

Daniel Lombelo Teixeira Júnior

Efeitos de Assimetrias ou Interações de Longo Alcance no Fluxo de Calor em Cadeias de Osciladores

Belo Horizonte

2015

Daniel Lombelo Teixeira Júnior

Efeitos de Assimetrias ou Interações de Longo Alcance no Fluxo de Calor em Cadeias de Osciladores

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Emmanuel Araújo Pereira

Belo Horizonte

2015

Agradecimentos

Ao Euler, o tamanduá-bebê.

Aos meus pais e à minha irmã.

Ao Prof. Emmanuel, pela oportunidade, orientação e por todas as agradáveis conversas. Obrigado por todo o tempo e ajuda.

À Andresa, o meu amor, pelo carinho, apoio, sugestões e revisão. Obrigado por tudo!

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

A Deus.

“I don't know anything, but I do know that everything is interesting if you go into it deep enough” - Richard Feynman

Resumo

No contexto de um antigo e recorrente problema em Física Estatística de Não-Equilíbrio, a saber, o estudo microscópico do fluxo de calor, investigamos os efeitos na condução térmica devido ao acréscimo de estruturas não-homogêneas ou interações de longo alcance em alguns modelos usuais dados por cadeias de osciladores. Mostramos que a presença de tais ingredientes podem alterar consideravelmente o comportamento do fluxo de calor com o tamanho do sistema, revelando novas características não-usuais: por exemplo, a taxa de decaimento do fluxo de calor em função do comprimento do sistema aumenta a partir da adição de uma distribuição crescente de massas em uma cadeia com interações locais; e, em virtude de interações de longo alcance, podemos observar ambos decaimento e crescimento da condutividade térmica em um mesmo sistema variando o comprimento do mesmo. Uma vez que a descrição empregada é baseada em modelos microscópicos genéricos, esperamos que os resultados obtidos possuam alguma validade em materiais reais e, portanto, com aplicações práticas na construção de dispositivos utilizados no controle e manipulação do fluxo de calor.

Abstract

Considering an old and recurrent problem of Nonequilibrium Statistical Physics, namely, the microscopic study of the heat flow, we investigate the effects on the heat conduction due the addition of graded structures or long range interactions in some usual models given by chains of oscillators. We show that the presence of these ingredients may considerably change the behavior of the heat flow with the system size, leading to new and unusual features: for example, the decay rate of the heat flow with the system length is increased in the presence of growing graded masses in a chain with local interactions; and with long range interparticle interactions, we can observe the decay and growth of thermal conductivity in the same system with changes in the length. Since our description is based on generic microscopic models, we expect to have results with some validity in real materials, and so, with practical application in the building of devices used to control and manipulate the heat flow.

Sumário

Introdução	7
1 Modelos microscópicos	11
1.1 Fluxo de calor	12
1.2 Solução da dinâmica no caso harmônico	15
1.3 Cadeia harmônica com reservatórios acoplados nas extremidades	17
1.4 Cadeia de Osciladores com Reservatórios Autoconsistentes	23
2 Interações de longo alcance	31
2.1 Sistema igualmente interagente com potencial não-limitado	31
2.1.1 $I_{lr}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_1	34
2.1.2 $I_{lr}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_2	35
2.1.3 $I_{lr}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_3	35
2.2 Sistema com interação entre primeiros vizinhos com potencial <i>on-site</i> não-limitado	35
2.2.1 $I_{nn}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_1	36
2.2.2 $I_{nn}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_2	37
2.2.3 $I_{nn}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_3	39
2.3 Interações locais <i>versus</i> não-locais	39
2.4 Interações de longo alcance em modelos autoconsistentes	41
3 Efeito de interações e massas <i>graded</i>	47
3.1 Condutividade térmica em modelos autoconsistentes com interações entre primeiros vizinhos	47
3.1.1 Cadeia homogênea	48
3.1.2 Distribuição de massa linear	48
3.1.3 Distribuição de massa exponencial	51
3.2 Massas e interações crescendo linearmente	51
Conclusão	55
Referências	57
APÊNDICE A e^{-A^0t}	61

Introdução

A Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio possui como objetivo mais ambicioso a derivação das leis que regem o comportamento macroscópico de sistemas fora de equilíbrio termodinâmico a partir do conhecimento das interações microscópicas de seus constituintes, entre eles mesmos e com o meio que os envolve. Colapso gravitacional, meta-estabilidade, histerese magnética, reações químicas, transporte e vários processos biológicos, são alguns poucos exemplos de fenômenos de não-equilíbrio, cuja vasta existência permeia toda a Física.

Entretanto, o esforço para a construção desse ideal é sustentado por alicerces menos seguros do que aqueles sobre os quais está fundamentada a Mecânica Estatística de Equilíbrio. Na teoria de equilíbrio, desde que o sistema seja *mixing* ou ergódico [1], seus estados (de equilíbrio) obedecem a distribuição de Boltzmann (em Matemática, também denominada medida de Gibbs), sendo este todo o conhecimento necessário para obter as propriedades macroscópicas do sistema; a evolução temporal é eliminada. Em fenômenos de não-equilíbrio, em geral ainda não há uma resposta única e sempre válida para a pergunta: qual medida de probabilidade descreve os estados (de não-equilíbrio) do sistema? A ausência de um resultado geral, como no caso de equilíbrio, surge principalmente devido à nossa persistência em saber não apenas valores assintóticos de quantidades físicas, mas também a forma com que nos aproximamos destes valores; em outras palavras, não podemos esquecer da dinâmica do sistema, como na Mecânica Estatística de Equilíbrio [2]. Apesar de ainda não existir uma teoria unificada para a Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio, há uma descrição satisfatória de processos próximos do equilíbrio em termos das chamadas Relações de Reciprocidade de Onsager e da Fórmula de Green-Kubo, além de diversos resultados importantes para sistemas longe do equilíbrio, em particular na caracterização de estados estacionários de não-equilíbrio [3]. Dois resultados, em especial, inspiraram muitos trabalhos durante as duas últimas décadas: a identidade de Jarzynski [4] e o teorema de Gallavotti-Cohen [5, 6].

