

# 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

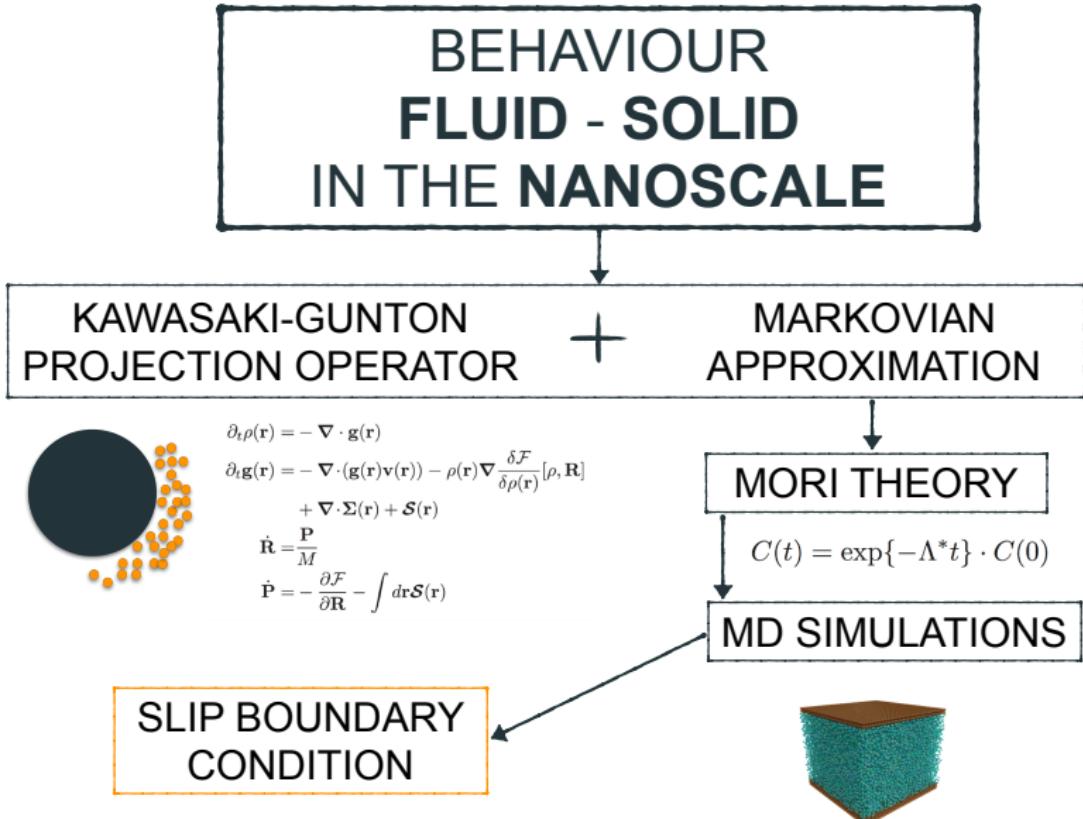
- Gran interés en la comprensión teórica del comportamiento de fluidos en contacto con sólidos a escalas nanoscópicas (1 – 100 nm).
- *Layering* de la densidad → DFT situaciones de equilibrio ↪ DDFT para el estudio del comportamiento dinámico de fluidos.
- *Condición de contorno de slip*

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

- 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  $\gamma$  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

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

- El operador de proyección de Kawasaki-Gunton

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

# 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

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

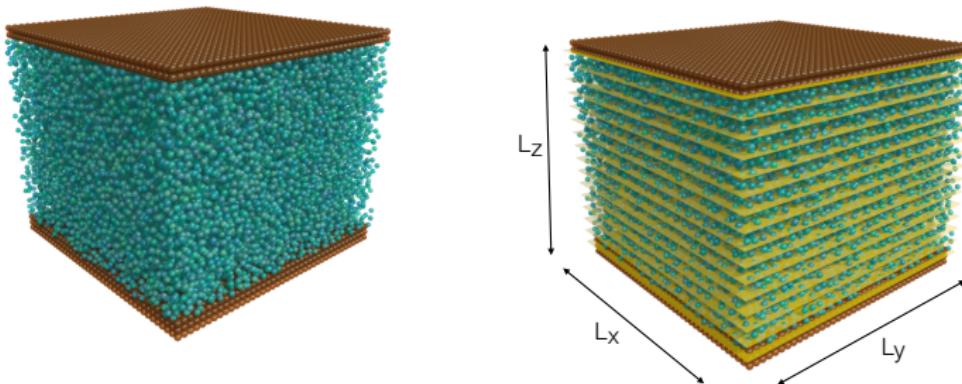
$$H_{rr'} \equiv \frac{1}{k_B T} \int_0^{\Delta t} dt' \langle \mathcal{Q}_t \hat{\sigma}_r(t') \mathcal{Q}_t \hat{F}_{r'}^{s \rightarrow l} \rangle^{\lambda(t)}$$

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

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

# Discretización

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

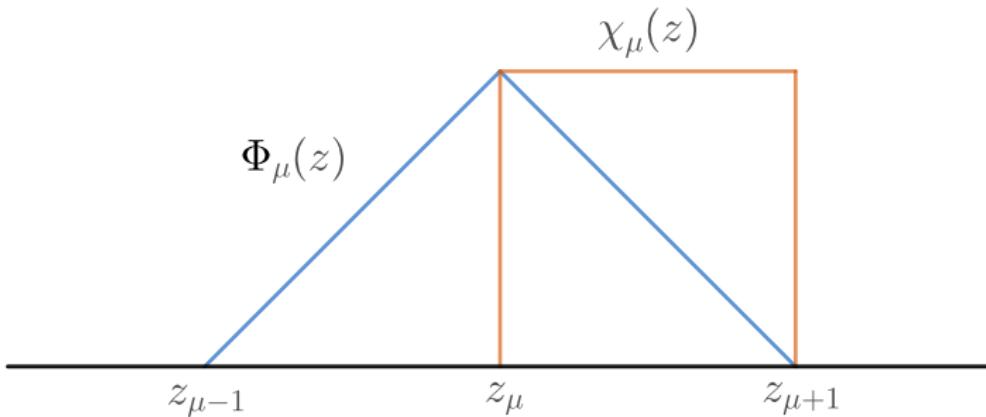


## Discretización

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
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - **G** y **H**: 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 9 componentes independientes.

