

# Nanoscale hydrodynamics near solids

---

Diego Duque Zumajo

Julio 2019

Departamento Física Fundamental  
Universidad Nacional de Educación a Distancia

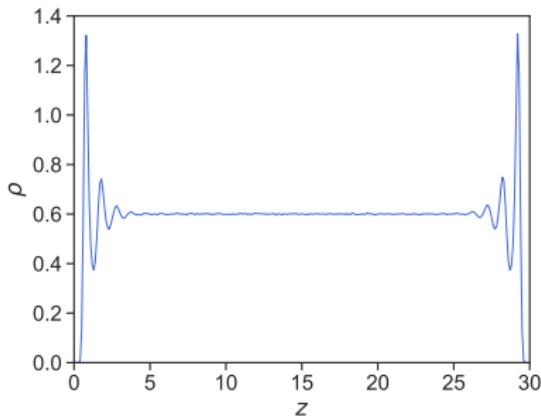


# Motivación

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

# Layering

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



- Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para situaciones de equilibrio.
- DDFT para partículas coloidales pero no para fluidos simples en contacto con sólidos.

# Velocidad de deslizamiento

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

- Condición de contorno de *slip*

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

# Velocidad de deslizamiento

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

- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

# Velocidad de deslizamiento

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

- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

- Fricción entre dos paredes [Petravic 2007].

# Velocidad de deslizamiento

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

- Condición de contorno de *slip*

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

- Bocquet y Barrat [Bocquet 1993]

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

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

## Líneas de investigación

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

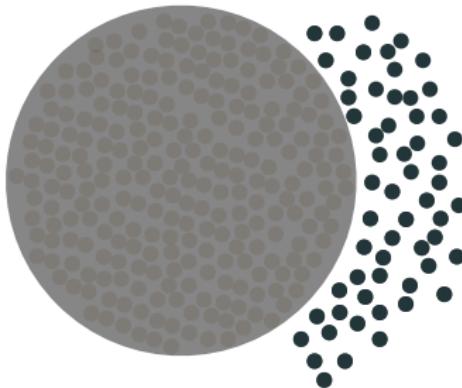
---

# El sistema

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

# El sistema

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



## Las variables relevantes

- Variables relevantes

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

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

# Las variables relevantes

- Variables relevantes

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

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

- Derivadas temporales de las variables relevantes

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

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

## Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

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

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

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

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

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

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

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

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

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

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

# Operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

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

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

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

- Colectividad relevante

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

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

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

# Ecuaciones de la nanohidrodinámica

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

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

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

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

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

# El tensor de tensiones del fluido y la fuerza irreversible

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

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

# El tensor de tensiones del fluido y la fuerza irreversible

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

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

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

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

# Los kernels de transporte

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

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

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

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

- 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.

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

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

## Necesidad de una teoría sencilla

La teoría no puede ser validada a través de simulaciones:

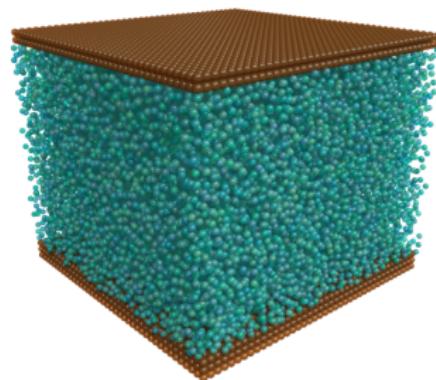
- ① Teoría continua.
  - ② Demasiados cálculos a realizar en las ecs. hidrodinámicas:  
kernels de transporte no locales y de carácter tensorial.
- Necesitamos una **teoría más sencilla y discreta**.

# **Hidrodinámica discreta para flujos planos cerca de sólidos**

---

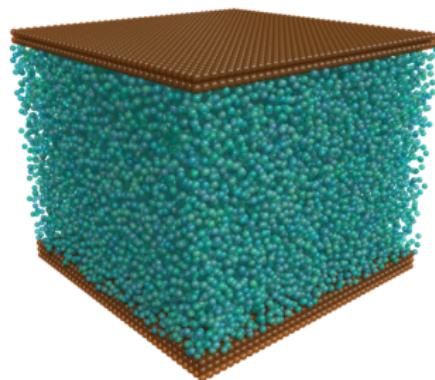
# Teoría discreta de un caso sencillo

- Paredes planas e isotrópicas.



## Teoría discreta de un caso sencillo

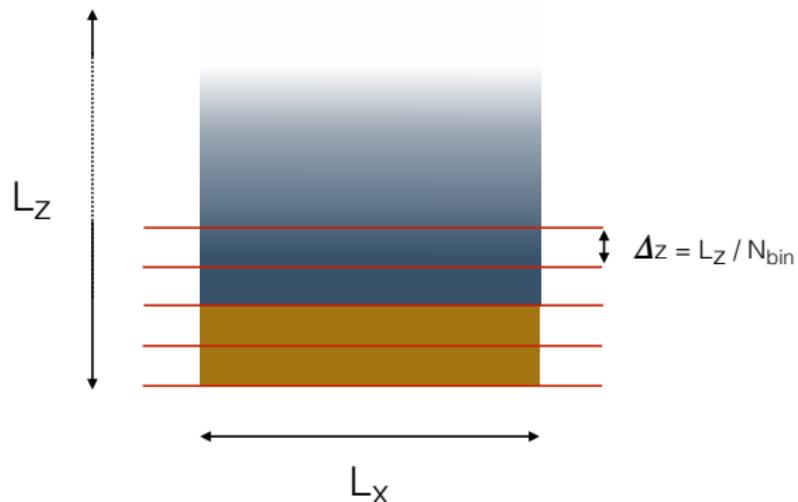
- Paredes planas e isotrópicas.



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

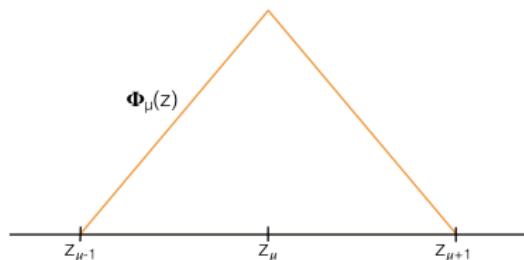
# Discretización

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



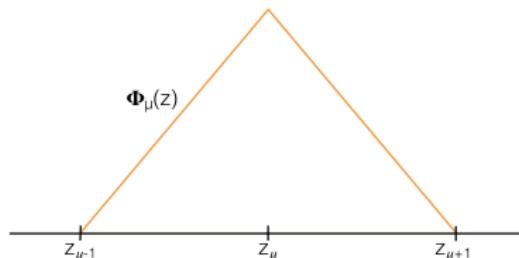
# Discretización

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



# Discretización

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

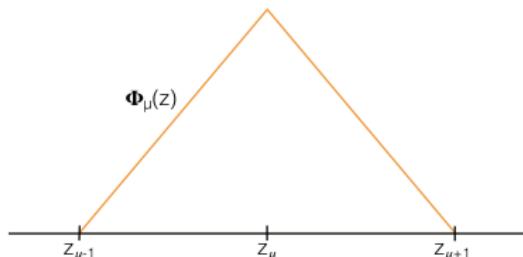


- Variables relevantes discretas

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

# Discretización

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



- Variables relevantes discretas

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

- La función de Dirac discreta en términos del elemento finito

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

## Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

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

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

## Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

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

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

- Evolución paralela

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

## Ecs. hidrodinámica: contribución normal y paralela

- Evolución normal

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

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

- Evolución paralela

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

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

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

## Versión discreta de los kernels de transporte

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

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

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

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

- 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, D. Camargo, J. A. de la Torre, F. Chejne, and Pep Español. Discrete hydrodynamics for planar flows with confining walls. *Physical Review E*, 2019.
- Teoría discreta para flujos planos confinados entre paredes planoparalelas e isotrópicas.

