

# Nuestra Facultad

## TESIS DOCTORALES

### HIDRODINÁMICA CERCA DE SÓLIDOS EN LA NANOESCALA

Esta tesis aborda el estudio del comportamiento de un fluido en contacto con un sólido en la nanoescala. Se presenta una formulación teórica continua no local, así como su versión discreta, en la que la interacción del sólido con el fluido aparece explícitamente en términos de fuerzas confinadas cerca del sólido. La teoría discreta es validada a través de simulaciones de dinámica molecular, en donde nos encontramos con el problema del *plateau* a la hora de determinar los coeficientes de transporte. Con el fin de obtener dichos coeficientes sin el problema del *plateau*, ofrecemos un método alternativo para su obtención. A través de simulaciones de dinámica molecular mostramos que la hipótesis de Markovianidad implícita en la derivación teórica no es satisfecha cerca de la pared del sólido cuando la hidrodinámica es resuelta a escalas moleculares. Sin embargo, para celdas de discretización mayores, en los cuales están definidas las variables de la hidrodinámica discreta, el comportamiento es perfectamente Markoviano. Por último, derivamos la condición de contorno de *slip* partiendo de la formulación microscópica de la teoría hidrodinámica discreta. La longitud de *slip* y la posición de la pared son definidas a través de las fórmulas de Green-Kubo y coincide con la propuesta original de Bocquet y Barrat. Validamos la condición de contorno de *slip* en un fluido tipo *plug flow* que es discontinuo cerca de la pared en sus primeras etapas. Observamos que la condición de contorno de *slip* no se cumple para etapas iniciales del fluido y explicamos las razones de esa inconsistencia.

Más específicamente, empleando la Teoría del *Coarse-Graining* derivamos las ecuaciones de movimiento de un fluido en contacto con una esfera sólida de grandes dimensiones comparada con escalas moleculares. Empleamos la técnica de los operado-

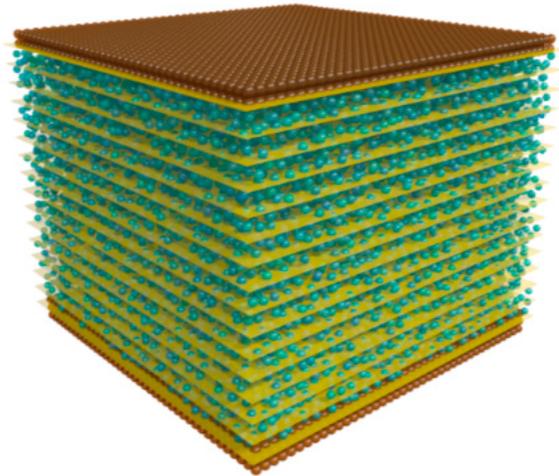


Figura 1. Representación de una simulación dinámica molecular con las celdas de discretización marcadas en amarillo.

res de proyección de Kawasaki-Gunton junto con la aproximación Markoviana para obtener un conjunto de ecuaciones no lineales de las variables relevantes del sistema sin términos de memoria. Abordamos el problema del *plateau* que sufren las fórmulas de Green-Kubo presentes en los coeficientes de transporte de las ecuaciones de movimiento del fluido ofreciendo una expresión alternativa de dichas fórmulas sin el problema del *plateau*.

Para validar la teoría y poder medir los coeficientes de transporte mediante simulaciones de dinámica molecular, derivamos las ecuaciones de la nanohidrodinámica a partir de un conjunto de variables hidrodinámicas discretas. Estas variables son definidas en términos de funciones base de elemento finito definidas en celdas regulares construidas mediante la división del dominio del fluido en planos paralelos equiespaciados. El conjunto de ecuaciones discretas obtenido es idéntico al que se obtiene mediante el método de Petrov-Galerkin.

La hipótesis de Markovianidad es la única aproximación realizada para derivar las ecuaciones de la hidrodinámica. Para validarla empleamos la teoría de Mori que nos ofrece una expresión de la evolución temporal de las correlaciones de las variables rele-

vantes del sistema. Se muestra que la hipótesis Markoviana es válida siempre y cuando las correlaciones decaigan de forma exponencial.

Como primer paso para abordar el problema de la Markovianidad estudiamos el caso más sencillo posible, realizando simulaciones de dinámica molecular de un fluido no confinado en las cuales se monitorizan las variables relevantes del sistema con el fin de calcular sus correlaciones temporales. Observamos que para el estudio de la Markovianidad es conveniente trasladarse al espacio recíproco (en el caso de un fluido en condiciones de contorno periódicas se trata del espacio de Fourier) y comprobar si los modos de la matriz de correlaciones decaen o no de forma exponencial.

Tras establecer la metodología adecuada para tratar el problema, realizamos simulaciones de dinámica molecular de un fluido confinado entre dos paredes sólidas. Mostramos que para una anchura de celda del orden de la distancia molecular la hipóte-

sis de Markovianidad no se cumple para los modos cercanos a la pared. Sin embargo, para celdas más anchas la hipótesis es validada a expensas de perder efectos de *layering*.

Finalmente, medimos la condición de contorno de *slip* a partir de una definición microscópica de la longitud de *slip* y de la posición hidrodinámica de la pared atómica. Comprobamos que la expresión obtenida es la ofrecida por Bocquet y Barrat y demostramos que el coeficiente de fricción es una propiedad intrínseca de la superficie puesto que la distancia de *slip* no depende del tamaño del canal empleado.

Diego Duque Zumajo  
Dpto. de Física Fundamental