## Una teoría más simple

- Necesitaríamos obtener demasiada información para calcular las ecuaciones de la hidrodinámica
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{H}$ : 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 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
  - $\eta$ : 36 componentes independientes.
  - $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{H}$ : 21 componentes independientes.
  - $\gamma$ : 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  $\alpha = x, y$

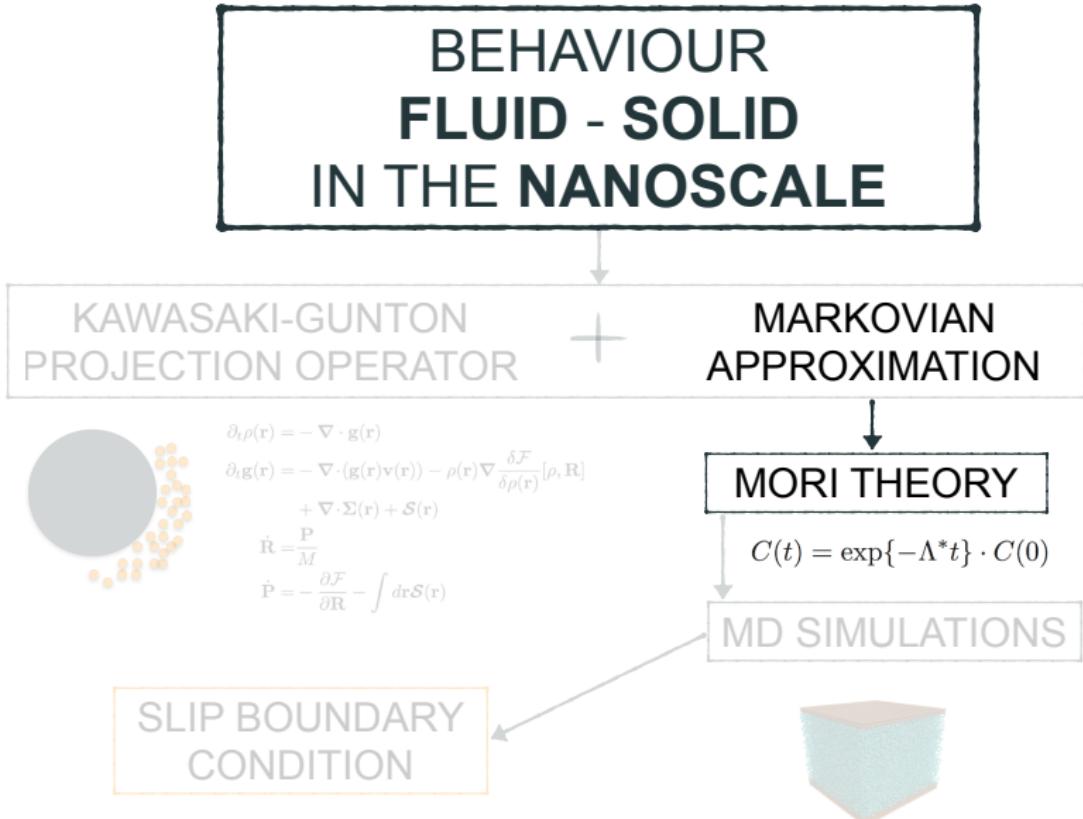
$$\frac{d}{dt} \mathbf{g}_\mu^\alpha = -M_{\mu\nu}^{||} \mathcal{V}_\nu \tilde{v}_\nu^\alpha$$

- 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

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



# **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

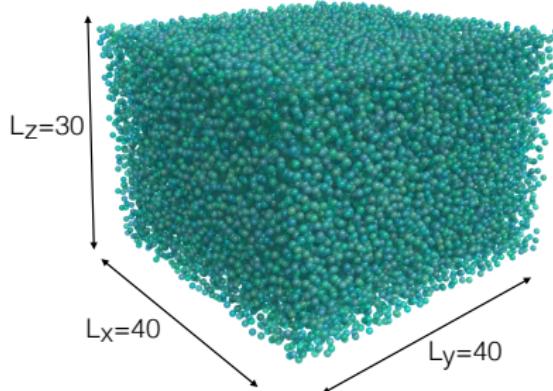
$$\frac{d}{dt} C(t) = -(L + M^*) \cdot C^{-1}(0) \cdot C(t) \equiv \Lambda^* \cdot C(t)$$

- Decaimiento exponencial

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

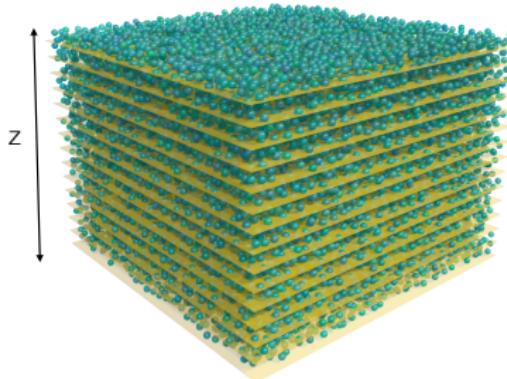
- Si el comportamiento es Markoviano  $\Lambda^*$  es constante.**

# Simulaciones



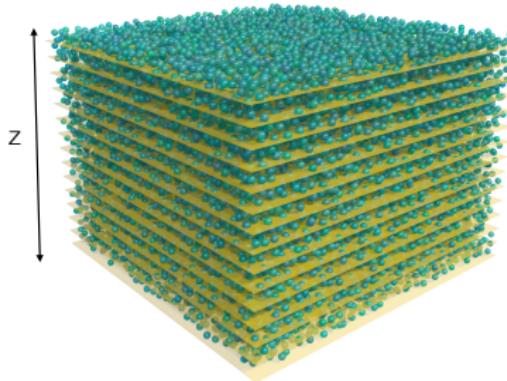
- $L_x = 40$ ,  $L_y = 40$ ,  $L_z = 30$ .
- 28749 partículas.
- Potencial LJ truncado en  $\sigma = 2.5$ .
- $dt = 2 \cdot 10^{-4}$  en unidades reducidas.

# Simulaciones



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

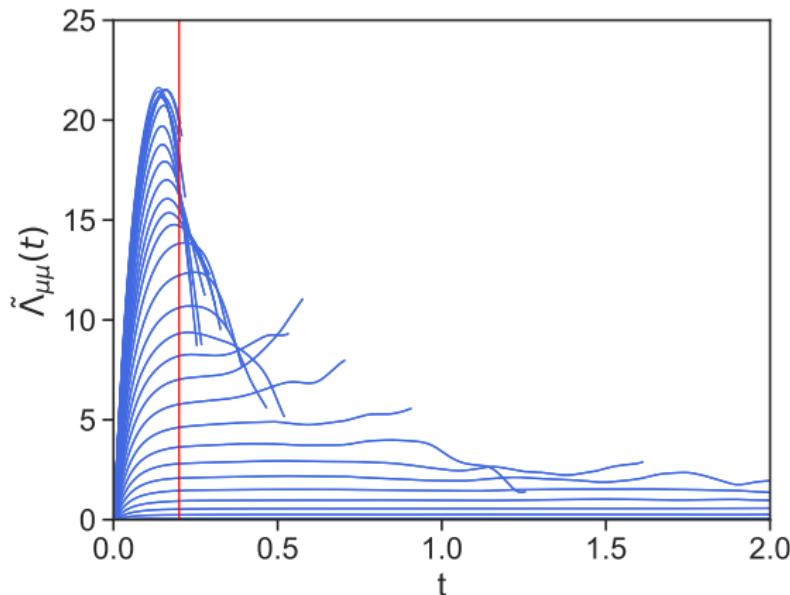
# Simulaciones



- 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**
  - $1.5 \times 10^6$  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

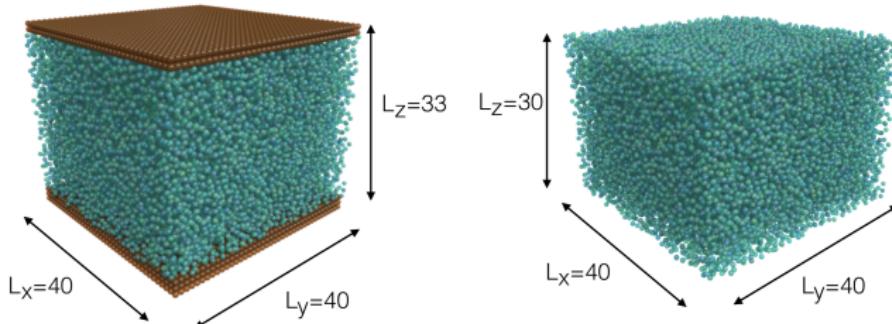
$$\tilde{\Lambda}_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tilde{C}_{\mu\mu}(t)} \frac{d\tilde{C}_{\mu\mu}}{dt}(t)$$



