

Calculs de viscosité par simulations moléculaires

Rémi Joubaud, Gabriel Stoltz

ANDRA & Université Paris-Est, CERMICS, École des Ponts Paristech.

Plan

Introduction

Problématique de la mécanique statistique

Méthode hors-d'équilibre pour la viscosité

Illustration numérique

Plan

Introduction

Problématique de la mécanique statistique

Méthode hors-d'équilibre pour la viscosité

Illustration numérique

Loi de Newton pour la viscosité : vision macroscopique

- ▶ Viscosité de cisaillement d'un fluide Newtonien (coefficient de transport) $\mathbf{u} = (u_x, u_y)$ champ de vitesse du fluide.

$$\eta = -\frac{\sigma_{xy}}{\tau_{xy}}, \quad \tau_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y}.$$

- ▶ Équation de (Navier)-Stokes incompressible pour un écoulement de Poiseuille

$$\rho \partial_t u_x = \eta \frac{\partial^2}{\partial y^2} u_x(y) + \rho F(y) + \text{conditions périodiques}$$

Problématique: déterminer la viscosité en partant d'une description microscopique.

Plan

Introduction

Problématique de la mécanique statistique

Méthode hors-d'équilibre pour la viscosité

Illustration numérique

Description d'un système classique

- ▶ Système classique de N particules

$$(q, p) = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \in \mathcal{D}^N \times \mathbb{R}^{2N}$$

$\mathcal{D} = \mathbb{R}/L_x\mathbb{Z} \times \mathbb{R}/L_y\mathbb{Z}$ désigne l'espace des positions et \mathbb{R}^{2N} l'espace des impulsions.

- ▶ Hamiltonien du système

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, \dots, q_N).$$

Toute la physique du problème est contenue dans V .
Hypothèse 1/2: V régulier et donné 1/2 par la somme d'interactions de paire.

Moyenne thermodynamiques

- Moyenne macroscopiques dans un ensemble thermodynamique

$$\langle f \rangle_\mu = \int_{\mathcal{D}^N \times \mathbb{R}^{2N}} f(q, p) \mu(dp, dq),$$

f observable, μ mesure de probabilité ($\mu \geq 0$, $\mu(\mathcal{D}^N \times \mathbb{R}^{2N}) = 1$).

- Exemple de la mesure canonique (NVT)

Mesure la **moins biaisée** qui rend compte des contraintes macroscopiques :

N (nombre de particules), V (volume accessible), T (température).

$$\mu_{NVT}(dq, dp) = Z_{NVT}^{-1} e^{-\beta H(q,p)} dq dp = \psi_0 dq dp,$$

Problème de l'échantillonnage d'une mesure

Difficulté : Les moyennes thermodynamiques sont des intégrales en (très) grande dimension $d = 2N \gg 2$: on doit utiliser des méthodes stochastiques.

Idée : Remplacer le calcul de $\langle f \rangle_\mu$ par une moyenne ergodique :

$$\langle f \rangle_\mu = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(q(t), p(t)) dt.$$

→ trouver une dynamique qui échantillonne μ .

Plan

Introduction

Problématique de la mécanique statistique

Méthode hors-d'équilibre pour la viscosité

Illustration numérique

Dynamique de Langevin hors-d'équilibre

Hamiltonien + Ornstein-Uhlenbeck + perturbation linéaire non-gradient:

$$\left\{ \begin{array}{l} dq_t = \frac{p_t}{m} dt, \\ dp_{x,t} = -\nabla_{q_x} V(q_t) dt + \xi F(q_{y,t}) dt - \gamma_x \frac{p_{x,t}}{m} dt + \sqrt{\frac{2\gamma_x}{\beta}} dW_t^x, \\ dp_{y,t} = -\nabla_{q_y} V(q_t) dt - \gamma_y \frac{p_{y,t}}{m} dt + \sqrt{\frac{2\gamma_y}{\beta}} dW_t^y, \end{array} \right. \quad (1)$$

$\xi \in \mathbb{R}$, $\gamma_x, \gamma_y > 0$ (coefficients de friction), $(W_t^x, W_t^y)_{t \geq 0}$ mouvements Brownien standard sur \mathbb{R}^{2N} .