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

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

# Kernels de transporte

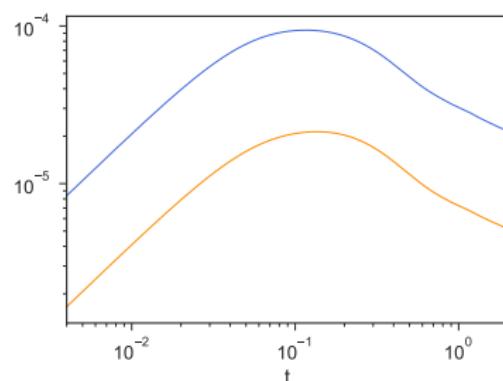
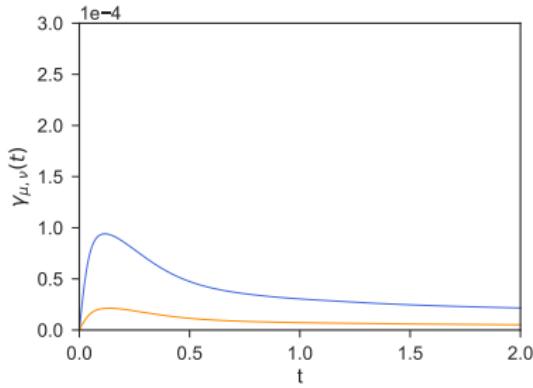
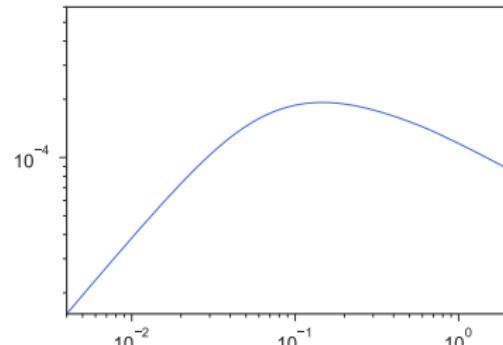
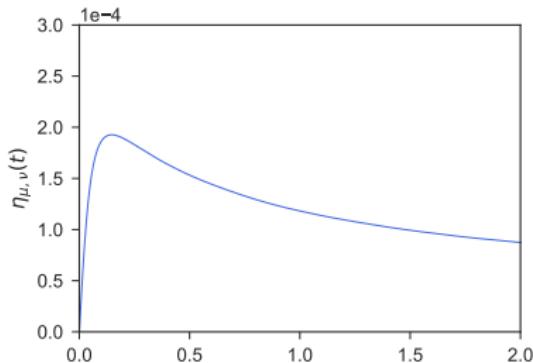
$$\eta_{\mu\nu}^{\parallel} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \left\langle \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\mu^{xz}(t) \mathcal{Q} \hat{\sigma}_\nu^{xz} \right\rangle^{\lambda(t)}$$

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

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

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

# Problema del plateau



## Teoría de Mori

---

## Teoría de Mori

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

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

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

# Teoría de Mori

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

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

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

- Aproximación Markoviana

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

# Teoría de Mori

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

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

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

- Aproximación Markoviana

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

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

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

# Teoría de Mori

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

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

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

- Aproximación Markoviana

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

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

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

- Decaimiento exponencial**

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

# Teoría de Mori

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

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

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

- Aproximación Markoviana

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

- Ecuación de Mori y aproximación Markoviana

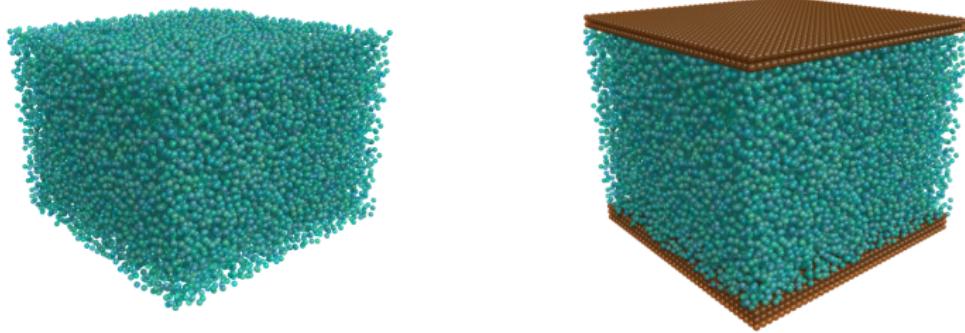
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv -\Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial**

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

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

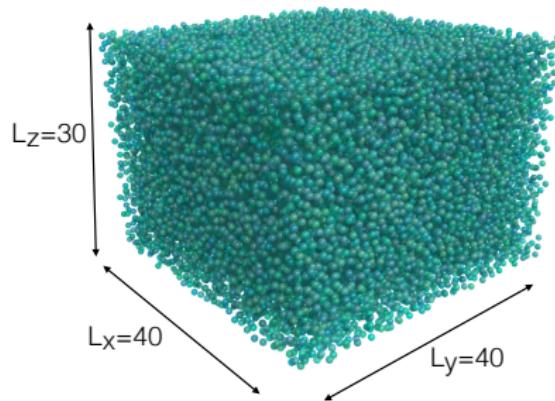
# Simulaciones



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

---

# Simulaciones fluido no confinado



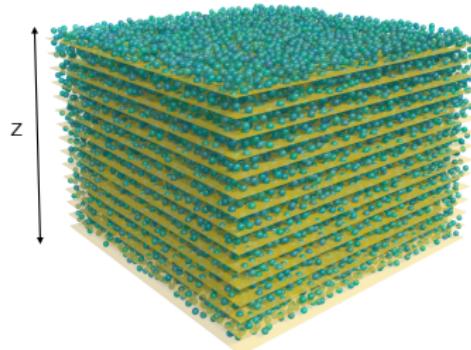
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en  $2.5\sigma$ .
- $L_x = 40\sigma$ ,  $L_y = 40\sigma$ ,  $L_z = 30\sigma$ .

# Simulaciones fluido no confinado

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

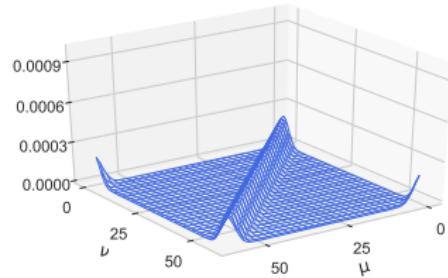
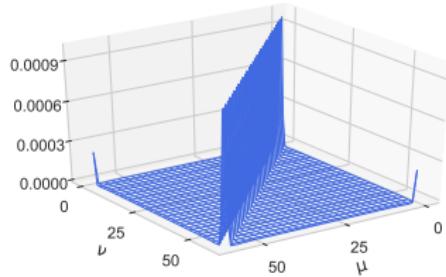
# Simulaciones fluido no confinado

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



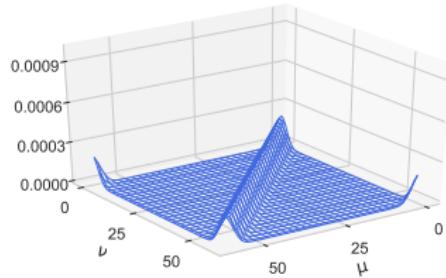
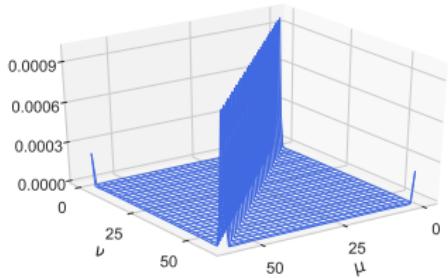
# La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

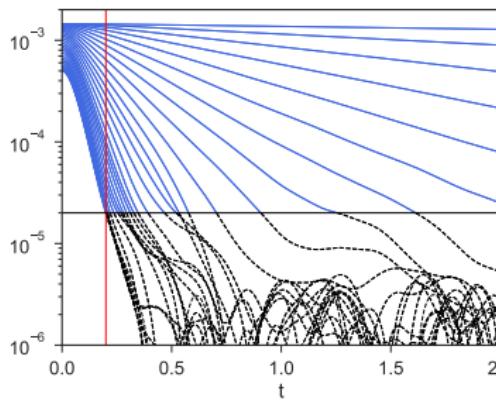
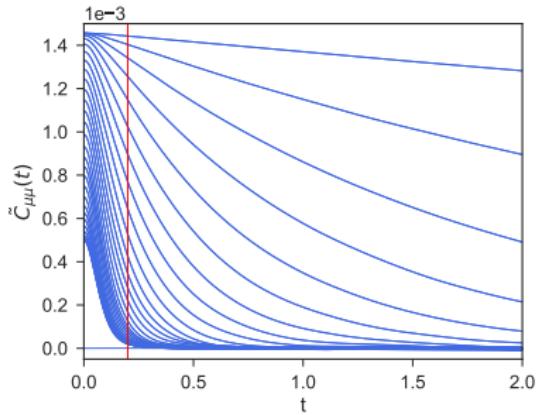


# La matriz de correlaciones $C(t)$ y sus autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}$

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

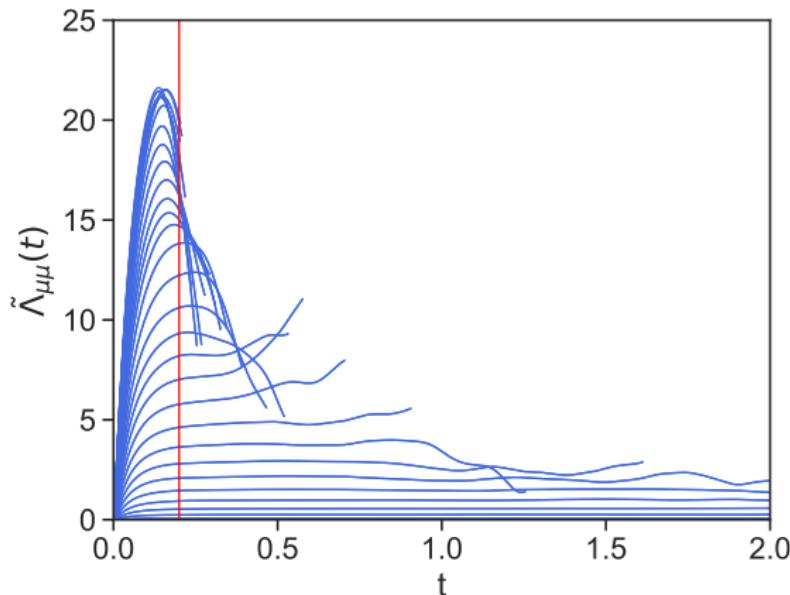


- Evolución de los distintos autovalores  $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ .



# Validación de la aproximación Markoviana

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



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

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

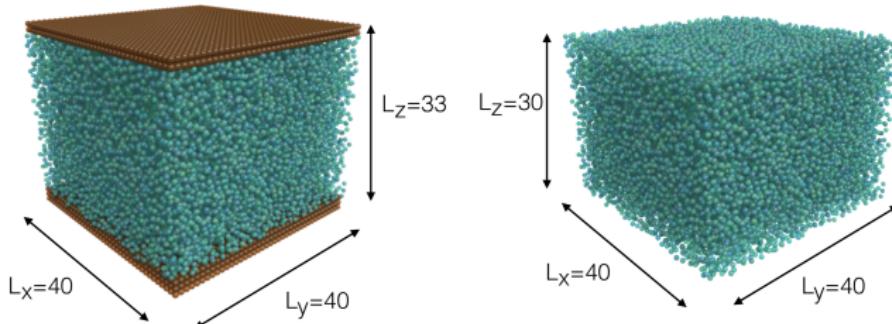
- Para estudiar la validez de la aproximación Markoviana es conveniente hacerlo en el **espacio recíproco** (Fourier para un fluido en PBC).
- Observamos una **matriz  $\tilde{\Lambda}$  constante** a partir de un tiempo  $\tau = 0.2$  para la mayoría de los modos.
- Las predicciones de la matriz de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

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

## **Comportamiento Markoviano cerca de paredes planas**

---

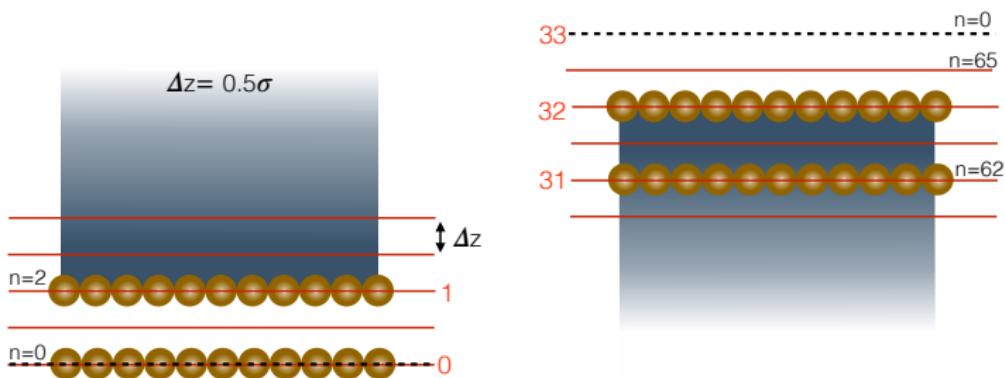
# Simulaciones fluido confinado



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

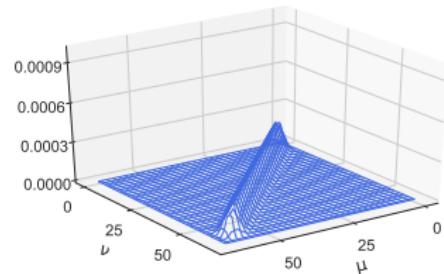
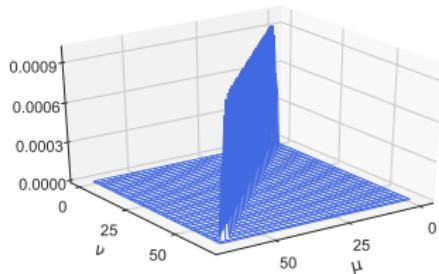
# Simulaciones fluido confinado

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



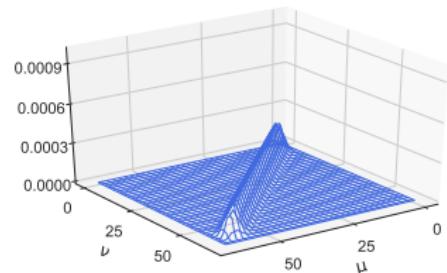
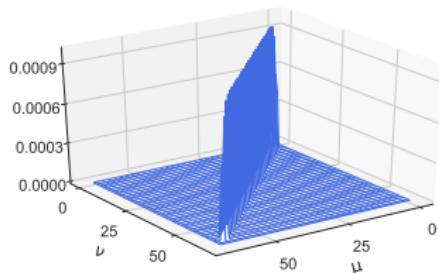
## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

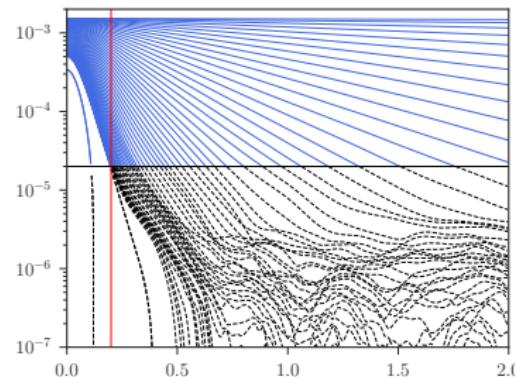
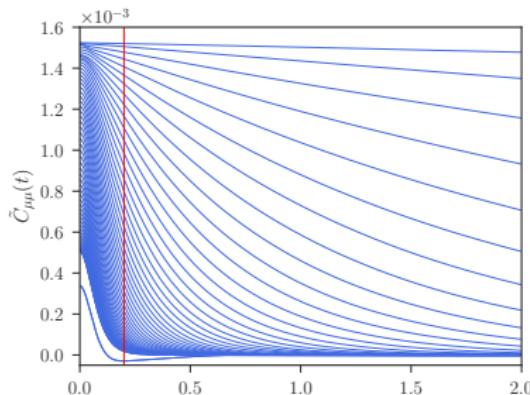


## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

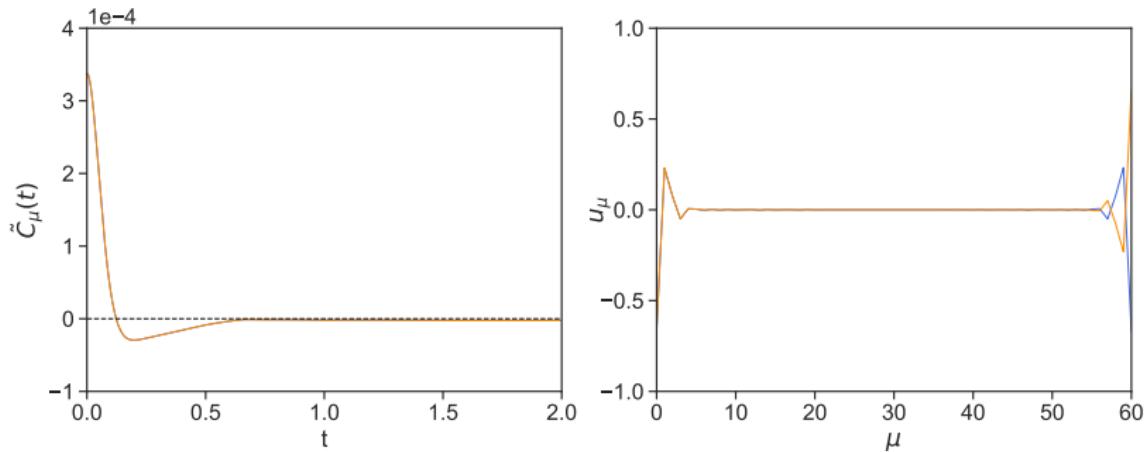


- Evolución de los autovalores  $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



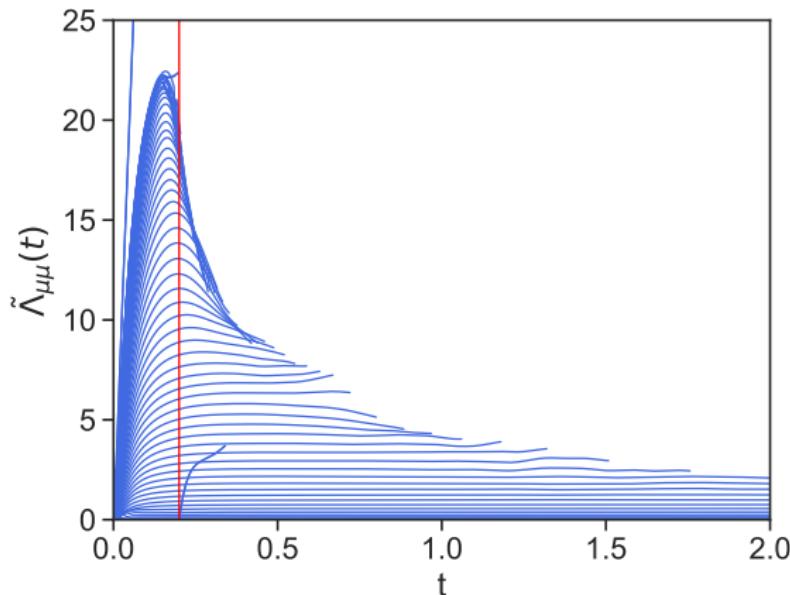
# Autovalores y autovectores cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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