# **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

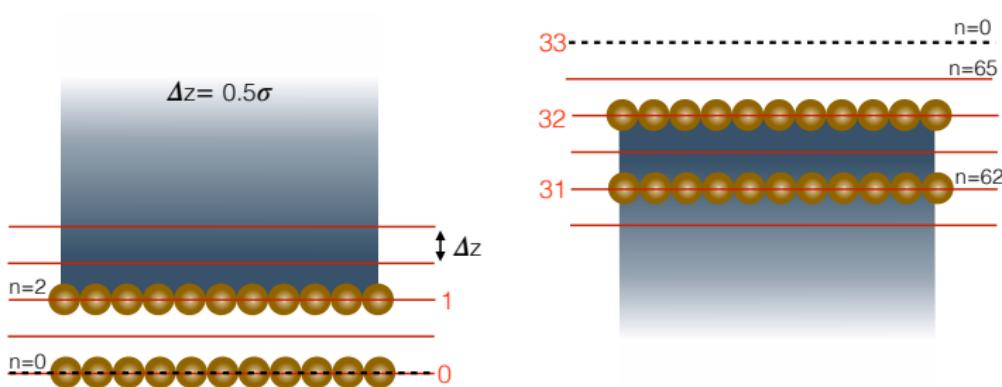
- Fase de equilibrado
  - Termostato durante  $10^5$  pasos de tiempo:  $T = 2.0$ ,  $\rho = 0.6$ .
  - NVE durante  $10^5$  pasos de tiempo.

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

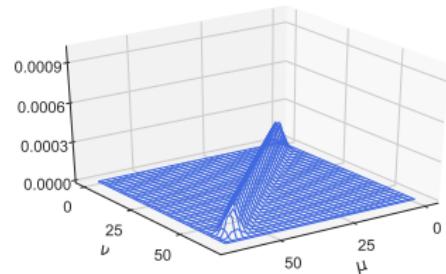
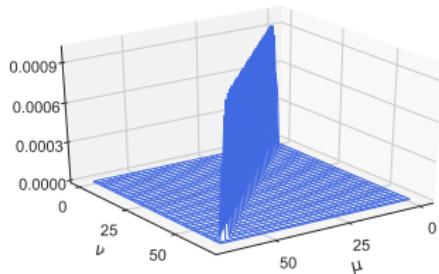
# Simulaciones

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



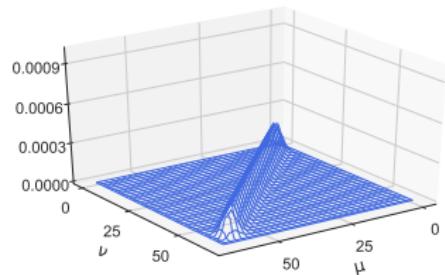
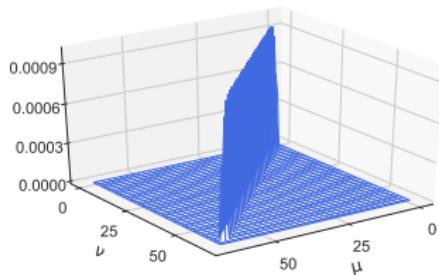
## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

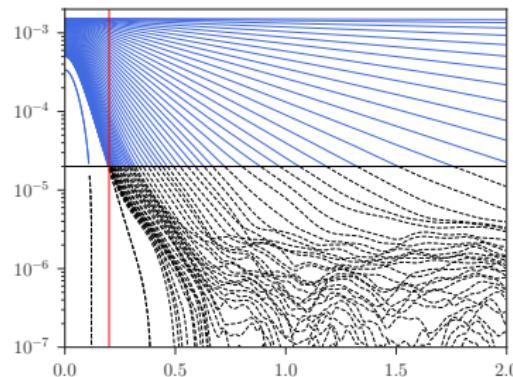
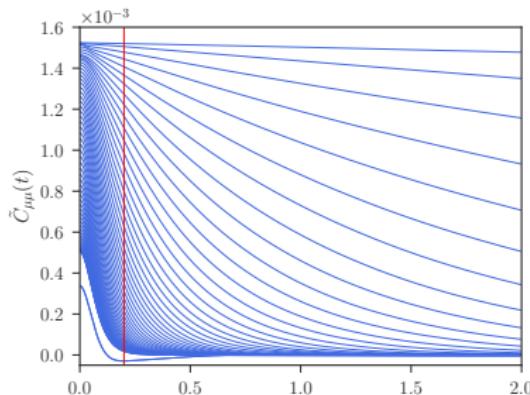


## Bines finos ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

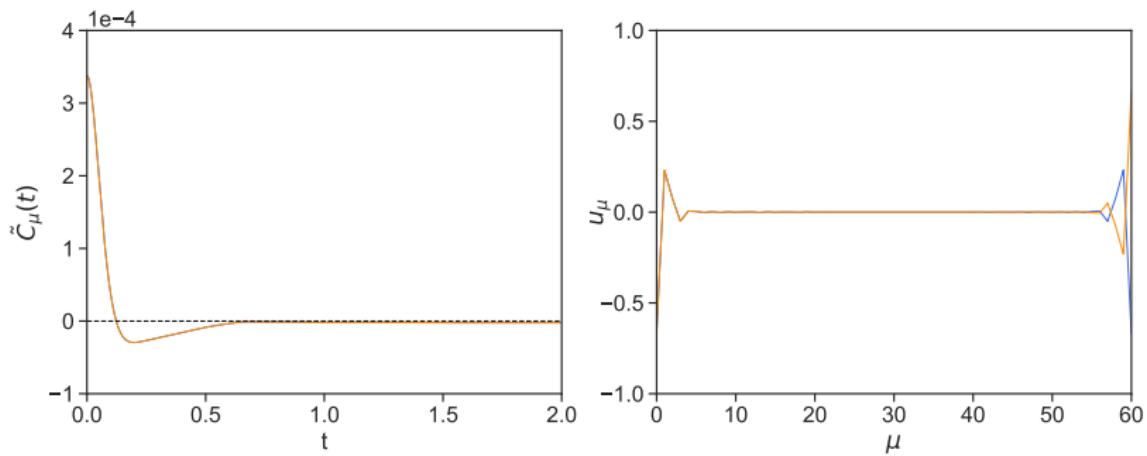


- Evolución de los autovalores  $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$