Uma idéia natural na esperança de elucidar a situação, dada a sua grande dificuldade, é a de se estudar dinâmicas simples onde é possível entender todos os detalhes. Com isso em mente, consideremos um fenômeno de não-equilíbrio em particular, no qual se baseia toda essa dissertação, que consiste no transporte de energia, isto é, condução de calor. O estudo da condutividade térmica de uma cadeia homogênea de osciladores harmônicos acoplados, um dos modelos mais simples para sólidos (Hamiltoniano quadrático, dinâmica linear) leva a resultados patológicos, como demonstrado por Rieder, Lebowitz e Lieb em [7]: a condutividade térmica é assintoticamente proporcional ao tamanho da cadeia, e não finita, como esperado fisicamente. De fato, a lei de Fourier, um resultado fenomenológico

proposto a mais de dois séculos, postula que o fluxo de calor em sólidos (e mesmo em alguns líquidos) é proporcional ao negativo do gradiente de temperatura local,

$$\mathcal{F} = -\kappa \nabla T, \quad (1)$$

sendo a constante de proporcionalidade, κ , denominada condutividade térmica [8]. Para uma cadeia homogênea com N osciladores harmônicos submetida a uma pequena diferença de temperatura, δT , isso significa que

$$\mathcal{F} = -\kappa \frac{\delta T}{N-1}. \quad (2)$$

Uma teoria completa de não-equilíbrio deveria fornecer, a partir de algum cálculo, um resultado como (1), no entanto, a lei de Fourier é um notável exemplo onde sequer condições necessárias e suficientes são conhecidas para sua validade [9]. O resultado de [7] indica que, embora o modelo harmônico permita cálculos analíticos, dinâmicas mais complicadas são necessárias para capturar a Física do problema, como a presente em sistemas anarmônicos. Ainda assim, a lei de Fourier pode não ser verdadeira mesmo em modelos complexos com dinâmica não-linear, como verificado por investigações subsequentes ao trabalho de Fermi, Pasta e Ulam [10], mostrando que a maioria dos sistemas unidimensionais com interações invariantes por translação, ou seja, em que há conservação de momento, não obedecem a lei de Fourier. Nestes casos, simulações numéricas indicam um comportamento superdifusivo: o fluxo de calor decai como $1/N^{1-\alpha}$, $\alpha > 0$, o que implica em uma condutividade térmica divergente como N^α .

A combinação de uma dinâmica estocástica com a dinâmica Hamiltoniana fornece uma maneira de simular as interações anarmônicas necessárias para a validade da lei de Fourier. Em [11], os autores consideram um modelo introduzido por Bolsterli, Rich e Visscher (BRV) [12, 13], usualmente referido como “modelo harmônico autoconsistente”, que constitui em uma cadeia de N osciladores harmônicos com potenciais locais (*on-site potentials*), também harmônicos e, acoplado a cada oscilador, há um reservatório térmico responsável por gerar a parte estocástica da evolução temporal. Neste contexto, é obtida uma prova rigorosa de que, no limite $N \rightarrow \infty$, o estado estacionário é um estado de equilíbrio local, sendo que a corrente de calor correspondente satisfaz a lei de Fourier com uma condutividade térmica finita e positiva. Uma variação do modelo BRV consiste em considerar potenciais *on-site* anarmônicos, um problema abordado em [14, 15], onde uma análise perturbativa rigorosa em primeira ordem para potenciais de interação fracos é utilizada para demonstrar a validade da lei de Fourier neste modelo.

Na busca de estabelecer condições precisas para a validade da lei de Fourier a partir do estudo de modelos simplificados, várias propriedades da condução de calor foram descobertas, algumas com potencial para interessantes aplicações experimentais. Isso gerou uma certa ramificação nos temas de pesquisa e bastante enriquecimento no

estudo do transporte de energia, motivando o entendimento não apenas de questões básicas e fundamentais, como as condições precisas para validade da lei de Fourier, mas também o estudo de novos fenômenos. Por exemplo, ao se inverter os banhos térmicos em determinados sistemas, ocorre uma variação na magnitude do fluxo de calor, fenômeno este denominado retificação térmica. Sistemas que apresentam retificação térmica constituem no principal ingrediente para a construção de dispositivos que permitam o controle do fluxo de calor, como diodos térmicos [16]. Em vista do desenvolvimento da nanotecnologia, é possível manipular materiais a nível molecular a fim de que o mesmo exiba as propriedades desejadas em tais dispositivos [17, 18]. Um exemplo de sistemas construídos dessa forma (embora não seja um dispositivo térmico) são nanodiscos de Permalloy [19], amplamente estudados e característicos por apresentarem interações de longo alcance, ou seja, com decaimento polinomial. Outro tipo de sistemas que também podem ser fabricados desse modo, além de serem abundantes na natureza, são materiais *graded*, isto é, sistemas não-homogêneos cuja composição ou estrutura muda gradualmente no espaço. Materiais *graded* atraem o interesse de várias áreas, motivando diversos trabalhos com intuito de estudar suas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e mecânicas [20], sendo também fortes candidatos na construção de diodos térmicos [21, 22].

Essa breve descrição acerca de aplicações que surgem a partir da consideração do comportamento do fluxo de calor em diferentes sistemas, além da possibilidade de manipular e fabricar materiais com diferentes propriedades, nos mostra que o estudo do papel desempenhado por interações de longo alcance, bem como de sistemas *graded* não é um mero exercício de caráter acadêmico. Interações de longo alcance são responsáveis por vários fenômenos de interesse e efeitos não-usuais na física micro e macroscópica, transporte eletrônico, transições de fase, entre outros [23]. No contexto do transporte de energia, em [24] é mostrado que, ao incluir interações de longo alcance em modelos com estruturas *graded*, pode-se ampliar o poder de retificação em milhares de vezes.

Neste trabalho, munidos dos modelos usuais dados por cadeias de osciladores harmônicos e anarmônicos, buscamos compreender aspectos gerais e obter novas propriedades acerca do transporte de calor ao introduzir características não-usuais no sistema, como interações de longo alcance e assimetrias, representadas por estruturas *graded*. Uma vez que a descrição utilizada é baseada em modelos microscópicos bastante genéricos e recorrentes no estudo de condução de calor em sólidos, acreditamos que essa análise tenha potencial validade em materiais reais. Além de fornecer pistas no quesito de manipulação da condução de calor e construção de materiais com diferentes condutividades térmicas, este estudo também proporciona novos resultados sobre o assunto de natureza teórica.

A dissertação está organizada como segue. No Capítulo 1, descrevemos os dois modelos que foram utilizados durante a dissertação e derivamos uma expressão para o fluxo de calor em cada um dos mesmos. Os efeitos no fluxo de calor devido à interações de

longo alcance foram analisados no Capítulo 2. Incluímos, no Capítulo 3, assimetrias em sistemas com interações locais, onde calculamos, explicitamente, a condutividade térmica para diferentes distribuições de massa *graded*. As consequências no transporte de energia geradas a partir das características propostas nos Capítulos 2 e 3 foram estudadas, nos respectivos capítulos, dentro do contexto de ambos modelos apresentados no Capítulo 1. Por fim, resumimos os resultados obtidos e indicamos nossas considerações e perspectivas na Conclusão.