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

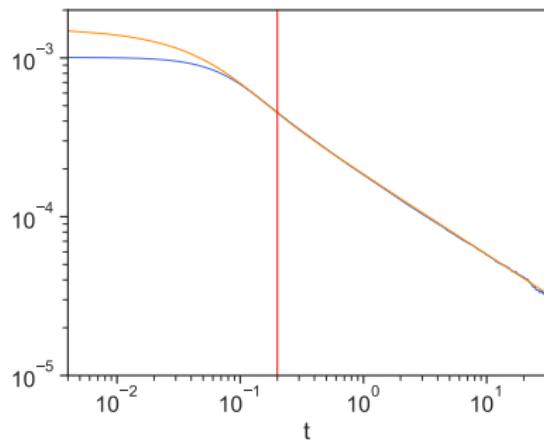
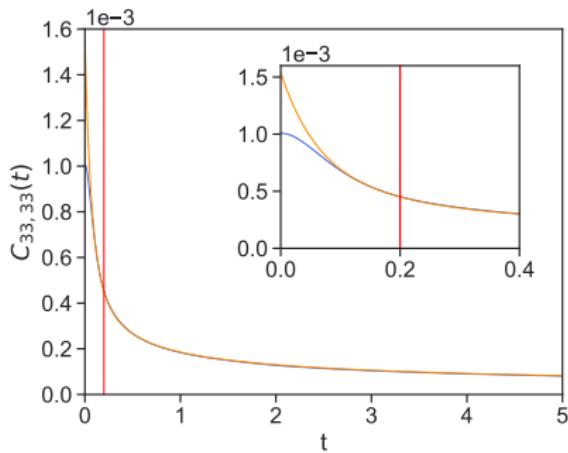
$$\tilde{\Lambda}_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tilde{C}_{\mu\mu}(t)} \frac{d\tilde{C}_{\mu\mu}}{dt}(t)$$



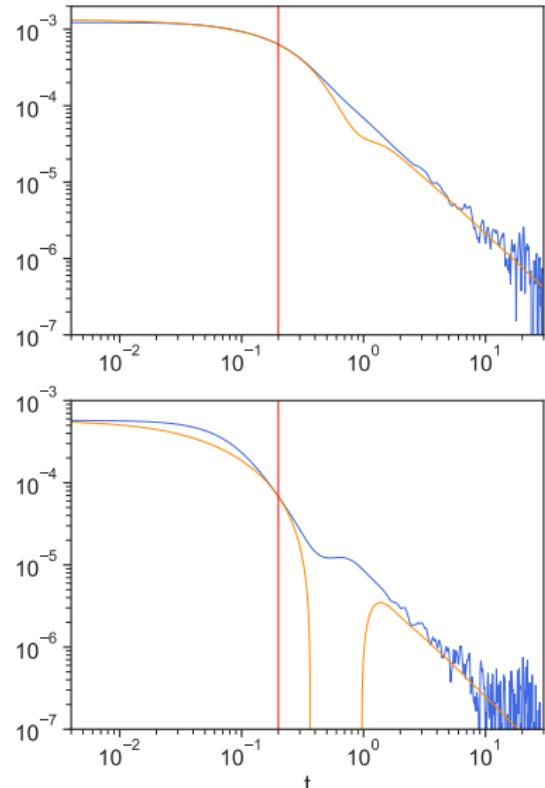
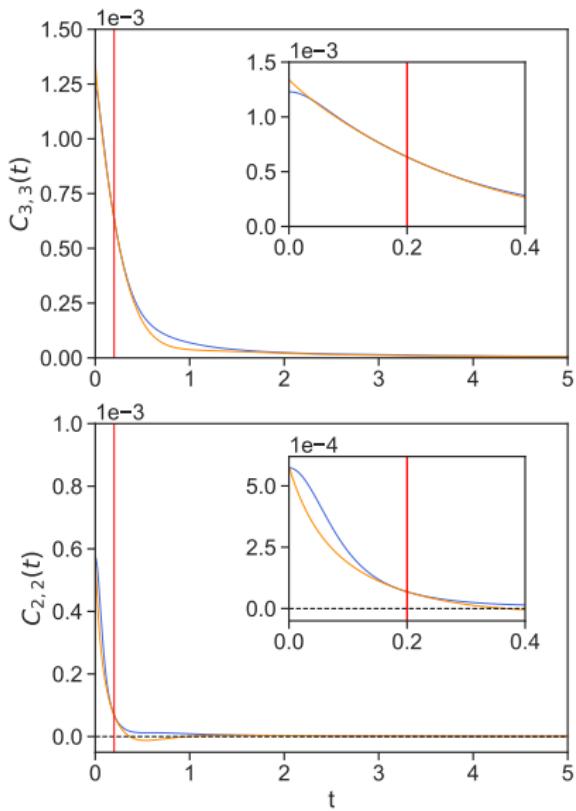
## Predicciones en el centro del canal ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

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

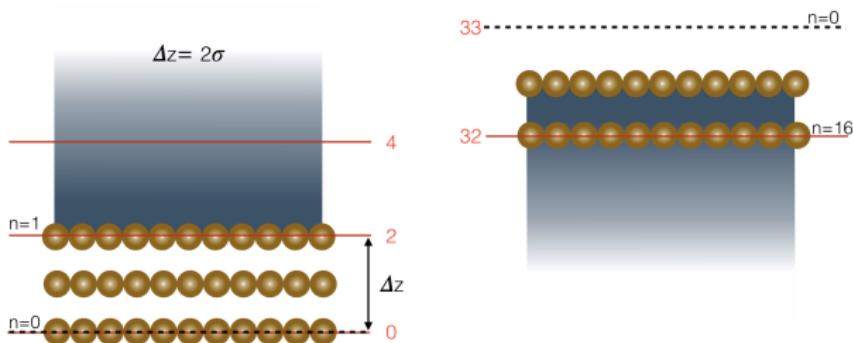


## Predicciones cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

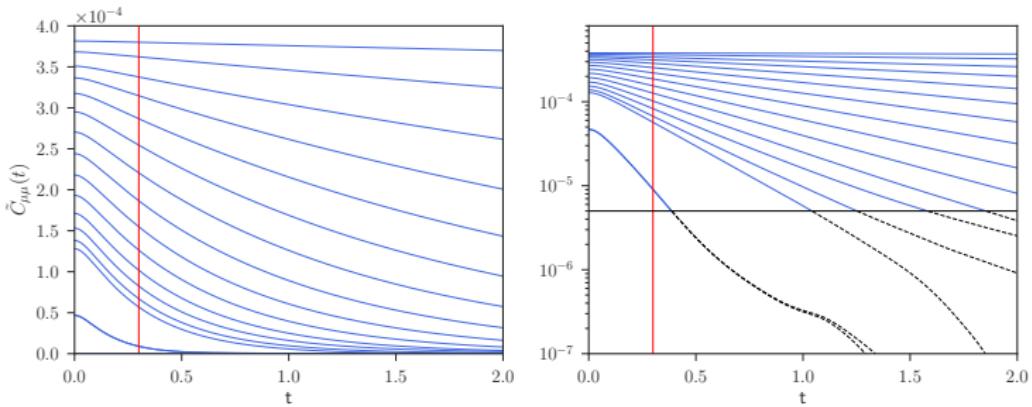


Tamaño de bin:  $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

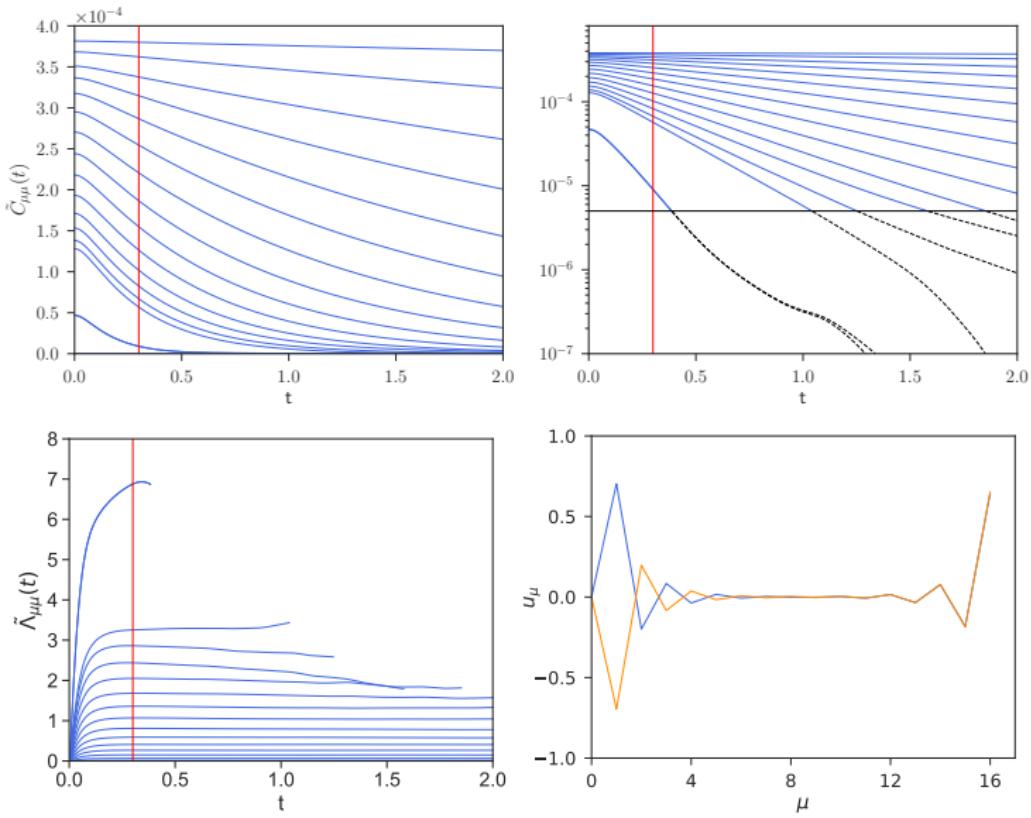
Bines de tamaño  $\Delta z = 2\sigma \rightarrow 16$  nodos de fluido.