Dynamique de Langevin hors-d'équilibre

Motivations:

- ▶ Mécanisme de dissipation artificielle pour atteindre un état stationnaire;
- ▶ Cadre mathématique rigoureux (l'ergodicité, réponse linéaire);

Questions théoriques:

- ▶ Existence et unicité d'une mesure invariante (Rey-Bellet [3] dans le cas $\xi = 0$ et Pavliotis-Stuart [2] dans le cas $V = 0$ ('04));
- ▶ Extraction de la viscosité : méthode d'Irving-Kirkwood ('54) [1];
- ▶ Comportement asymptotique en γ_x, γ_y .

Générateurs infinitésimaux

$$\mathcal{A}_\xi = \mathcal{A}_0 + \xi \mathcal{B};$$

$$\mathcal{A}_0 = \mathcal{A}_{\text{ham}} + \mathcal{A}_{\text{thm}};$$

$$\mathcal{A}_{\text{ham}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_q - \nabla_q V(\mathbf{q}) \cdot \nabla_p \text{ (partie Hamiltonienne);}$$

$$\mathcal{A}_{\text{thm}} = \frac{e^{\beta H}}{\beta} \sum_{\alpha=x,y} \operatorname{div}_{p_\alpha} (\gamma_\alpha e^{-\beta H} \nabla_{p_\alpha} \varphi) \text{ (partie Ornstein-Uhlenbeck).}$$

Opérateurs adjoints définis sur $L^2(\psi_0)$.

Structure de la mesure invariante

Théorème La dynamique de Langevin (1) possède une unique mesure invariante de densité $\psi_\xi \in C^\infty(\mathcal{D}^N \times \mathbb{R}^{2N})$ et

$$\psi_\xi = f_\xi \psi_0, \quad f_\xi = 1 + \sum_{k \geq 1} \xi^k f_k, \quad (2)$$

avec $f_k \in L^2(\psi_0)$.

Moyenne d'une observable sous ψ_ξ :

$$\langle h \rangle_\xi = \int_{\mathcal{D}^N \times \mathbb{R}^{2N}} h(q, p) \psi_\xi(q, p) dq dp = \langle h, f_\xi \rangle_{L^2(\psi_0)}.$$

Réponse linéaire:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\langle \mathcal{A}_0 h \rangle_\xi}{\xi} = -\frac{\beta}{m} \left\langle h, \sum_{i=1}^N p_{xi} F(q_{yi}) \right\rangle_{L^2(\psi_0)}. \quad (3)$$

Localisation

Quantité de mouvement longitudinale

$$U_x^\varepsilon(Y, q, p) = \frac{L_y}{Nm} \sum_{i=1}^N p_{xi} \chi_\varepsilon(q_{yi} - Y),$$

Tenseur des contraintes:

$$\Sigma_{xy}^\varepsilon(Y, q, p) = \frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi} p_{yi}}{m} \chi_\varepsilon(q_{yi} - Y) \quad (4)$$

$$- \frac{1}{L_x} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \mathcal{V}'(|q_i - q_j|) \left(\frac{q_{xi} - q_{xj}}{|q_i - q_j|} \right) \int_{q_{yi}}^{q_{yj}} \chi_\varepsilon(s - Y) ds. \quad (5)$$

Suite $\tilde{\chi}_{\frac{1}{2}}$ régularisante : χ_ε avec $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \chi_\varepsilon(\cdot - Y) = \delta_y$

Équation de conservation

Conservation locale de la quantité de mouvement

On a les limites

$$u_x(Y) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\langle U_x^\varepsilon(Y, \cdot) \rangle_\xi}{\xi}$$

et

$$\sigma_{xy}(Y) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\langle \Sigma_{xy}^\varepsilon(Y, \cdot) \rangle_\xi}{\xi}$$

et

$$\frac{d\sigma_{xy}(Y)}{dY} + \frac{\rho}{m} \gamma_x u_x(Y) = \frac{\rho}{m} F(Y). \quad (6)$$

au sens classique.