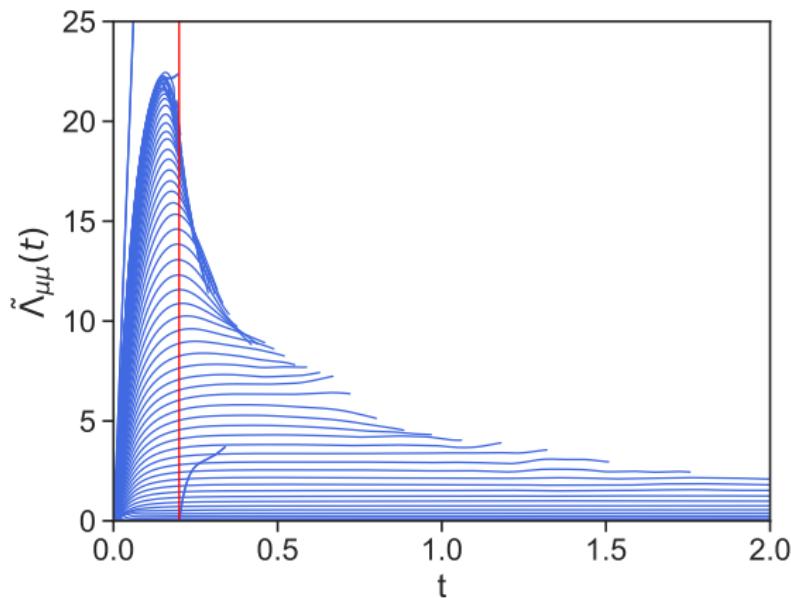
## Autovalores y autovectores cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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



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

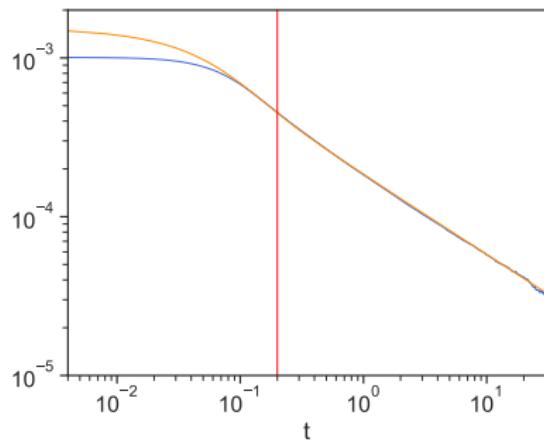
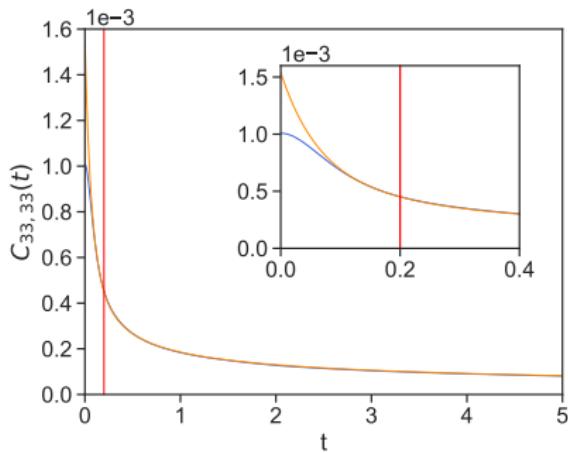
Para  $\tau > 0.2$  se observa un *plateau* para los modos inferiores



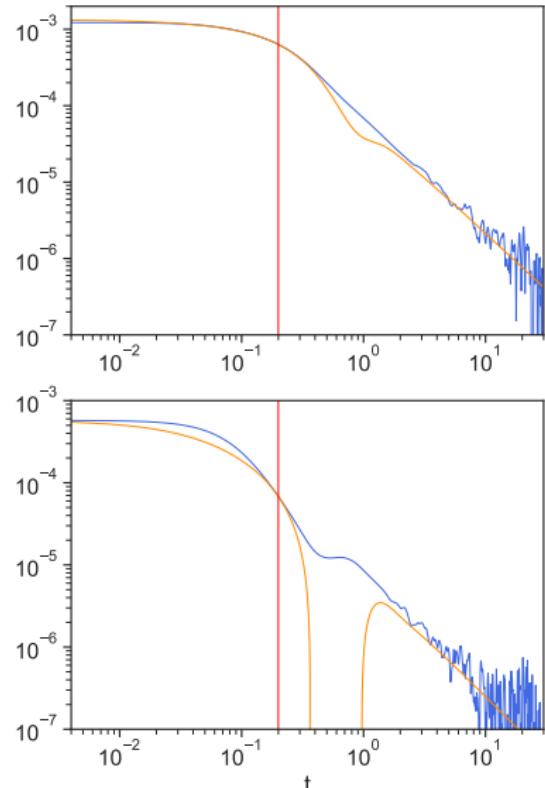
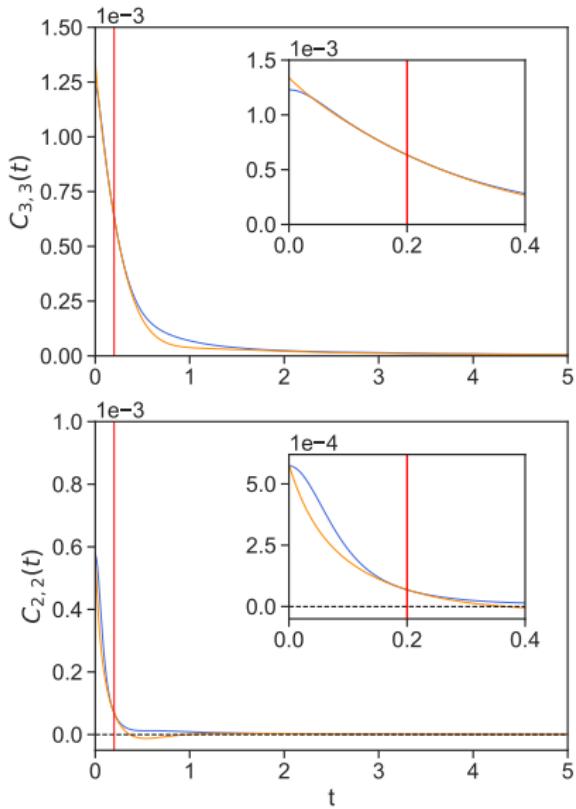
## Predicciones en el centro del canal ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )

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

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

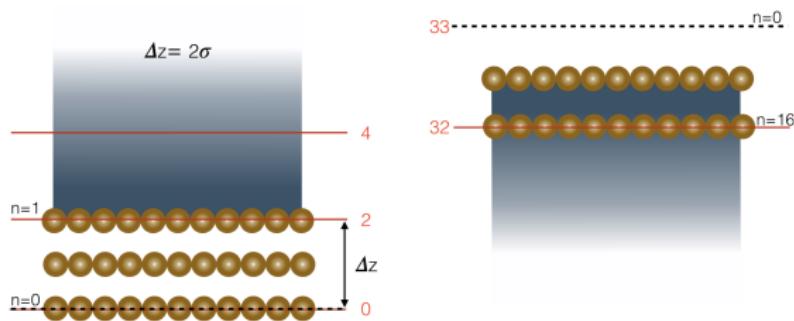


## Predicciones cerca de las paredes ( $\Delta z = 0.5\sigma$ )



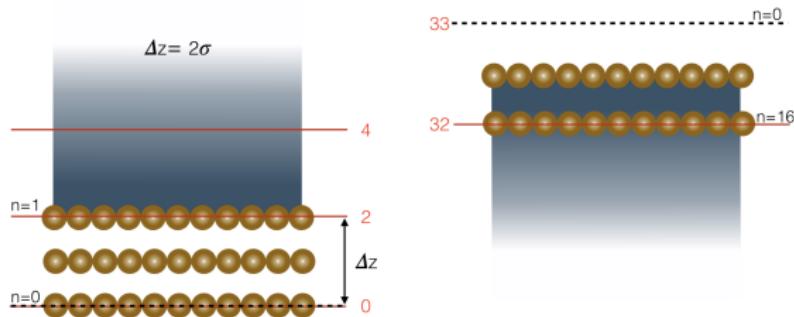
# Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