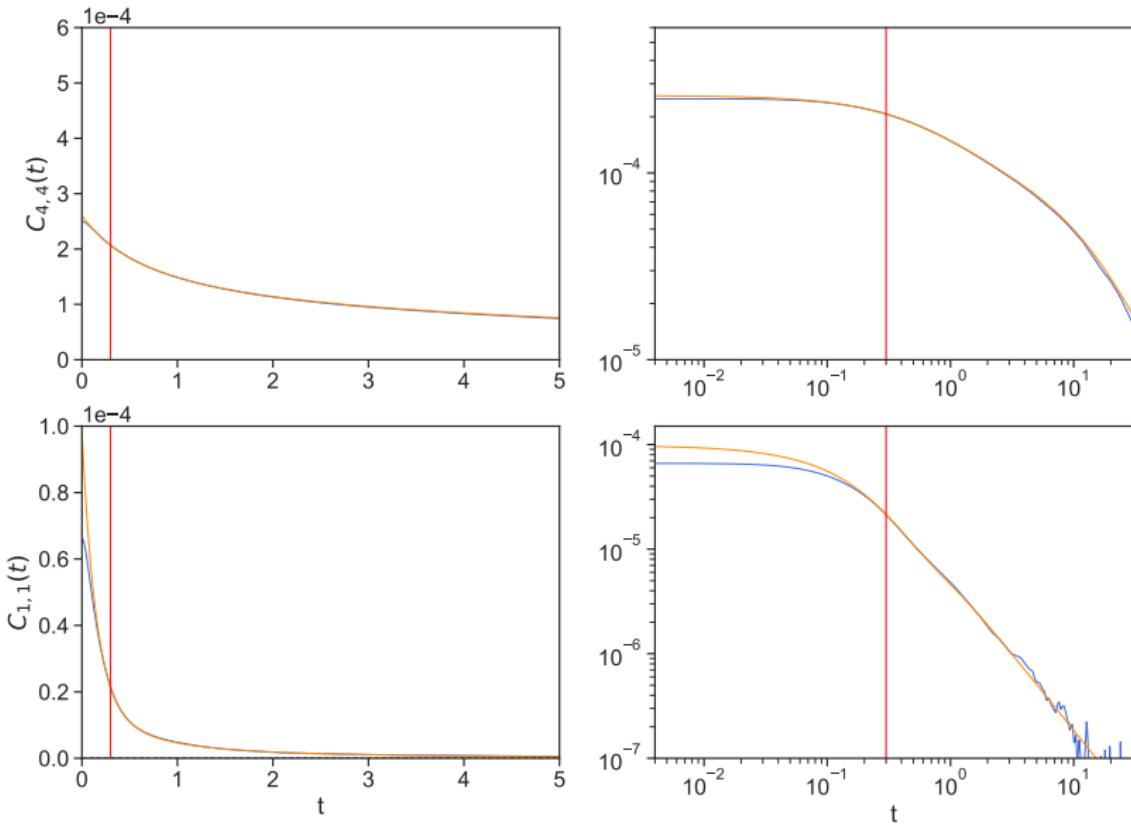
# Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ( $\Delta z = 2\sigma$ )



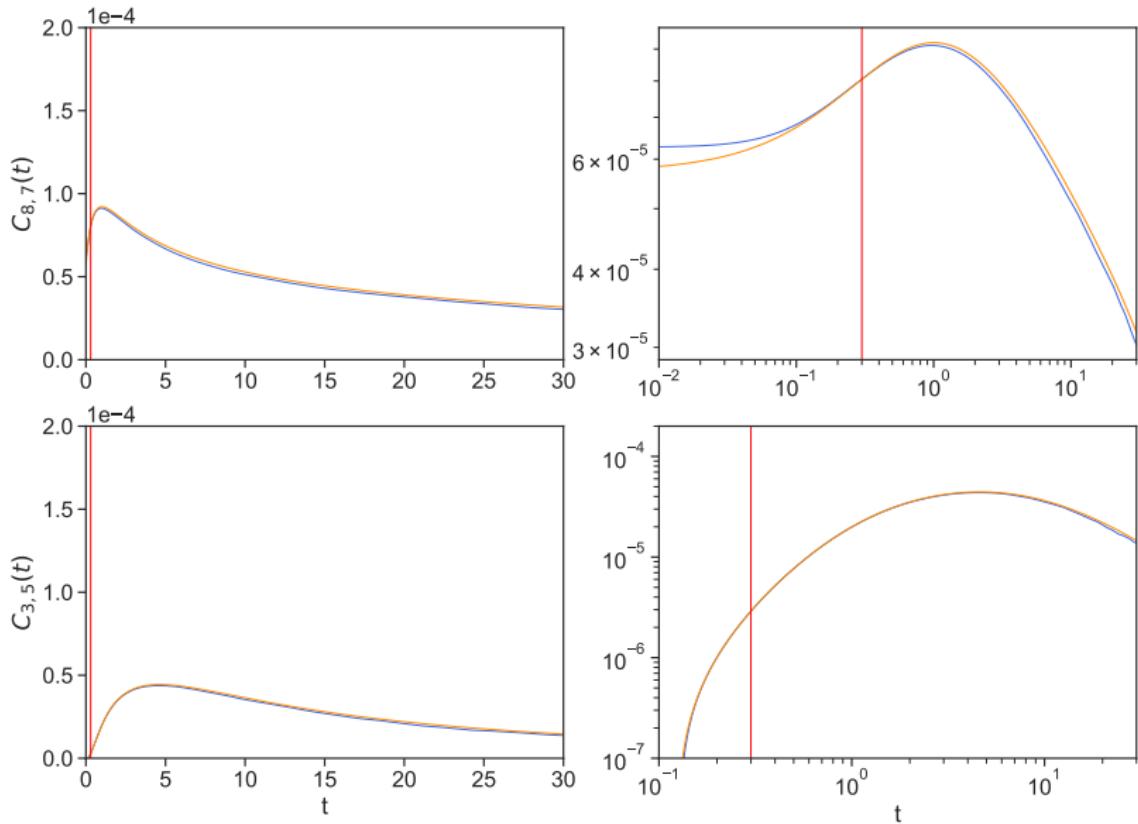
# Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ( $\Delta z = 2\sigma$ )



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

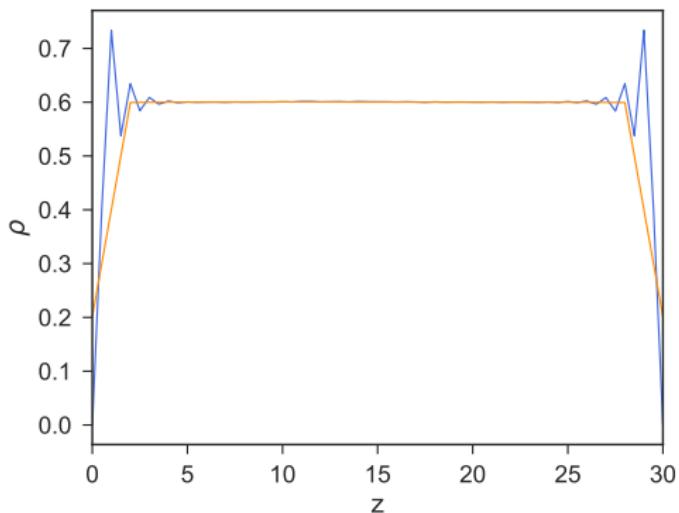


# Predictión de correlaciones cruzadas ( $\Delta z = 2\sigma$ )



## Layering de la densidad

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



- Para bins de tamaño  $\Delta z = 0.5\sigma$  observamos efectos no Markovianos cerca de las paredes.

- Para bins de tamaño  $\Delta z = 0.5\sigma$  observamos efectos no Markovianos cerca de las paredes.
- Las predicciones de una teoría Markoviana cerca de las paredes no salen bien. En el centro del canal obtenemos buenos resultados.

- Para bins de tamaño  $\Delta z = 0.5\sigma$  observamos efectos no Markovianos cerca de las paredes.
- Las predicciones de una teoría Markoviana cerca de las paredes no salen bien. En el centro del canal obtenemos buenos resultados.
- Observamos que para bins de un tamaño superior a la distancia molecular la hipótesis Markoviana es válida.