Postulat (loi de Newton pour la viscosité)

$$\sigma_{xy}(Y) = -\eta \frac{du_x(Y)}{dY}. \quad (7)$$



Asymptotique pour les grandes frictions

Friction transverse infinie

Soit f_{γ_y} l'unique solution de l'équation de Poisson:

$$-\mathcal{A}_0 f_{\gamma_y} = \sum_{i=1}^N p_{xi} G(q_{yi}),$$

alors il existe f^0, f^1 et $C > 0$ tels que pour $\gamma_y \geq \gamma_x > 0$

$$\|f_{\gamma_y} - f^0 - \gamma_y^{-1} f^1\|_{H^1(\psi_0)} \leq \frac{C}{\gamma_y}.$$

→ profil de vitesse limite $u_x^{\gamma_y} \sim \bar{u}_x^\infty$

Asymptotique pour les grandes frictions

Friction longitudinale infinie

Soit f_{γ_x} l'unique solution de l'équation de Poisson:

$$-\mathcal{A}_0 f_{\gamma_x} = \sum_{i=1}^N p_{xi} G(q_{yi}),$$

alors il existe f^1, f^2 et $C > 0$ tels que pour $\gamma_y \geq \gamma_x > 0$

$$\|f_{\gamma_x} - \gamma_x^{-1} f^1 - \gamma_x^{-2} f^2\|_{H^1(\psi_0)} \leq \frac{C}{\gamma_x^2}.$$

→ profil de vitesse limite $u_x^{\gamma_x} \sim \frac{F}{\gamma_x}$

Plan

Introduction

Problématique de la mécanique statistique

Méthode hors-d'équilibre pour la viscosité

Illustration numérique

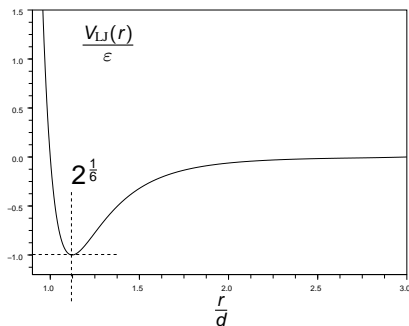
Étude paramétrique système de Lennard-Jones 2d

Fluide de Lennard-Jones :

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right).$$

Conditions thermodynamiques : $(\rho, T) = (0.7, 2.5)$.

Interaction **tronquée** en $r_{\text{cut}} = 3d$.



Loi de Newton (1)

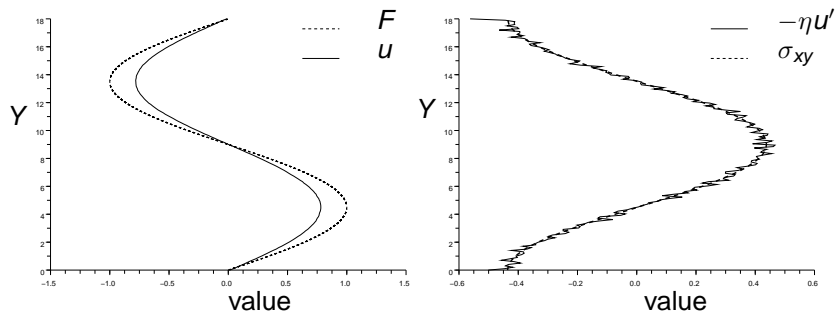


Figure: Velocity profile / pressure term σ_{xy} evaluated with binning methods, sinusoidal perturbation.

Loi de Newton (2)

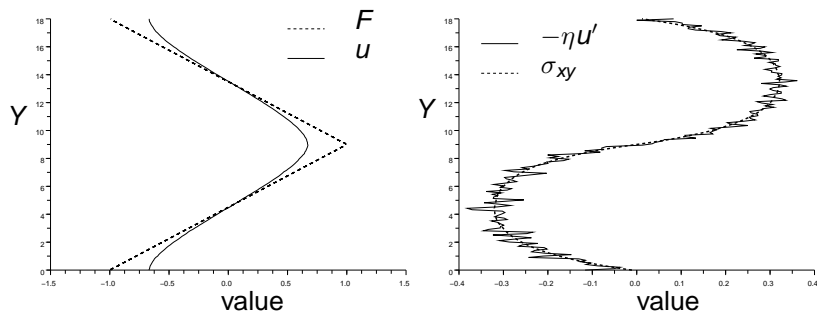


Figure: Velocity profile / stress tensor term σ_{xy} evaluated with binning methods, piecewise linear perturbation.

