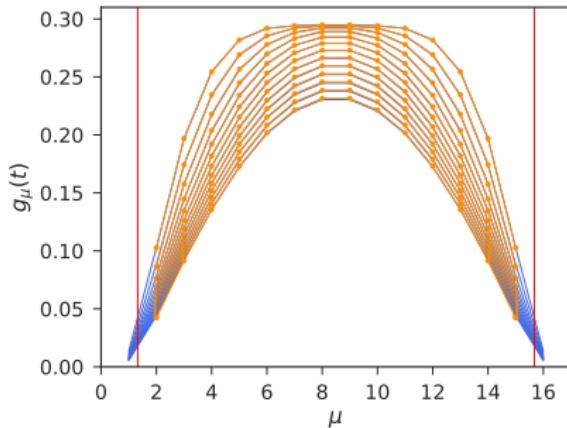
- Ecuación hidrodinámica no local

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

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

Predicciones locales

$$g(t) = \exp\{\nu\Delta'(t - \tau)\}g(\tau)$$

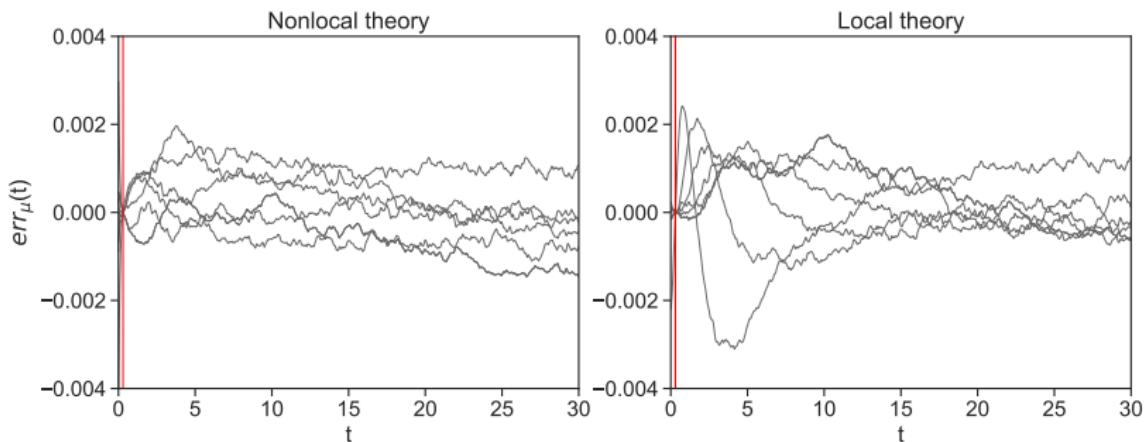


Predicción local y medición del perfil del momento. .

$t = 5, 7, \dots, 29$ (izq.) en orden descendente. $t = 0.3, 0.6, \dots, 2.1$ (dcha.).

Comparación de errores entre teorías local y no local

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



Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.
- ③ Para bins pequeños observamos comportamiento no Markoviano cerca de las paredes. Esta observación es posible realizarla a través de los autovalores de la matriz de correlaciones.

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.
- ③ Para bins pequeños observamos comportamiento no Markoviano cerca de las paredes. Esta observación es posible realizarla a través de los autovalores de la matriz de correlaciones.
- ④ Para bins mayores que el tamaño molecular, la aproximación Markoviana es perfectamente válida. Sin embargo, se pierden efectos de *layering*.

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.
- ③ Para bins pequeños observamos comportamiento no Markoviano cerca de las paredes. Esta observación es posible realizarla a través de los autovalores de la matriz de correlaciones.
- ④ Para bins mayores que el tamaño molecular, la aproximación Markoviana es perfectamente válida. Sin embargo, se pierden efectos de *layering*.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.
- ③ Para bins pequeños observamos comportamiento no Markoviano cerca de las paredes. Esta observación es posible realizarla a través de los autovalores de la matriz de correlaciones.
- ④ Para bins mayores que el tamaño molecular, la aproximación Markoviana es perfectamente válida. Sin embargo, se pierden efectos de *layering*.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.
- ⑥ Excelentes predicciones para el valor medio del momento de

Conclusiones

- ① Teoría hidrodinámica continua no local que generaliza DFT para fluidos en situaciones de no equilibrio.
- ② Si la aproximación Markoviana es válida las correlaciones de las variables relevantes deben decaer de forma exponencial matricial.
- ③ Para bins pequeños observamos comportamiento no Markoviano cerca de las paredes. Esta observación es posible realizarla a través de los autovalores de la matriz de correlaciones.
- ④ Para bins mayores que el tamaño molecular, la aproximación Markoviana es perfectamente válida. Sin embargo, se pierden efectos de *layering*.
- ⑤ Fórmula de Green-Kubo corregida para evitar el problema del *plateau*.
- ⑥ Excelentes predicciones para el valor medio del momento de

Future Directions

① Non-Markovian effects may be related to the “hard” nature of the crystal.

- More realistic models for the solid wall.
- Change the thermodynamic point.
- Hydrofobicity or hydrofillicity affect the conclusions.

② Non-isothermal teoría.

- New CG variables

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

- Solve the problem of thermal boundary conditions.
- Understand the heat transfer between solids y fluid, specifically between nanoparticles y molten salts.

Relevant references

- D.Camargo, J.A. de la Torre, **D.Duque-Zumajo**, P.Español, R.Delgado-Buscalioni, y F. Chejne. Nanoscale hydrodynamics near solids. *Journal of Chemical Physics*, 148(6), 2018.
- P.Español, J.A.de la Torre, y **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, y Pep Español. Discrete hydrodynamics for planar flows with confining walls. *Physical Review E*, 2019.
- **D. Duque-Zumajo**, J. A. de la Torre, y Pep Español. Slip y non-Markovian effects in nanohydrodynamics (in preparation). *Physical Review Letters*, 2019.
- **D. Duque-Zumajo**, D. Camargo, J. A. de la Torre, Farid Chejne, y Pep Español. Discrete hydrodynamics near solid walls: non-Markovian effects y slip (in preparation). *Physical Review E*, 2019.



Nanoscale hydrodynamics near solids

July 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 $\odot = ||, \perp$

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

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 Λ^* .