- Para bins de tamaño  $\Delta z = 0.5\sigma$  observamos efectos no Markovianos cerca de las paredes.
- Las predicciones de una teoría Markoviana cerca de las paredes no salen bien. En el centro del canal obtenemos buenos resultados.
- Observamos que para bins de un tamaño superior a la distancia molecular la hipótesis Markoviana es válida.
- D. Duque-Zumajo, D. Camargo, J. A. de la Torre, Farid Chejne, and Pep Español. Discrete hydrodynamics near solid walls: non-Markovian effects and slip. *Physical Review E*, 2019 (to be submitted).

## **Condición de contorno de slip**

---

# Matrices no locales de transporte

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

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

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

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

## El problema del plateau

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

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

## El problema del plateau

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

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

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

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

## El problema del plateau

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

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

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

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

- La derivada temporal del momento viene dada por

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

## El problema del plateau

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

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

- Hemos introducido la integral de Green-Kubo

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

- La derivada temporal del momento viene dada por

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

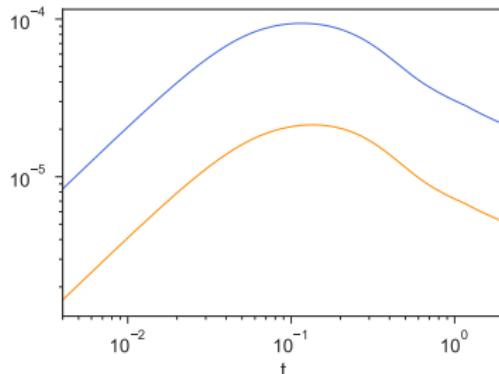
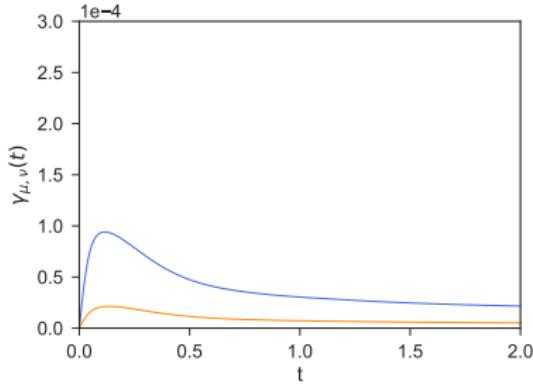
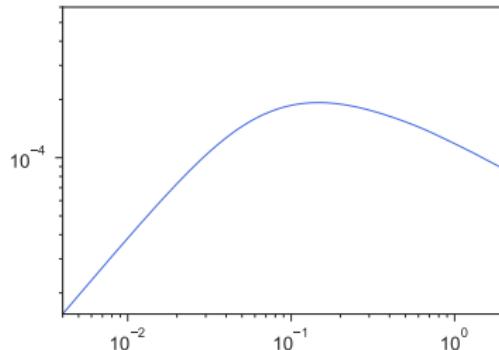
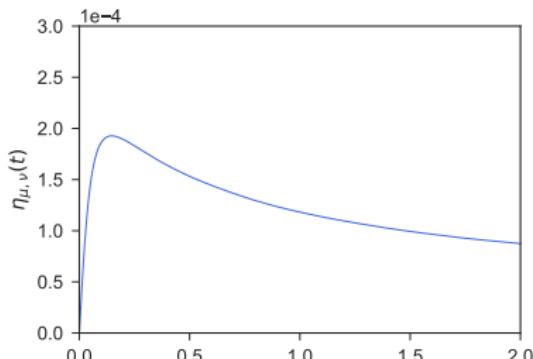
- Podemos expresar  $M(t)$  en función de los kernels de transporte

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

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

# El problema del plateau

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



## Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

## Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

## Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

## Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

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

## Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

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

- Evolución del campo de momento

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

# Expresión de Green-Kubo corregida

- Teoría de Mori con aproximación Markoviana

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

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

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

- Evolución del campo de momento

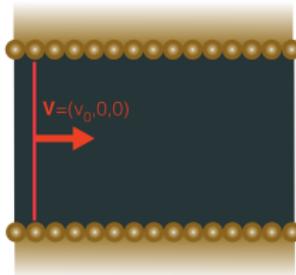
$$\frac{d}{dt} g(t) = -\Lambda^* \cdot g(t)$$

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

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

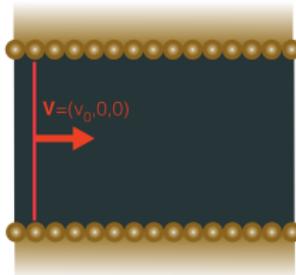
# Simulación de un plug flow

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



## Simulación de un plug flow

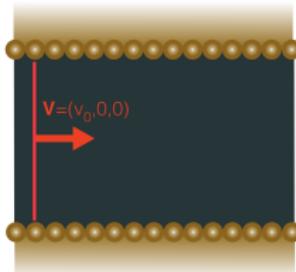
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

## Simulación de un plug flow

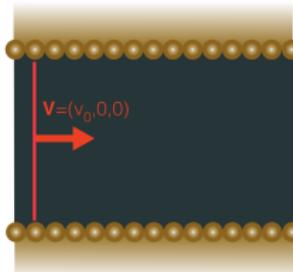
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



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

## Simulación de un plug flow

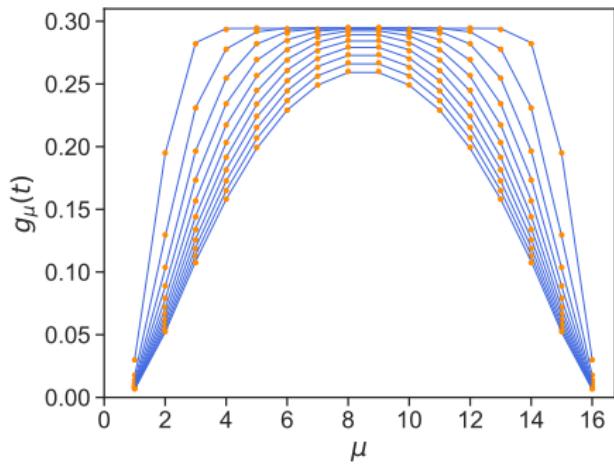
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$ .



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

# Predicciones del plug flow

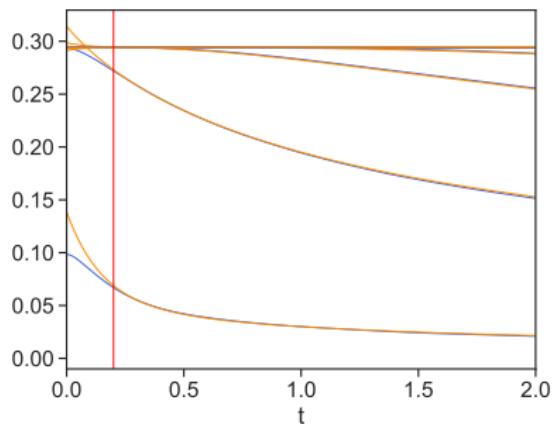
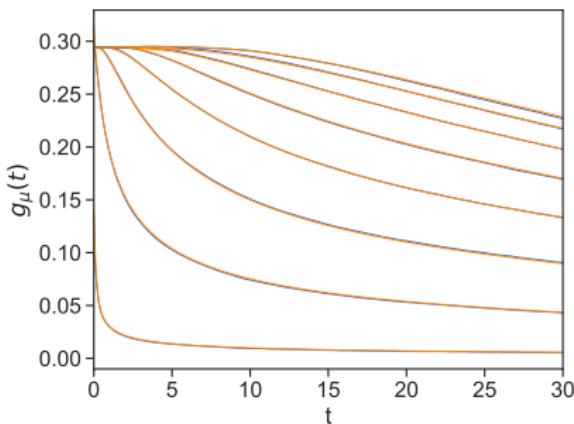
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



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

# Predicciones del plug flow

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



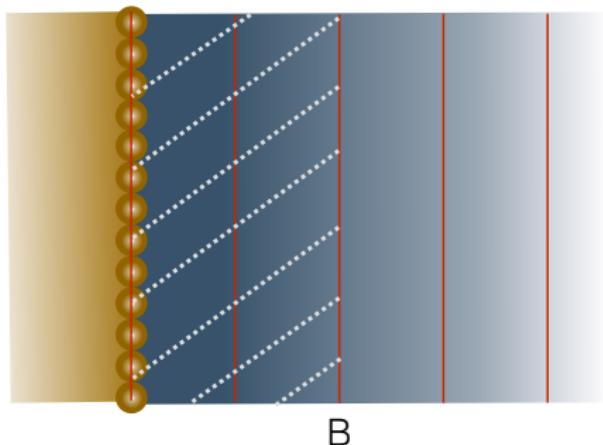
**Interacción fluido-sólido** a través de **fuerzas de fricción**