Loi de Newton (3)

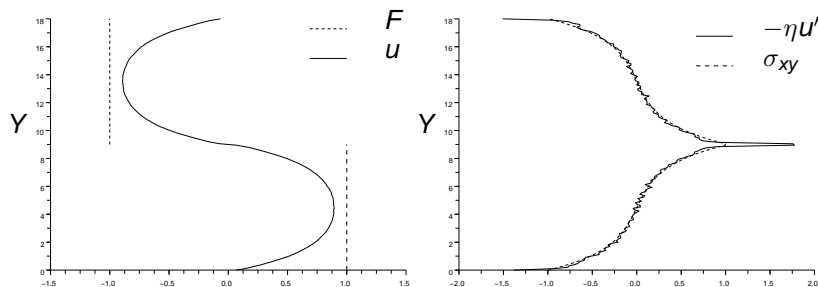


Figure: Velocity profile / pressure term σ_{xy} evaluated with binning methods, piecewise constant constant perturbation (discontinuous).

Réponse linéaire

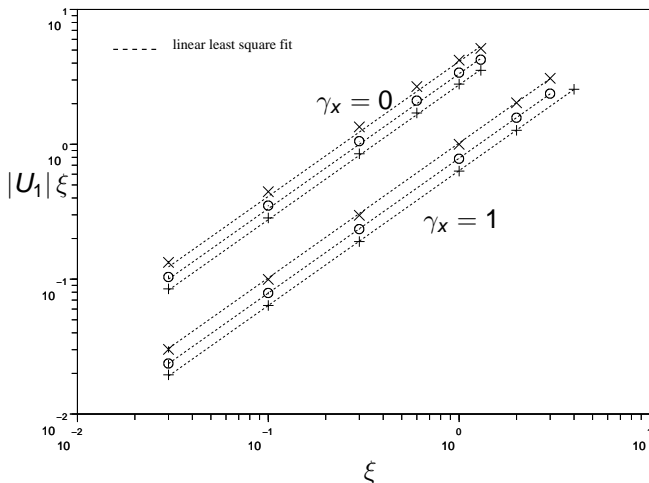


Figure: $|U_1|\xi$ as a function of ξ ; 3 shape of forces. Left: $\gamma_x = 0$ and $\gamma_y = 1$. Right: $\gamma_x = 1$ and $\gamma_y = 1$.



Analyse paramétrique : $\gamma_x \rightarrow \infty$

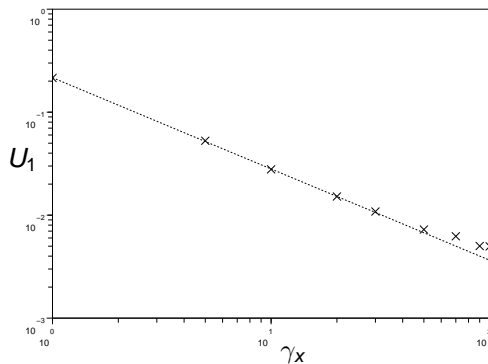


Figure: Fourier coefficient U_1 as function of γ_x , $\gamma_y = 1$ (sinusoidal perturbation).

Analyse paramétrique : $\gamma_y \rightarrow \infty$

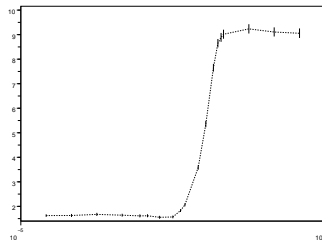
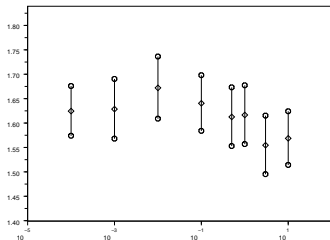


Figure: Shear viscosity η as function of γ_y , $\gamma_x = 1$ (sinusoidal perturbation) : left first order; right asymptotics.

Merci pour votre attention!



J. H. Irving and J. G. Kirkwood.

The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV.
The Equations of Hydrodynamics.

Journal of Chemical Physics, 18:817–829, June 1950.



G.A Pavliotis and A.M Stuart.

Periodic homogenization for inertial particles.

Physica D, 204(3-4):161–187, 2005.



Luc Rey-Bellet.

Ergodic properties of markov processes.

In Stéphane Attal, Alain Joye, and Claude-Alain Pillet, editors,
Open Quantum Systems II, volume 1881 of *Lecture Notes in
Mathematics*, pages 1–39. Springer Berlin / Heidelberg, 2006.