1 Modelos microscópicos

A descrição de propriedades térmicas de sólidos através de redes de osciladores é uma aproximação bastante natural e nos remete aos trabalhos de Dulong e Petit, Einstein e Debye, acerca do calor específico de sólidos. O modelo de Debye, em especial, captura vários aspectos essenciais do transporte de energia em um cristal, sendo este originado devido ao movimento térmico dos átomos na rede cristalina, que é considerado como um conjunto de modos de vibração de pequena amplitude. A quantização destes modos de vibração leva ao conceito de fônons, cujo movimento é responsável pela propagação do calor na cadeia, grosso modo. O caso em que não há interações entre fônons tem análogo clássico à aproximação harmônica, enquanto a presença de interações corresponde à vibrações anarmônicas.

Desde então, abordagens com essa mesma essência têm sido majoritariamente utilizadas na caracterização de várias propriedades de sólidos, particularmente no estudo da condução de calor. Dois diferentes modelos serão descritos neste capítulo, os quais empregaremos a fim de entender o comportamento do fluxo de calor em cadeias de osciladores com interações de longo alcance ou possuindo assimetrias. Ambos são sistemas clássicos, unidimensionais, definidos através de um Hamiltoniano determinístico e que obedecem a uma dinâmica estocástica. O objetivo inicial é obter uma expressão geral para o fluxo de calor que atravessa a cadeia após tempos longos, ou seja, quando o sistema atinge um estado estacionário de não-equilíbrio.

O primeiro modelo consiste de uma cadeia de osciladores com interações puramente harmônicas, diferentes massas e reservatórios térmicos a diferentes temperaturas conectados nas extremidades. O fluxo de calor é obtido via uma abordagem desenvolvida por Casher e Lebowitz em [25], onde os autores demonstraram a não-validade da lei de Fourier para um cristal perfeitamente harmônico e contendo distribuições de massa periódicas. Seguimos integralmente os passos de Casher e Lebowitz, reproduzindo-os e incluindo mais detalhes na análise, vários deles também expostos em [26]. Embora o estudo da lei de Fourier em [25] tenha sido direcionado para cadeias periódicas, a fórmula geral para o fluxo de calor obtida não se restringe a este caso, e a empregaremos para estudar sistemas não-periódicos.

No segundo caso são consideradas cadeias de osciladores com diferentes massas, interações harmônicas, porém sujeitas a um potencial local não necessariamente harmônico, e possuindo reservatórios térmicos acoplados em todos os sítios. Os banhos térmicos em contato com as extremidades são reais, mantidos a temperaturas distintas, enquanto os reservatórios ligados aos sítios internos são de natureza estocástica, representando o efeito de interações anarmônicas ausentes no Hamiltoniano que define o sistema. O fluxo de

calor é avaliado a partir de um método perturbativo rigoroso baseado em um formalismo integral desenvolvido pelo grupo de pesquisa, apresentado pela primeira vez em [14], com subsequentes aplicações na investigação de mecanismos de condução de calor em diversos sistemas, como por exemplo cristais anarmônicos [15, 27, 28] e cadeias de osciladores com massas alternadas [29, 30].

1.1 Fluxo de calor

Como mencionado, antes de focarmos especificamente nos modelos que serão estudados, daremos como primeiro passo a derivação de uma expressão geral para o fluxo de calor em uma rede unidimensional arbitrária. Para tal, definimos uma cadeia com N osciladores ocupando sítios indexados por $j \in \{1, \dots, N\}$, com massa m_j , momento p_j e deslocamento q_j em relação à respectiva posição de equilíbrio representada pelo sítio j . As partículas interagem via um potencial central V e, além disso, cada oscilador está sujeito a um potencial externo *on-site*, U . O Hamiltoniano que rege este sistema é

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,\ell=1 \\ j \neq \ell}}^N V(q_j - q_\ell) = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_j, \quad (1.1)$$

em que definimos

$$\mathcal{H}_j = \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) + \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq j} V(q_j - q_\ell) \quad (1.2)$$

como a energia de um único oscilador.

Postulamos uma evolução temporal governada pelas seguintes equações diferenciais estocásticas,

$$dq_j = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} dt = \frac{p_j}{m_j} dt, \quad (1.3)$$

$$dp_j = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} dt - \zeta_j p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, \quad (1.4)$$

onde $\{B_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ são processos de Wiener independentes (frequentemente referidos também como movimento Browniano). Em linhas gerais, isto quer dizer que podemos fazer a associação $dB_j = \eta_j dt$, sendo η_j ruídos brancos gaussianos independentes, isto é, um conjunto de variáveis aleatórias satisfazendo

$$(i) \quad \langle \eta_j(t) \rangle = 0,$$

$$(ii) \quad \langle \eta_j(t) \eta_\ell(t') \rangle = \delta_{j\ell} \delta(t - t'),$$

onde a média $\langle \cdot \rangle$ é efetuada sobre várias realizações do ruído. O termo $-\zeta_j p_j + \gamma_j^{1/2} \eta_j$ com $\{\eta_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ apresentando as propriedades (i) e (ii) é usualmente denominado força de Langevin, enquanto a equação (1.4) é conhecida como dinâmica de Langevin.

Além disso, ligado a cada sítio j há um banho térmico com temperatura T_j e respectivo acoplamento ζ_j . A intensidade do ruído em cada sítio está relacionada com o coeficiente de dissipação e com a temperatura através da famosa relação de Einstein[†], $\gamma_j = 2m_j\zeta_jT_j$, que é um caso particular do teorema de flutuação-dissipação.

Uma vez estabelecidas as hipóteses matemáticas sobre o sistema dinâmico de interesse, podemos agora esboçar o quadro físico que surge desta abordagem. A inclusão de reservatórios térmicos ligados a cada sítio dá origem à troca de calor entre estes e os osciladores na cadeia. A força de Langevin, que foi acrescentada à dinâmica Hamiltoniana usual na equação (1.4), é responsável por essa transferência de energia: a contribuição difusiva, $\gamma_j^{1/2}\eta_j$, causada por colisões aleatórias entre moléculas do reservatório e os osciladores na rede, injeta energia na cadeia, enquanto a parcela dissipativa, $-\zeta_j p_j$, representa a “devolução” de energia do sistema para os reservatórios. O balanço entre os dois termos de tendências opostas corresponde à situação de equilíbrio, de onde obtém-se a relação de Einstein como condição para que o mesmo seja atingido quando as temperaturas de todos os reservatórios são iguais.