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

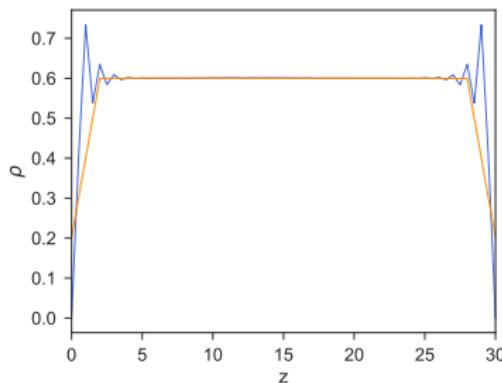


# Tamaño de bin: $\Delta z = 0.5\sigma \rightarrow \Delta z = 2\sigma$

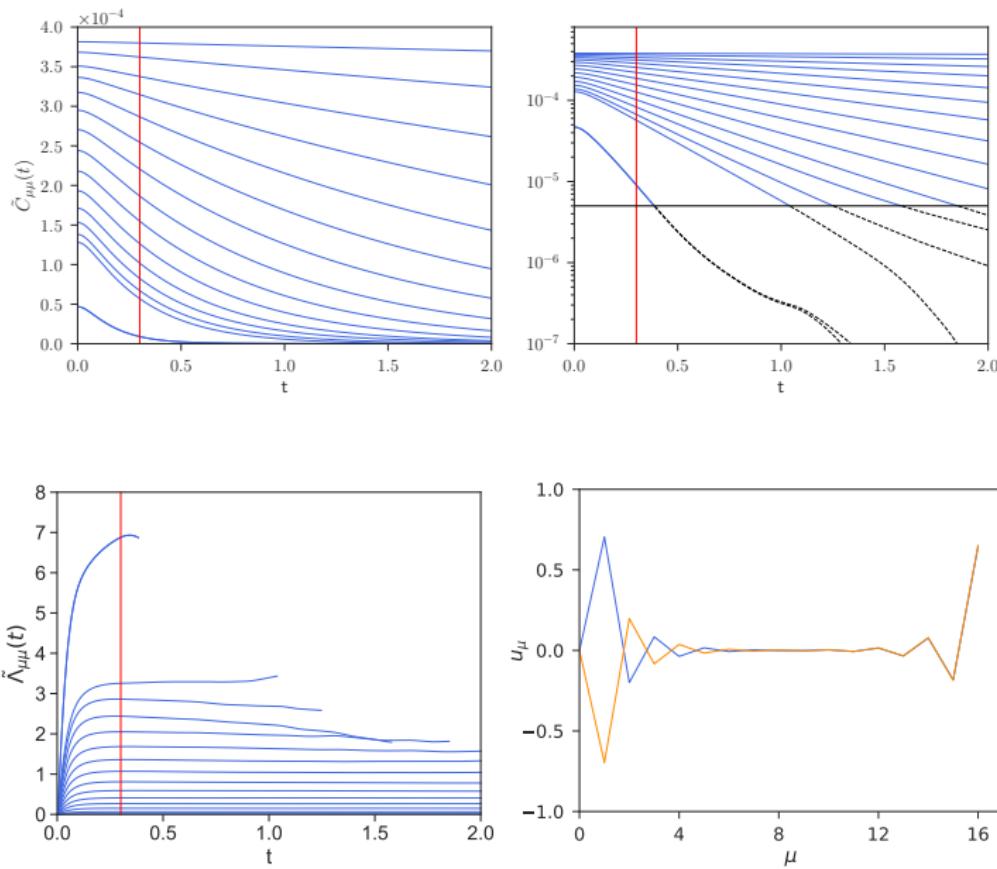
- Bines de tamaño  $\Delta z = 2\sigma$



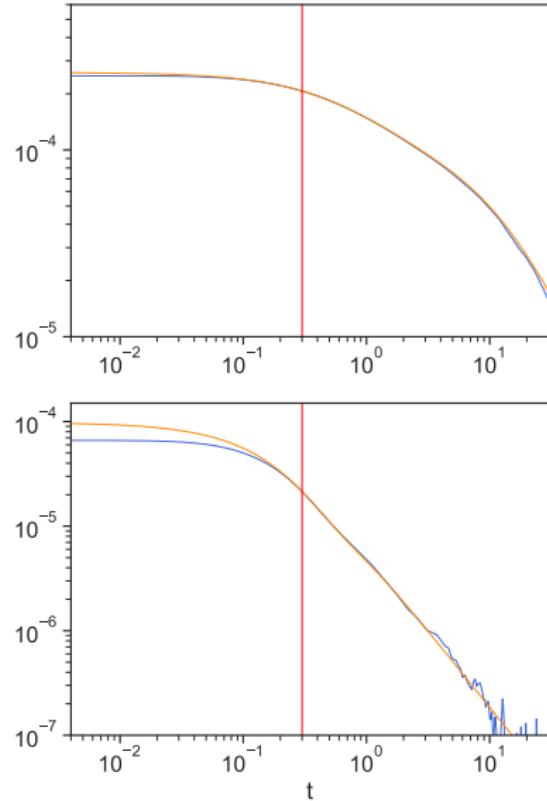
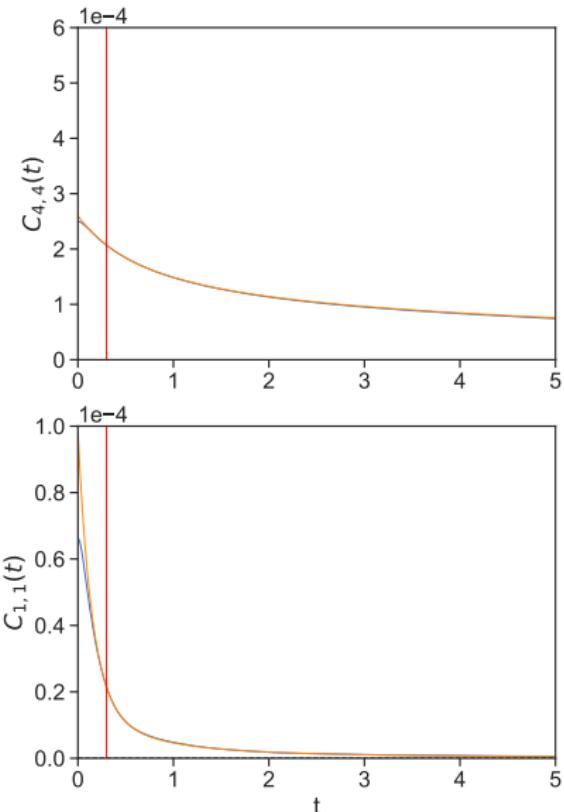
- Los bines anchos no capturan el *layering* de la densidad