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

# La condición de contorno

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



## La condición de contorno

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

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

# La condición de contorno

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

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

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

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

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

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

$$\rightarrow B = 2$$

# La condición de contorno

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

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

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

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

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

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

$$\rightarrow B = 2$$

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

$$\rightarrow t > 2$$

# La condición de contorno

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

- ① La evolución del momento obedece la ecuación

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

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

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

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

$$\rightarrow B = 2$$

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

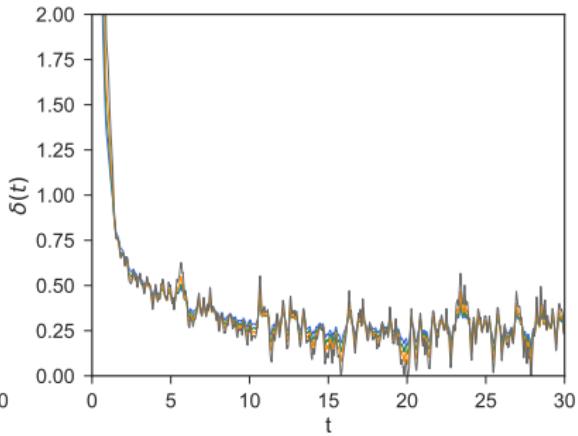
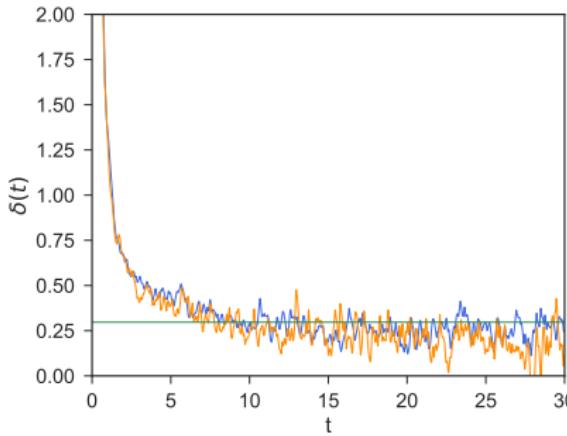
$$\rightarrow t > 2$$

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

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

# Validación de la condición de contorno de slip

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

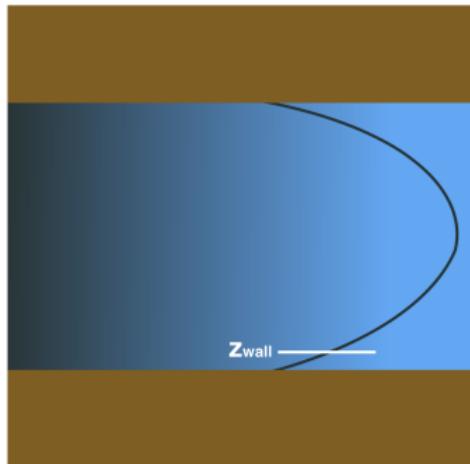


- La longitud de slip no depende del tamaño del canal (izq.) y es independiente de  $\tau$  (dcha.).

## Condición en el contorno con teoría no local

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

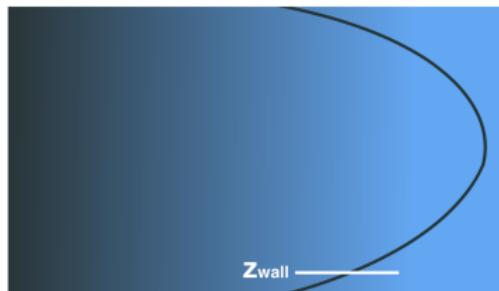
$$\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x(t) = \delta \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}(t)$$



# Condición de contorno en teoría local

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

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



## Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

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

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

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

# Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

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

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

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

- Ecuación hidrodinámica no local

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

## Modelo hidrodinámico local con condición de contorno

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

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

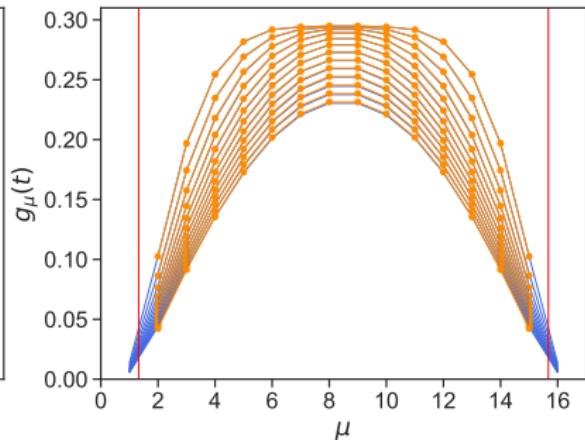
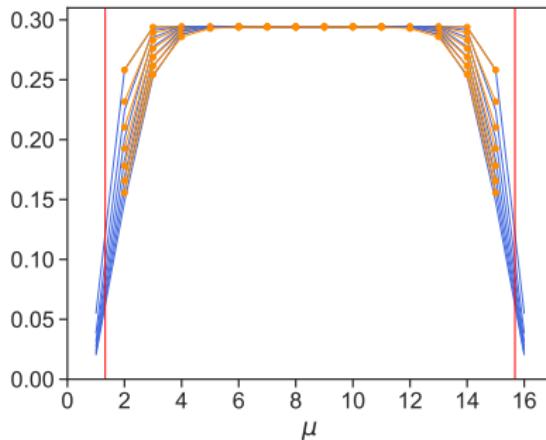
donde la viscosidad cinemática es  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ .

- Ecuación hidrodinámica no local

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

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

# Predicciones locales



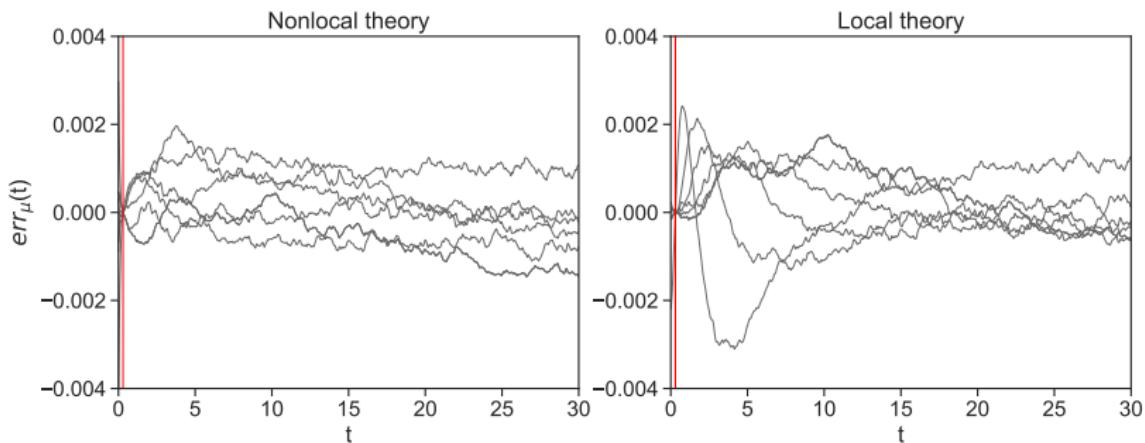
Predictión local y medición del perfil del momento.

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

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

# Comparación de errores entre teorías local y no local

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



- Problema del plateau en los kernels de transporte → Fórmula de Green-Kubo corregida.

- Problema del plateau en los kernels de transporte → Fórmula de Green-Kubo corregida.
- Condición de contorno a partir de la teoría no local que hemos empleado para obtener una teoría local.

- Problema del plateau en los kernels de transporte → Fórmula de Green-Kubo corregida.
- Condición de contorno a partir de la teoría no local que hemos empleado para obtener una teoría local.
- Errores en la teoría local debido a efectos no locales que no captura.

- Problema del plateau en los kernels de transporte → Fórmula de Green-Kubo corregida.
- Condición de contorno a partir de la teoría no local que hemos empleado para obtener una teoría local.
- Errores en la teoría local debido a efectos no locales que no captura.
- La longitud de slip no depende de la geometría del sistema.

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

# 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 Teoría más simple: flujos planos confinados entre paredes planas e isotrópicas.

## Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Teoría más simple: flujos planos confinados entre paredes planas e isotrópicas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.

## Conclusiones

- ① DDFT para un fluido en contacto con una esfera sólida.
- ② Teoría más simple: flujos planos confinados entre paredes planas e isotrópicas.
- ③ Si la hipótesis Markoviana es válida las correlaciones decaen de forma exponencial.
- ④ Efectos no Markovianos cerca de la pared cuando el tamaño de bin es inferior a la distancia molecular.