Gostaríamos agora de definir o fluxo de calor que atravessa um sítio j da cadeia. Ao deduzir uma expressão para a conservação de energia local, identificaremos o fluxo no j -ésimo sítio como a variação temporal média de energia no mesmo, ou seja, $\langle d\mathcal{H}_j/dt \rangle$. Como consequência da dinâmica estocástica, \mathcal{H}_j são processos estocásticos (mais precisamente, são processos de Itô com respeito ao movimento Browniano B_j), o que introduz a necessidade das ferramentas presentes na análise de equações diferenciais estocásticas (ver [31] para uma apresentação introdutória com aplicações sobre o assunto). Para avaliar a mudança de energia por sítio, utilizamos a fórmula de Itô, que fornece um análogo à regra da cadeia para o cálculo estocástico,

$$\begin{aligned} d\mathcal{H}_j &= \frac{\partial\mathcal{H}_j}{\partial t}dt + \sum_k \left(\frac{\partial\mathcal{H}_j}{\partial q_k}dq_k + \frac{\partial\mathcal{H}_j}{\partial p_k}dp_k \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,m} \left(\frac{\partial^2\mathcal{H}_j}{\partial q_k\partial q_m}dq_kdq_m + \frac{\partial^2\mathcal{H}_j}{\partial p_k\partial p_m}dp_kdp_m + \frac{\partial^2\mathcal{H}_j}{\partial q_k\partial p_m}dq_kdp_m \right), \end{aligned} \quad (1.5)$$

composta com as seguintes regras

$$dt^2 = dt dB_j = 0, \quad dB_j dB_k = \delta_{jk} dt. \quad (1.6)$$

Recorremos a (1.2-1.4) para efetuar os cálculos necessários, que são todos imediatos, de modo que exibiremos apenas os resultados:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mathcal{H}_j}{\partial t} &= 0 \quad (\text{o Hamiltoniano independe do tempo}), \\ \frac{\partial\mathcal{H}_j}{\partial q_k} &= U'(q_j)\delta_{jk} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V'(q_j - q_l)(\delta_{jk} - \delta_{lk}), \end{aligned}$$

[†] Colocamos a constante de Boltzmann $k_B = 1$, de modo que [temperatura] = [energia].

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{H}_j}{\partial p_k} &= \frac{p_j}{m_j} \delta_{jk}, & dq_k dq_m &= \mathcal{O}(dt^2) = 0, \\
dp_k dp_m &= \gamma_k \delta_{km} dt, & dq_k dp_m &= \mathcal{O}(dt^2, dt dB_k) = 0. \\
\sum_k \frac{\partial \mathcal{H}_j}{\partial q_k} dq_k &= \frac{p_j}{m_j} U'(q_j) dt + \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq j} V'(q_j - q_\ell) \left(\frac{p_j}{m_j} - \frac{p_\ell}{m_\ell} \right) dt, \\
\sum_k \frac{\partial \mathcal{H}_j}{\partial p_k} dp_k &= -\frac{p_j}{m_j} U'(q_j) dt - \frac{p_j}{2m_j} \sum_{\ell \neq j} [V'(q_j - q_\ell) - V'(q_\ell - q_j)] dt + \\
&\quad - \frac{p_j^2 \zeta_j}{m_j} dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} dB_j, \\
\sum_{k,m} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_j}{\partial p_k \partial p_m} dp_k dp_m &= \frac{\gamma_j}{m_j} dt.
\end{aligned}$$

Substituindo as expressões acima em (1.5) resulta em

$$\begin{aligned}
d\mathcal{H}_j &= \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq j} V'(q_\ell - q_j) \frac{p_j}{m_j} dt - \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq j} V'(q_j - q_\ell) \frac{p_\ell}{m_\ell} dt + \\
&\quad + \frac{1}{m_j} \left(\frac{\gamma_j}{2} - p_j^2 \zeta_j \right) dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} \eta_j dt. \tag{1.7}
\end{aligned}$$

Supondo um potencial par, segue que $V'(q_\ell - q_j) = -V'(q_j - q_\ell)$. Com isso e a relação de Einstein,

$$d\mathcal{H}_j = -\frac{1}{2} \sum_{\ell \neq j} V'(q_j - q_\ell) \left(\frac{p_\ell}{m_\ell} + \frac{p_j}{m_j} \right) dt + \zeta_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} \eta_j dt. \tag{1.8}$$

Usando que $\langle \eta_j \rangle = 0$, obtemos a expressão pretendida para a corrente de energia através do sítio j ,

$$\left\langle \frac{d\mathcal{H}_j}{dt} \right\rangle = \langle R_j \rangle - \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle, \tag{1.9}$$

onde definimos

$$\mathcal{F}_{\rightarrow j} = \frac{1}{2} \sum_{\ell < j} V'(q_\ell - q_j) \left(\frac{p_\ell}{m_\ell} + \frac{p_j}{m_j} \right), \tag{1.10}$$

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow} = \frac{1}{2} \sum_{\ell > j} V'(q_j - q_\ell) \left(\frac{p_\ell}{m_\ell} + \frac{p_j}{m_j} \right), \tag{1.11}$$

$$R_j = \zeta_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right). \tag{1.12}$$

Interpretamos R_j como o fluxo de calor entre o j -ésimo reservatório e o j -ésimo sítio da cadeia, e \mathcal{F}_j como o fluxo de calor do sítio j para os sítios subsequentes $\ell > j$ ($j \rightarrow$) ou antecedentes $\ell < j$ ($\rightarrow j$).

Adicionalmente, notamos que, para o modelo em que só há reservatórios nas extremidades, $\zeta_j = 0 \forall j \neq 1, N$, o que resulta em $\langle R_j \rangle = 0$ para todos os sítios internos à cadeia. Com isso, observamos a seguinte relação no estado estacionário,

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle, \tag{1.13}$$

isto é, não há retenção de energia em qualquer sítio, o calor apenas atravessa a cadeia. Para o modelo com reservatórios autoconsistentes, devemos impor a condição de autoconsistência, $\langle R_j \rangle = 0$, a fim de que (1.13) ainda seja válida. Neste caso, as temperaturas dos reservatórios estocásticos devem ser escolhidas como

$$T_j = \frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j}. \quad (1.14)$$

1.2 Solução da dinâmica no caso harmônico

Consideremos uma cadeia composta de N osciladores unicamente harmônica, isto é, com potenciais quadráticos em (1.1). Sejam $q, p \in \mathbb{R}^N$. De maneira geral, podemos escrever o Hamiltoniano como

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{M_j}{2} q_j^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, \ell=1 \\ j \neq \ell}}^N q_j J_{j\ell} q_\ell. \quad (1.15)$$

Definindo a matriz de massas $\mathfrak{M} = \text{diag}(m_1, \dots, m_N)$, e a matriz de interação \mathcal{J} , tal que $J_{j\ell} = J_{\ell j}$ se $j \neq \ell$ e $J_{jj} = M_j$, (1.15) pode ser reescrita como

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{1}{2} p^\top \mathfrak{M}^{-1} p + \frac{1}{2} q^\top \mathcal{J} q, \quad (1.16)$$

onde, por hipótese, \mathcal{J} é positiva.