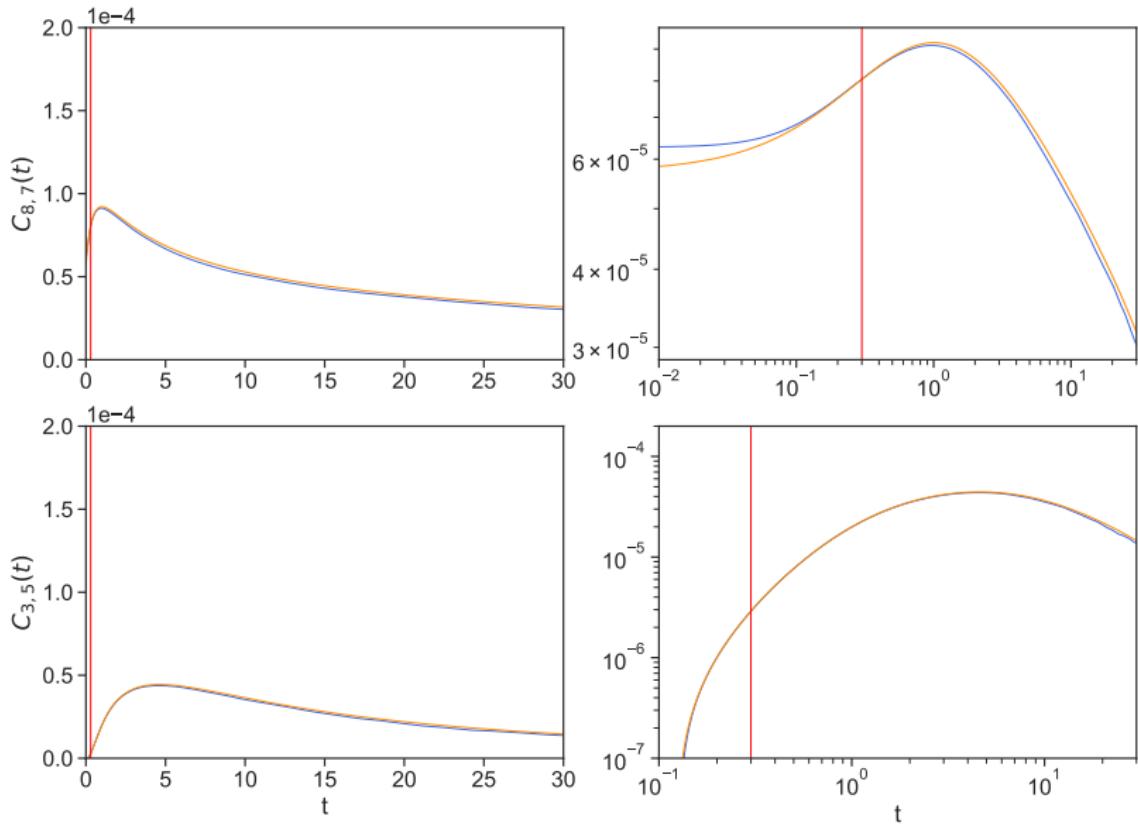
# Autovalores $\tilde{C}_{\mu\mu}(t)$ ( $\Delta = 2\sigma$ )

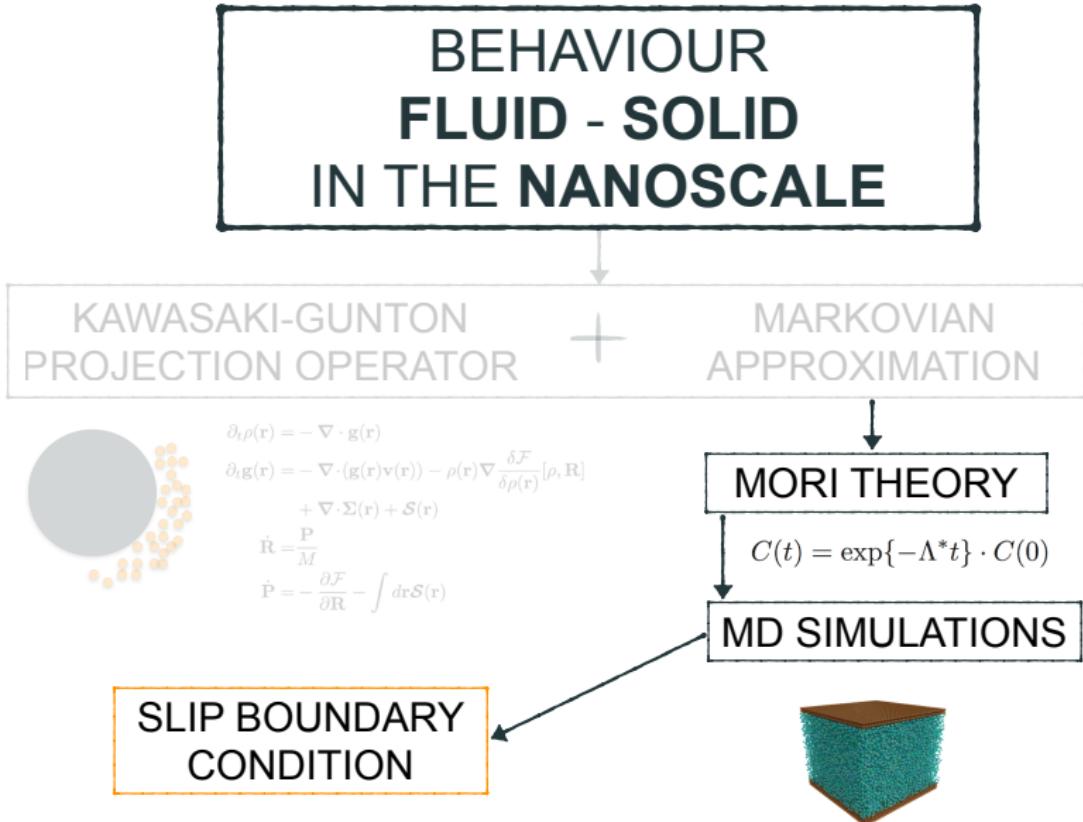


# Predictión de autocorrelaciones ( $\Delta z = 2\sigma$ )



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





## **Condición de contorno de slip**

---

## Estrategia

- ① Cálculo de los kernels de viscosidad ( $\eta$ ) y fricción ( $G, H, \gamma$ ).
- 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  $\hat{\sigma}_\mu = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_\mu^{xz}$ .