# Conclusiones

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

## Conclusiones

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

## Conclusiones

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

# Trabajo futuro

## ① Estudio de los efectos no Markovianos.

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

## ② Teoría no isotérmica.

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



*Nanoscale hydrodynamics near solids*

Julio 2019

Diego Duque Zumajo

## Dual basis functions y mass matrix

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

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

- The usual mass matrix of the finite element method is

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

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

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

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

## Validez hipótesis Markoviana

- Ecuación de Mori

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

- Mori con aproximación Markoviana

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

- Para  $t = 0$  (1) quedaría

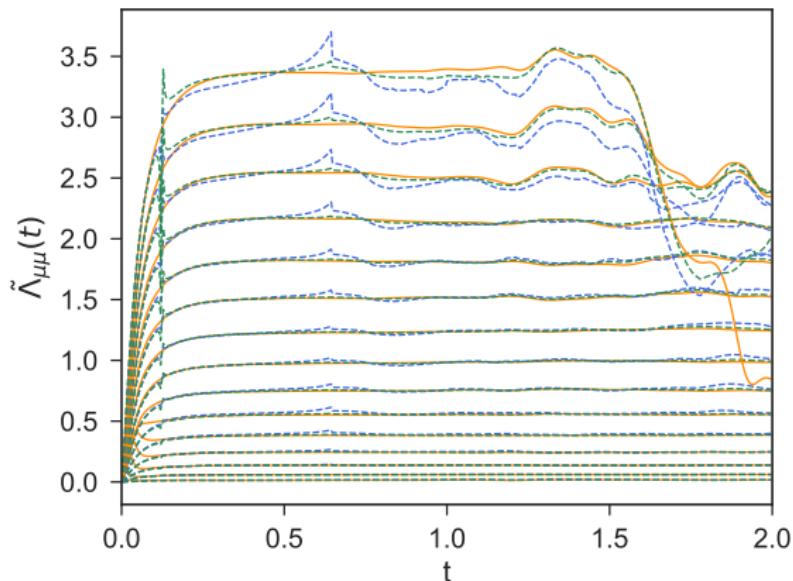
$$\frac{d}{dt} C(0) = -L$$

- Esto implica por (2)

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

# Matriz $\tilde{\Lambda}$

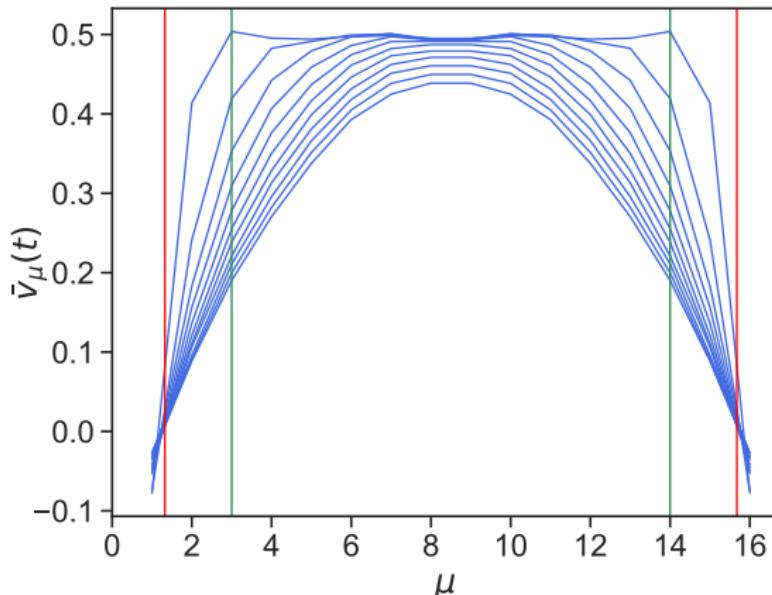
- Base de  $C(t)$  en  $t = 0.15$ .
- Base de  $C(t)$  en  $t = 0.30$ .
- Base de  $C(t)$  evolucionando con el tiempo.



# Perfil de velocidad

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

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



## Definición de $\eta$ , $G$ , $\gamma$ , $H$

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

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

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

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

## Definición de $\eta$ , $G$ , $\gamma$ , $H$

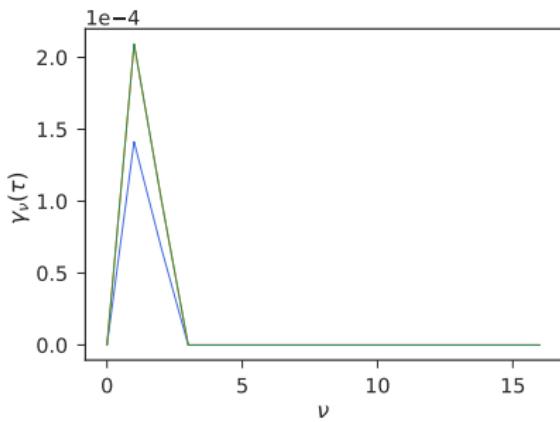
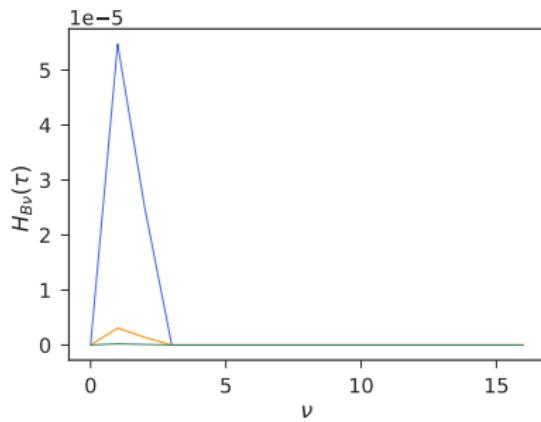
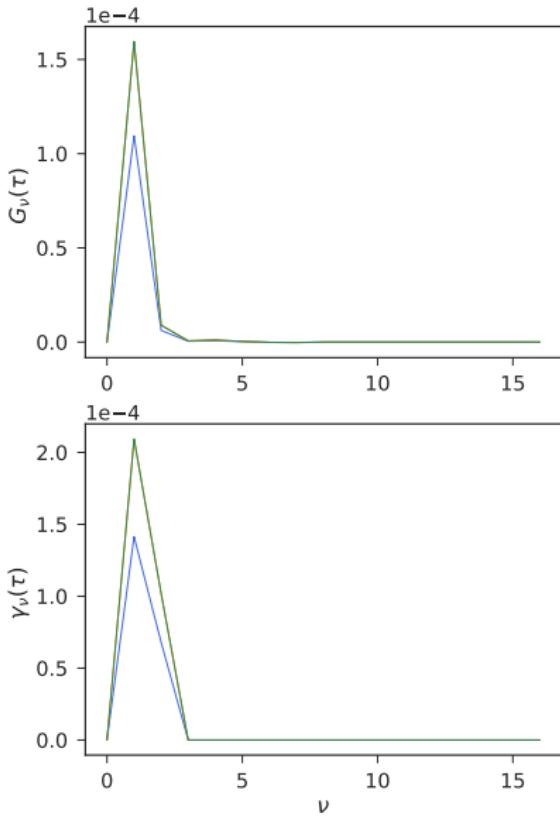
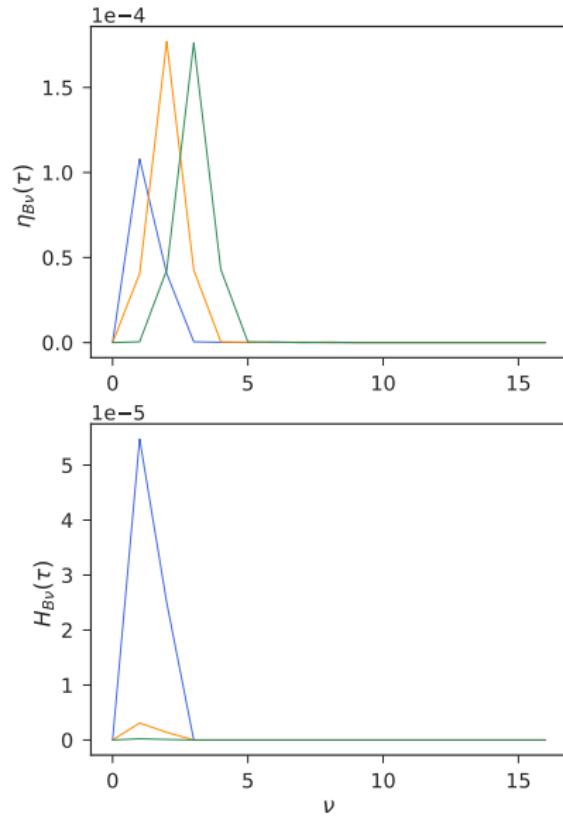
$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau dt \langle \hat{\sigma}_B^{xz}(t) \hat{\sigma}^{xz} \rangle^{\text{eq}}$$

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

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

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

# Matrices de transporte para distintos valores de B

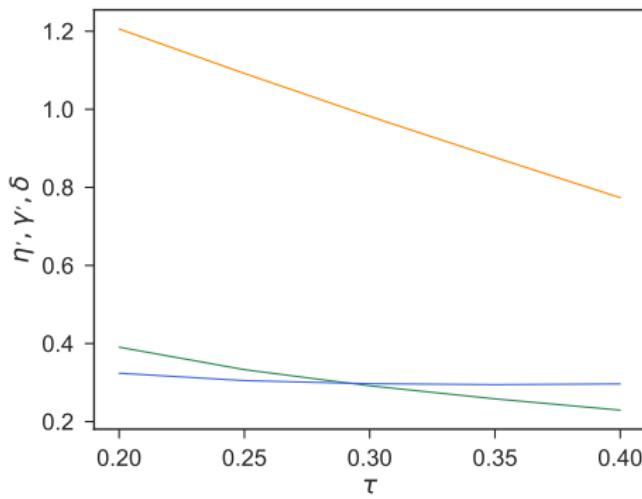


# ¿Cómo depende $\eta'$ y $\gamma'$ de $\tau$ ?

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

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

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



## Expresión microscópica de $z_{\text{wall}}$

$$z_{\text{wall}} = \frac{\sum_{\nu}^B \mathcal{V}_{\nu}(\gamma_{\nu} - H_{B\nu})\nu\Delta z}{\sum_{\nu}^B \mathcal{V}_{\nu}(\gamma_{\nu} - H_{B\nu})}$$