É conveniente introduzir o vetor no espaço de fase $\phi \equiv \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{2N}$, de modo que a dinâmica, dada pelas equações (1.3-1.4), fica escrita como

$$\dot{\phi} = -\mathcal{A}\phi + \sigma\eta, \quad (1.17)$$

em que

$$\mathcal{A} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{J} & \zeta \end{pmatrix}, \quad \sigma \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \gamma^{1/2} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

são matrizes $2N \times 2N$, $\zeta_{j\ell} = \zeta_j \delta_{j\ell}$, $\gamma = 2\zeta \mathfrak{M} \mathcal{T}$ e $\mathcal{T}_{j\ell} = T_j \delta_{j\ell}$. A solução de (1.17) se dá através da fórmula de Itô, notando que

$$d(e^{\mathcal{A}t} \phi) = e^{\mathcal{A}t} d\phi + e^{\mathcal{A}t} \mathcal{A}\phi dt = e^{\mathcal{A}t} \sigma dB, \quad (1.19)$$

cuja integração fornece o processo de Ornstein-Uhlenbeck,

$$\phi(t) = e^{-\mathcal{A}t} \phi_0 + \int_0^t e^{-\mathcal{A}(t-s)} \sigma \eta(s) ds, \quad (1.20)$$

onde $\phi_0 \equiv \phi(0)$ é a condição inicial. Este é um processo gaussiano, isto é, o mesmo fica completamente determinado conhecendo-se seus dois primeiros momentos. Tomando a

média de (1.20) e usando que $\langle \int f dB \rangle = 0$ (resultado de um teorema do cálculo estocástico, válido para uma ampla classe de funções f [31]), obtemos

$$\langle \phi(t) \rangle = e^{-\mathcal{A}t} \langle \phi_0 \rangle \quad (1.21)$$

ou, analogamente, o seguinte problema de valor inicial,

$$\begin{cases} \frac{d\langle \phi(t) \rangle}{dt} = -\mathcal{A}\langle \phi(t) \rangle, \\ \langle \phi(0) \rangle = \langle \phi_0 \rangle. \end{cases} \quad (1.22)$$

Para o cálculo da covariância, $\langle \phi(t)\phi(t')^\top \rangle$, temos que

$$\phi^\top(t') = \phi_0^\top e^{-\mathcal{A}^\top t'} + \int_0^{t'} \eta^\top(s') \sigma^\top e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} ds', \quad (1.23)$$

e, com algumas manipulações,

$$\begin{aligned} \phi(t)\phi^\top(t') &= e^{-\mathcal{A}t} \phi_0 \phi_0^\top e^{-\mathcal{A}^\top t'} + \int_0^t \int_0^{t'} e^{-\mathcal{A}(t-s)} \sigma \eta(s) \eta^\top(s') \sigma^\top e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} ds ds' + \\ &+ e^{-\mathcal{A}t} \phi_0 \int_0^{t'} \eta^\top(s') \sigma^\top e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} ds' + \int_0^t e^{-\mathcal{A}(t-s)} \sigma \eta(s) ds \phi_0^\top e^{-\mathcal{A}^\top t'}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Definindo $\mathcal{C}(t, t') \equiv \langle \phi(t)\phi^\top(t') \rangle$, usamos novamente a propriedade $\langle \int f dB \rangle = 0$ e escrevemos a covariância dos ruídos na forma matricial, $\langle \eta(s)\eta^\top(s') \rangle = \mathbb{1}_{2N} \delta(s - s')$, de modo que, assumindo que $t > t'$,

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(t, t') &= e^{-\mathcal{A}t} \langle \phi_0 \phi_0^\top \rangle e^{-\mathcal{A}^\top t'} + \int_0^t \int_0^{t'} e^{-\mathcal{A}(t-s)} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} \delta(s - s') ds ds' \\ &= e^{-\mathcal{A}t} \mathcal{C}_0 e^{-\mathcal{A}^\top t'} + \left(\int_0^{t'} + \int_{t'}^t \right) \int_0^{t'} e^{-\mathcal{A}(t-s)} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} \delta(s - s') ds ds' \\ &= e^{-\mathcal{A}t} \mathcal{C}_0 e^{-\mathcal{A}^\top t'} + \int_0^{t'} e^{-\mathcal{A}(t-s')} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top(t'-s')} ds'. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Escrevendo $t - s' = t - t' + t' - s'$, segue que

$$\mathcal{C}(t, t') = e^{-\mathcal{A}t} \mathcal{C}_0 e^{-\mathcal{A}^\top t} + e^{-\mathcal{A}(t-t')} \int_0^{t'} e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top s} ds. \quad (1.26)$$

Com um cálculo análogo para o caso $t < t'$, resumimos os resultados na seguinte forma,

$$\mathcal{C}(t, t') = \begin{cases} e^{-\mathcal{A}(t-t')} \mathcal{C}(t', t'), & \text{se } t \geq t' \\ \mathcal{C}(t, t) e^{-\mathcal{A}^\top(t'-t)}, & \text{se } t < t' \end{cases} \quad (1.27)$$

onde

$$\mathcal{C}(t, t) = e^{-\mathcal{A}t} \mathcal{C}_0 e^{-\mathcal{A}^\top t} + \int_0^t e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top s} ds. \quad (1.28)$$

Uma vez que o interesse principal é no estado estacionário de não-equilíbrio (assumindo que o mesmo exista), que é atingido no limite $t \rightarrow \infty$, devemos estudar o

comportamento assintótico do sistema (1.22) e, para tal, a estabilidade da matriz \mathcal{A} . Sendo assim, primeiro avaliamos os autovalores de \mathcal{A} ,

$$\begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{J} & \zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} -\mathfrak{M}^{-1}p \\ \mathcal{J}q + \zeta p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha q \\ \alpha p \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

ou

$$\begin{cases} p = -\alpha \mathfrak{M}q \\ \mathcal{J}q + \zeta p = \alpha p. \end{cases} \quad (1.30)$$

$$\mathcal{J}q + \zeta p = \alpha p. \quad (1.31)$$

Substitutindo (1.30) em (1.31) e fazendo algumas manipulações algébricas, chegamos na seguinte equação para os autovalores

$$q^\top \mathcal{J}q - \alpha q^\top \zeta \mathfrak{M}q + \alpha^2 q^\top \mathfrak{M}q = 0. \quad (1.32)$$

As condições para que a equação quadrática, $ax^2 + bx + c = 0$, possua raízes positivas (caso sejam reais) são $a > 0$, $b < 0$, $c > 0$ ou $a < 0$, $b > 0$, $c < 0$. Logo, dado que $\zeta \mathfrak{M}$ e \mathcal{J} são matrizes positivas, vemos que $\alpha \in \mathbb{R} \implies \alpha > 0$. Se $\alpha \in \mathbb{C}$ com $\text{Im}(\alpha) \neq 0$, então da solução de (1.32),

$$\alpha = \frac{q^\top \zeta \mathfrak{M}q \pm \sqrt{(q^\top \zeta \mathfrak{M}q)^2 - 4(q^\top \mathfrak{M}q)(q^\top \mathcal{J}q)}}{2q^\top \mathfrak{M}q}, \quad (1.33)$$

resulta que

$$\text{Re}(\alpha) = \frac{q^\top \zeta \mathfrak{M}q}{2q^\top \mathfrak{M}q} > 0. \quad (1.34)$$

Os autovalores possuírem parte real positiva é condição necessária e suficiente para que o sistema (1.22) seja assintoticamente estável.