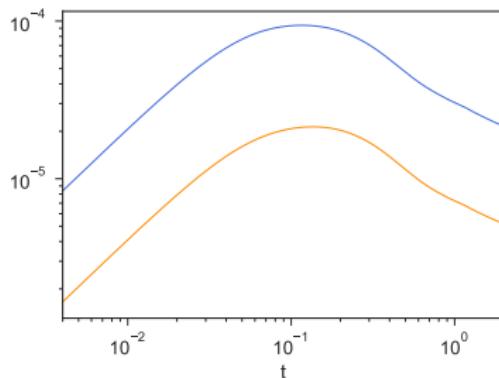
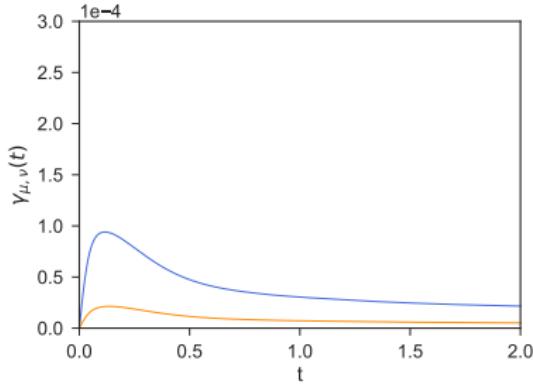
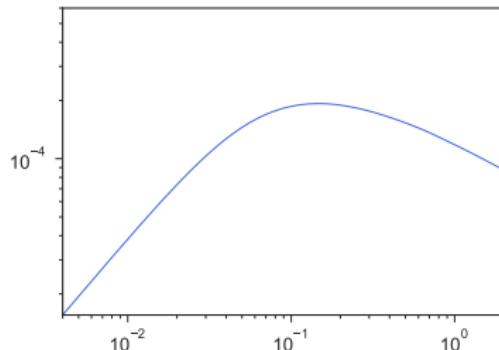
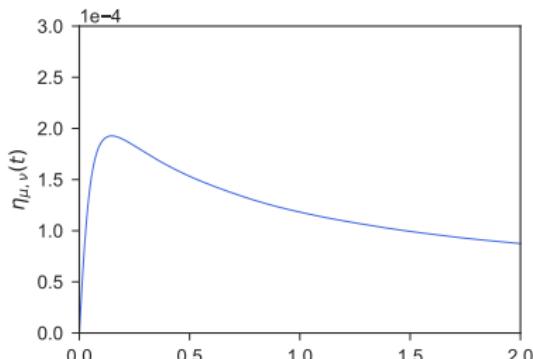
- Podemos expresar  $M(t)$  en función de los kernels de transporte

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

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

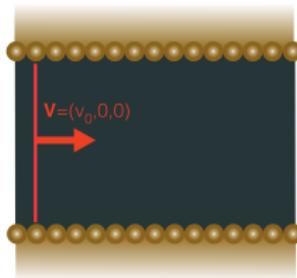
$$\frac{d}{dt} g(t) = -k_B T \cdot M(\tau) \cdot C^{-1}(\tau) \cdot g(t)$$

- Evolución del campo de velocidad

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

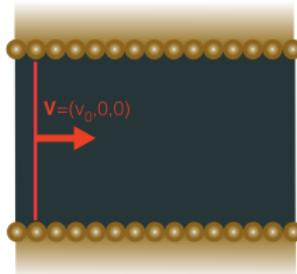
# Simulación de un plug flow

- 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

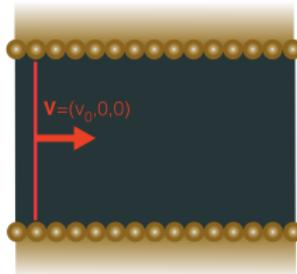
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$



- Aumenta la energía cinética → Aumenta la temperatura.

## Simulación de un plug flow

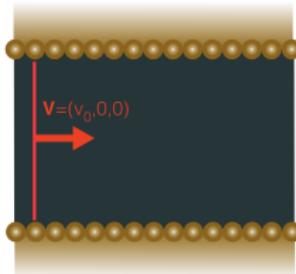
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$



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

## Simulación de un plug flow

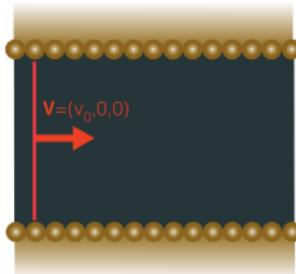
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$



- 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

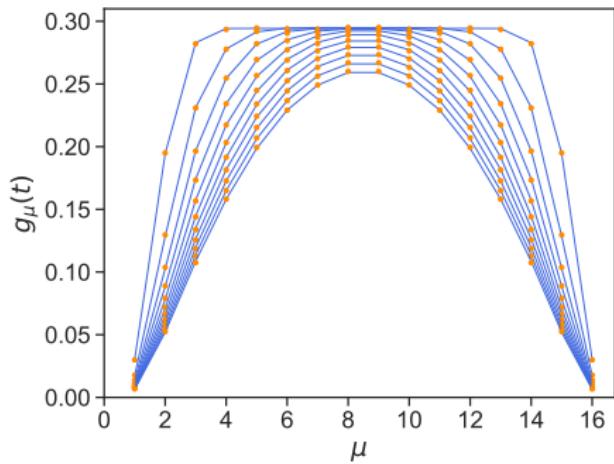
- Desde una situación de equilibrio añadimos a la velocidad térmica de cada átomo de fluido la misma velocidad  $\mathbf{V}$



- 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

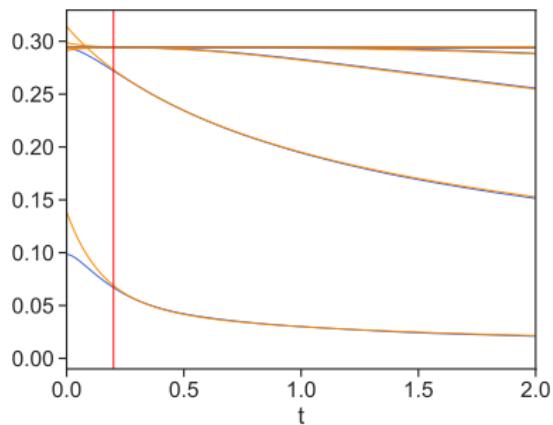
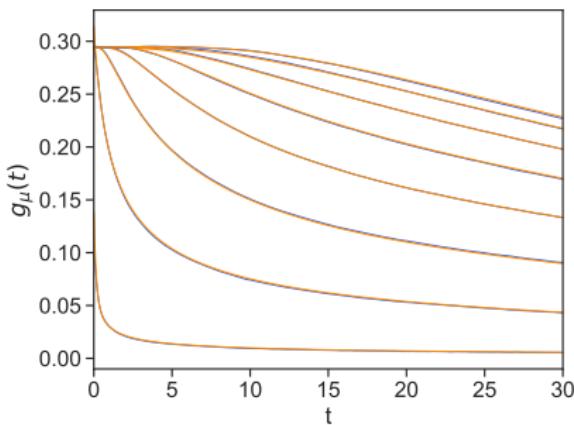
$$g(t) = \exp\{-\Lambda^*(t - \tau)\} \cdot g(\tau)$$



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.



# The boundary condition from pillbox argument

Boundary slab of made of  $B$  bins near one of the walls.

- ① The momentum obeys the dynamics

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

- ② The velocity field inside the boundary slab is linear

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

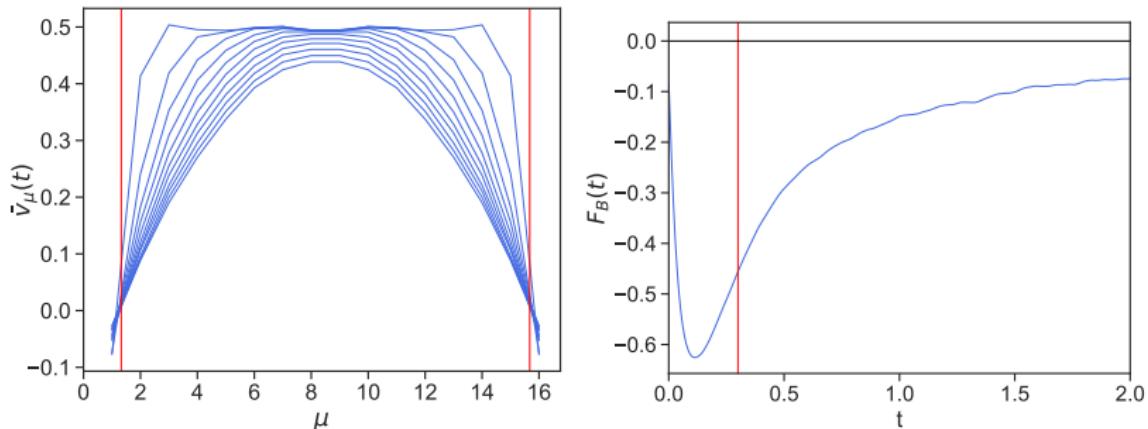
- $z_{\text{wall}}$ : position of the wall.
- $\bar{\mathbf{v}}_{\text{wall}}^x$ : velocity at  $z_{\text{wall}}$ .
- $\dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}$ : shear rate.