A partir das considerações feitas até agora, concluímos de (1.21) e (1.28) que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi(t) \rangle = 0 \quad (1.35)$$

e

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(t, t) \equiv \mathcal{C}_\infty = \int_0^\infty e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top s} ds. \quad (1.36)$$

1.3 Cadeia harmônica com reservatórios acoplados nas extremidades

No caso particular em que a dinâmica é linear, prova-se em [32] a existência e unicidade do estado estacionário, para o qual o sistema irá convergir no limite $t \rightarrow \infty$, com a covariância sendo solução da seguinte equação matricial

$$\mathcal{A}\mathcal{C}_\infty + \mathcal{C}_\infty\mathcal{A}^\top = \sigma^2, \quad (1.37)$$

sendo que, por hipótese, \mathcal{A} deve ter autovalores com a parte real positiva. Podemos facilmente verificar essa relação,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\mathcal{C}_\infty + \mathcal{C}_\infty\mathcal{A}^\top &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \left(\mathcal{A}e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top s} + e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{\mathcal{A}^\top s} \mathcal{A}^\top \right) ds \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\infty \frac{d}{ds} \left(-e^{-\mathcal{A}s} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top s} \right) ds = \sigma^2. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Tal estado estacionário é caracterizado por $\langle d\mathcal{H}_j(\infty)/dt \rangle = 0$, de modo que, de acordo com (1.9), obtemos

$$0 = \langle R_j \rangle - \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle = \zeta_j T_j - \frac{\zeta_j}{m_j} \langle p_j^2(\infty) \rangle - \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle \quad (1.39)$$

ou

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle = \zeta_j T_j - \frac{\zeta_j}{m_j} \langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle_{jj}, \quad (1.40)$$

que representa o fluxo de calor atravessando o sítio j para tempos longos.

A fim de avaliar (1.40) é suficiente conhecer \mathcal{C}_∞ , uma vez que

$$\mathcal{C}_\infty = \langle \phi(\infty) \phi(\infty)^\top \rangle = \begin{pmatrix} \langle q(\infty) q(\infty)^\top \rangle & \langle q(\infty) p(\infty)^\top \rangle \\ \langle p(\infty) q(\infty)^\top \rangle & \langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle \end{pmatrix}. \quad (1.41)$$

Para tal, daremos sequência à análise da seção anterior[†], onde, com intuito de calcular (1.36), se faz necessário conhecer $e^{-\mathcal{A}t}$. Com esse objetivo, escrevemos

$$e^{-\mathcal{A}t} = \begin{pmatrix} D(t) & F(t) \\ E(t) & G(t) \end{pmatrix}, \quad (1.42)$$

e, usando que

$$\frac{d}{dt} \langle \phi(t) \rangle = \frac{d}{dt} (e^{-\mathcal{A}t} \langle \phi_0 \rangle) = -\mathcal{A} e^{-\mathcal{A}t} \langle \phi_0 \rangle, \quad (1.43)$$

obtemos

$$\begin{pmatrix} \dot{D}(t) & \dot{F}(t) \\ \dot{E}(t) & \dot{G}(t) \end{pmatrix} \langle \phi_0 \rangle = - \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{J} & \zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D(t) & F(t) \\ E(t) & G(t) \end{pmatrix} \langle \phi_0 \rangle \quad (1.44)$$

para todo $\langle \phi_0 \rangle$, resultando em

$$\begin{pmatrix} \dot{D}(t) & \dot{F}(t) \\ \dot{E}(t) & \dot{G}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathfrak{M}^{-1} E(t) & \mathfrak{M}^{-1} G(t) \\ -\mathcal{J} D(t) - \zeta E(t) & -\mathcal{J} F(t) - \zeta G(t) \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

ou

$$\begin{cases} \mathfrak{M} \dot{D}(t) = E(t), & (1.46) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{E}(t) = -\mathcal{J} D(t) - \zeta E(t) & (1.47) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathfrak{M} \dot{F}(t) = G(t) & (1.48) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{G}(t) = -\mathcal{J} F(t) - \zeta G(t) & (1.49) \end{cases}$$

[†] Enfatizamos que as idéias apresentadas nesta seção foram introduzidas por Casher e Lebowitz e, adicionalmente, vários detalhes na sequência foram desenvolvidos em [26]. Apresentaremos uma versão resumida de forma que o presente texto fique auto-contido.

com as condições iniciais $D(0) = G(0) = \mathbb{1}$, $E(0) = F(0) = 0$.

A partir de (1.46) e (1.48), reescrevemos

$$e^{-\mathcal{A}t} = \begin{pmatrix} D(t) & F(t) \\ \mathfrak{M}\dot{D}(t) & \mathfrak{M}\dot{F}(t) \end{pmatrix}, \quad (1.50)$$

cujos elementos satisfazem as seguintes equações diferenciais

$$\begin{cases} \mathfrak{M}\ddot{D}(t) + \zeta\mathfrak{M}\dot{D}(t) + \mathcal{J}D(t) = 0 \\ D(0) = \mathbb{1}, \dot{D}(0) = 0 \end{cases} \quad (1.51)$$

e

$$\begin{cases} \mathfrak{M}\ddot{F}(t) + \zeta\mathfrak{M}\dot{F}(t) + \mathcal{J}F(t) = 0 \\ F(0) = 0, \dot{F}(0) = \mathfrak{M}^{-1}. \end{cases} \quad (1.52)$$