- ③ The force on the boundary slab is vanishingly small.

The Navier slip boundary condition y the slip length  $\delta$

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

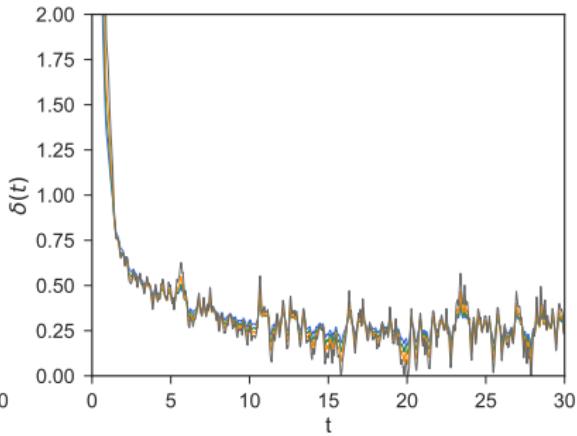
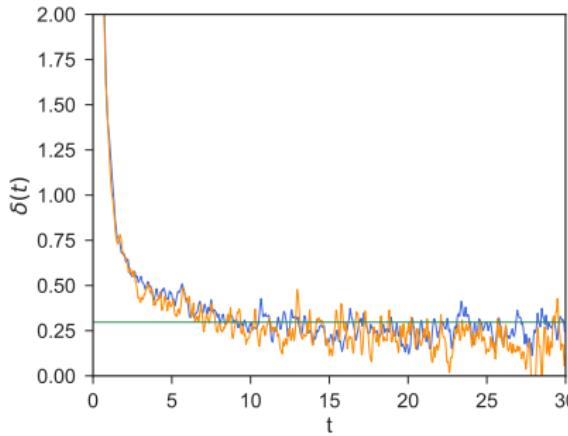
## Linear approximation for the velocity y force on the slab



- The linear approximation for the velocity depends on the width of the boundary slab  $B$ . We choose  $B = 2$ .
- The force on the slab boundary vanishes for times larger than  $t = 2$ .

## Validation of the slip boundary condition

- The slip length is measured from  $\delta(t) = \frac{\bar{v}_{\text{wall}}^x(t)}{\dot{\gamma}_{\text{wall}}(t)}$
- The slip length has to be constant according to  $\delta = \frac{\eta - G}{\gamma - H}$



- The slip length does not depend on the channel width (left) yet is roughly independent of the actual value of  $\tau$  (right).

## Local hydrodynamic model with boundary conditions

- The discrete version of the local equation

$$\partial_t g(z, t) = \nu \frac{\partial^2}{\partial z^2} g(z, t)$$

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

where the kinematic viscosity is  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ .

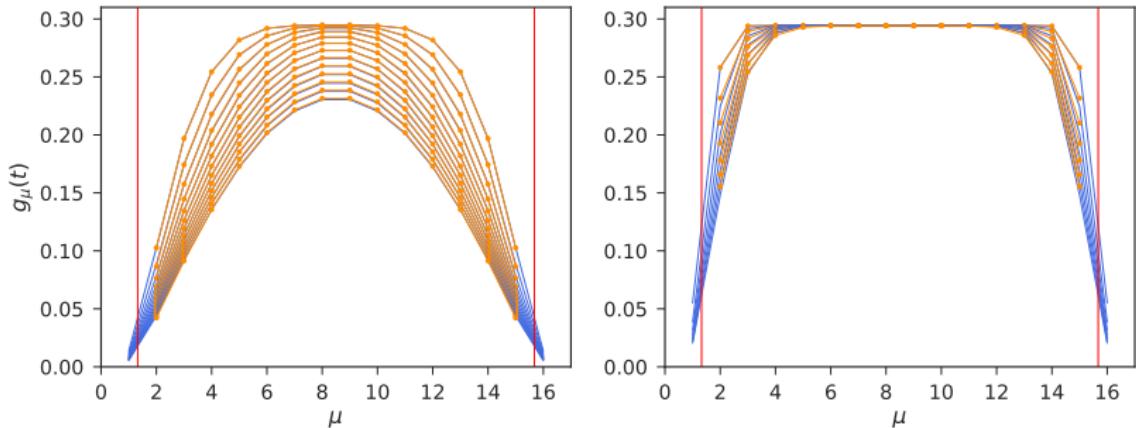
- Nonlocal hydrodynamic equation

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

- We use the slip boundary condition  $\dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}} = \delta \dot{\bar{\gamma}}_{\text{wall}}$  applied at  $z_{\text{wall}}$ .

# The local predictions

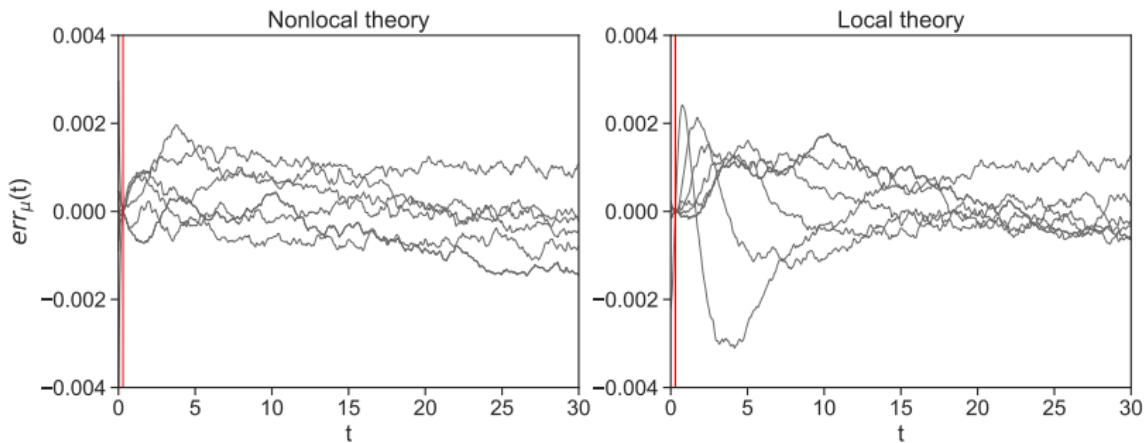
$$g(t) = \exp\{\nu\Delta'(t - \tau)\}g(\tau)$$



Local prediction compared with the measured momentum density profile. Times are  $t = 5, 7, \dots, 29$  (left panel) in descending order. Times  $t = 0.3, 0.6, \dots, 2.1$  (right panel).

# Comparison of the error between local y nonlocal theories

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



# Conclusions

# 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 hydrophilicity 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  $\odot = ||, \perp$

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

## 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  $\Lambda^*$ .