Com isso, podemos calcular o integrando de (1.36)

$$\begin{aligned} e^{-\mathcal{A}t} \sigma^2 e^{-\mathcal{A}^\top t} &= \begin{pmatrix} D(t) & F(t) \\ \mathfrak{M}\dot{D}(t) & \mathfrak{M}\dot{F}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D^\top(t) & \dot{D}^\top(t)\mathfrak{M} \\ F^\top(t) & \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} D(t) & F(t) \\ \mathfrak{M}\dot{D}(t) & \mathfrak{M}\dot{F}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \gamma F^\top(t) & \gamma \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F(t)\gamma F^\top(t) & F(t)\gamma \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \\ \mathfrak{M}\dot{F}(t)\gamma F^\top(t) & \mathfrak{M}\dot{F}(t)\gamma \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.53)$$

e, conseqüentemente,

$$\mathcal{C}_\infty = \int_0^\infty \begin{pmatrix} F(t)\gamma F^\top(t) & F(t)\gamma \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \\ \mathfrak{M}\dot{F}(t)\gamma F^\top(t) & \mathfrak{M}\dot{F}(t)\gamma \dot{F}^\top(t)\mathfrak{M} \end{pmatrix} dt. \quad (1.54)$$

A equação anterior mostra que é suficiente resolver (1.52) para calcular a covariância no estado estacionário, o que será realizado utilizando a transformada de Fourier,

$$\tilde{F}(\omega) \equiv \mathfrak{F}[F(t)] \equiv \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} F(t) dt, \quad (1.55)$$

onde assumimos que $F(t) = \dot{F}(t) = \ddot{F}(t) = 0$, para $t < 0$. Então,

$$\mathfrak{F}[\mathcal{J}F(t)] = \mathcal{J}\tilde{F}(\omega), \quad (1.56)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}[\zeta\mathfrak{M}\dot{F}(t)] &= \zeta\mathfrak{M} \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} \dot{F}(t) dt \\ &= \zeta\mathfrak{M} \left[e^{i\omega t} F(t) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\omega \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} F(t) dt \right] \\ &= -i\omega \zeta\mathfrak{M}\tilde{F}(\omega), \end{aligned} \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned}
\mathfrak{F}[\mathfrak{M}\ddot{F}(t)] &= \mathfrak{M} \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} \ddot{F}(t) dt \\
&= \mathfrak{M} \left[e^{i\omega t} \dot{F}(t) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\omega \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} \dot{F}(t) dt \right] \\
&= -\mathbb{1} - \omega^2 \mathfrak{M} \tilde{F}(\omega).
\end{aligned} \tag{1.58}$$

Nas passagens acima utilizamos que $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{F}(t) = 0$, o que resulta de $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-At} = 0$. Combinando esses resultados com (1.52), obtemos

$$\begin{aligned}
(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M} - i\omega \zeta \mathfrak{M}) \tilde{F}(\omega) &= \mathbb{1} \implies \\
\tilde{F}(\omega) &= (\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M} - i\omega \mathfrak{M} \zeta)^{-1} \equiv Z^{-1}(\omega).
\end{aligned} \tag{1.59}$$

A transformada de Fourier inversa de (1.59) é

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-i\omega t} Z^{-1}(\omega) d\omega, \quad t \geq 0. \tag{1.60}$$

Para $t < 0$ é possível mostrar, com o teorema de Cauchy-Goursat (ver [26] para os detalhes), que

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{C_R} e^{i\omega s} Z^{-1}(\omega) d\omega = 0, \tag{1.61}$$

onde C_R é um semicírculo de raio R no plano superior de \mathbb{C} . Portanto,

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-i\omega t} Z^{-1}(\omega) d\omega = \begin{cases} F(t) & \text{for } t \geq 0 \\ 0 & \text{for } t < 0. \end{cases} \tag{1.62}$$

Estendendo a integral em (1.54) em toda a reta (uma vez que $F(t) = \dot{F}(t) = 0$ para $t < 0$), obtemos

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}^{-1} \langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle \mathfrak{M}^{-1} &= \int_{\mathbb{R}} \dot{F}(t) \gamma \dot{F}^\top(t) dt \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}} e^{-i\omega t} Z^{-1}(\omega) \omega d\omega \gamma \int_{\mathbb{R}} e^{i\eta t} Z^{-1}(-\eta) \eta d\eta dt \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}} Z^{-1}(\omega) \omega \gamma \eta Z^{-1}(-\eta) \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-i(\omega-\eta)t} dt d\omega d\eta \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}} Z^{-1}(\omega) \omega \gamma \eta Z^{-1}(-\eta) \delta(\omega - \eta) d\omega d\eta \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} Z^{-1}(\omega) \omega^2 \gamma Z^{-1}(-\omega) d\omega,
\end{aligned} \tag{1.63}$$

onde foi usado que[†]

$$\dot{F}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} Z^{-1}(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbb{R}} e^{-i\omega t} Z^{-1}(\omega) \omega d\omega, \tag{1.64}$$

[†] Notemos que todas as matrizes definidas até agora, com exceção de Z , são reais, de modo que vale $Q^\top = Q^\dagger$ para toda matriz Q .

$$(Z^{-1}(\omega))^\dagger = (Z^\dagger(\omega))^{-1} = (\mathcal{J}^\top - \omega^2 \mathfrak{M}^\top + i\omega \zeta^\top \mathfrak{M}^\top)^{-1} = Z^{-1}(-\omega) \quad (1.65)$$

e

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-i(\omega-\eta)t} dt = \delta(\omega - \eta). \quad (1.66)$$

Quando todos reservatórios possuem a mesma temperatura, isto é, os elementos da matriz de temperaturas são dados por $\mathcal{T}_{jj} = T_j = T \forall j$, o cálculo de (1.63) e de todos os outros elementos de \mathcal{C}_∞ pode ser realizado diretamente usando técnicas de análise complexa. Omitiremos tais passagens, para as quais referimos novamente [26]. O resultado, como esperado, é a covariância de equilíbrio associada à medida de Gibbs,

$$\mathcal{C}_{\text{eq}} = \begin{pmatrix} \mathcal{J}^{-1}T & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}T \end{pmatrix}. \quad (1.67)$$

Substituindo $\gamma = 2\zeta \mathfrak{M} T$ e $\langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle = \mathfrak{M} T$ em (1.63), obtemos a seguinte relação, que será importante posteriormente,

$$\frac{\mathfrak{M}}{\pi} \int_{\mathbb{R}} Z^{-1}(\omega) \zeta \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega) \omega^2 d\omega = \mathbb{1}. \quad (1.68)$$

A fim de obter o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio, precisamos calcular $\langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle_{\ell\ell} \forall \ell$, conforme é visto na equação (1.40). De acordo com (1.63),

$$\begin{aligned} \langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle_{\ell\ell} &= \left[\pi^{-1} \int_{\mathbb{R}} \mathfrak{M} Z^{-1}(\omega) \zeta \mathcal{T} \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega) \mathfrak{M} \omega^2 d\omega \right]_{\ell\ell} \\ &= \sum_{j=1}^N \pi^{-1} \int_{\mathbb{R}} [\mathfrak{M} Z^{-1}(\omega)]_{\ell j} [\zeta \mathcal{T} \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega) \mathfrak{M}]_{j\ell} \omega^2 d\omega, \end{aligned} \quad (1.69)$$

mas

$$[\mathfrak{M} Z^{-1}(\omega)]_{\ell j} = \sum_{k=1}^N \mathfrak{M}_{\ell k} Z^{-1}(\omega)_{kj} = \sum_{k=1}^N m_\ell \delta_{\ell k} Z^{-1}(\omega)_{kj} = m_\ell Z^{-1}(\omega)_{\ell j}$$

e

$$\begin{aligned} [\zeta \mathcal{T} \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega) \mathfrak{M}]_{j\ell} &= \sum_{k=1}^N [\zeta \mathcal{T} \mathfrak{M}]_{jk} [Z^{-1}(-\omega) \mathfrak{M}]_{k\ell} = \zeta_j T_j m_j [Z^{-1}(-\omega) \mathfrak{M}]_{j\ell} \\ &= \sum_{k=1}^N \zeta_j T_j m_j Z^{-1}(-\omega)_{jk} m_k \delta_{k\ell} = \zeta_j T_j m_j m_\ell Z^{-1}(-\omega)_{j\ell}. \end{aligned}$$

Além disso, $Z^{-1}(-\omega) = [Z^{-1}(\omega)]^\dagger \implies Z^{-1}(-\omega)_{j\ell} = Z^{-1}(\omega)_{\ell j}^*$, o que leva a

$$\langle p(\infty) p(\infty)^\top \rangle_{\ell\ell} = \sum_{j=1}^N \pi^{-1} T_j \zeta_j m_j m_\ell^2 \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega. \quad (1.70)$$

Assim, da equação (1.40),

$$\langle \mathcal{F}_{\ell \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow \ell} \rangle = \zeta_\ell T_\ell - \frac{\zeta_\ell}{m_\ell} \sum_{j=1}^N \pi^{-1} T_j \zeta_j m_j m_\ell^2 \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega. \quad (1.71)$$

Empregamos (1.68),

$$\begin{aligned}
1 &= \left[\pi^{-1} \int_{\mathbb{R}} \mathfrak{M} Z^{-1}(\omega) \zeta \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega) \omega^2 d\omega \right]_{\ell\ell} \\
&= \sum_{j=1}^N \pi^{-1} \int_{\mathbb{R}} [\mathfrak{M} Z^{-1}(\omega)]_{\ell j} [\zeta \mathfrak{M} Z^{-1}(-\omega)]_{j\ell} \omega^2 d\omega \\
&= \sum_{j=1}^N \pi^{-1} \zeta_j m_j m_\ell \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega,
\end{aligned} \tag{1.72}$$

em (1.71), resultando em

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{F}_{\ell \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow \ell} \rangle &= \zeta_\ell T_\ell \sum_{j=1}^N \pi^{-1} \zeta_j m_j m_\ell \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega + \\
&\quad - \frac{\zeta_\ell}{m_\ell} \sum_{j=1}^N \pi^{-1} T_j \zeta_j m_j m_\ell^2 \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega \\
&= \sum_{j=1}^N \pi^{-1} (T_\ell - T_j) \zeta_j m_j m_\ell \zeta_\ell \int_{\mathbb{R}} |Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 \omega^2 d\omega.
\end{aligned} \tag{1.73}$$

O elemento $Z^{-1}(\omega)_{\ell j}$ pode ser escrito como [33]

$$Z^{-1}(\omega)_{\ell j} = \frac{C_{\ell j}(\omega)}{\det Z(\omega)}, \tag{1.74}$$

em que o escalar $C_{\ell j} \equiv (-1)^{\ell+j} \det Z(\ell|j)$, com $Z(\ell|j)$ sendo a matriz $(N-1) \times (N-1)$ obtida omitindo-se a ℓ -ésima linha e a j -ésima coluna, é o cofator de Z . Com isso,

$$|Z^{-1}(\omega)_{\ell j}|^2 = \frac{|C_{\ell j}(\omega)|^2}{|\det Z(\omega)|^2}. \tag{1.75}$$

Consideraremos agora a hipótese já mencionada de que a cadeia está ligada apenas aos reservatórios das extremidades, isto é, $\zeta_{ij} = \delta_{ij}(\zeta_1 \delta_{i1} + \zeta_N \delta_{iN})$ ou, uma vez que ζ é diagonal, $\zeta_i = \zeta_1 \delta_{i1} + \zeta_N \delta_{iN}$. Neste caso, verifica-se que

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{F}_{1 \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow 1} \rangle &= \sum_{j=1}^N \pi^{-1} (T_1 - T_j) (\zeta_1 \delta_{j1} + \zeta_N \delta_{jN}) m_j m_1 \zeta_1 \int_{\mathbb{R}} \frac{|C_{1j}(\omega)|^2}{|\det Z(\omega)|^2} \omega^2 d\omega \\
&= \pi^{-1} (T_1 - T_N) \zeta_1 m_1 m_N \zeta_N \int_{\mathbb{R}} \frac{|C_{1N}(\omega)|^2}{|\det Z(\omega)|^2} \omega^2 d\omega \\
&= \langle \mathcal{F}_{\rightarrow N} - \mathcal{F}_{N \rightarrow} \rangle \equiv \mathcal{F}.
\end{aligned} \tag{1.76}$$

Desenvolvendo $\det Z(\omega)$ em cofatores é possível obter uma expressão mais conveniente para $|\det Z(\omega)|^2$. A álgebra envolvida é simples, porém extensa, de modo que a evitaremos (a mesma pode ser acompanhada em [26]) e mencionaremos apenas sua conclusão,

$$|\det Z(\omega)|^2 = (K_{1N} - \omega^2 \zeta_1 \zeta_N m_1 m_N K_{2,N-1})^2 + (\omega \zeta_N m_N K_{1,N-1} + \omega \zeta_1 m_1 K_{2N})^2, \tag{1.77}$$

onde $K_{j\ell}(\omega)$ é o determinante da matriz $(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M})$, de tamanho $(\ell - j + 1) \times (\ell - j + 1)$ para uma cadeia que começa com a partícula j e termina com a partícula ℓ .

Assim, temos finalmente uma expressão para o fluxo de calor no estado estacionário em uma cadeia com N osciladores harmônicos acoplada apenas nas extremidades,

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)}{\pi} \zeta_1 m_1 m_N \zeta_N \times \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 |C_{1N}(\omega)|^2 d\omega}{(K_{1N} - \omega^2 \zeta_1 \zeta_N m_1 m_N K_{2,N-1})^2 + \omega^2 (\zeta_N m_N K_{1,N-1} + \zeta_1 m_1 K_{2N})^2}. \quad (1.78)$$

1.4 Cadeia de Osciladores com Reservatórios Autoconsistentes

Nesta seção, incluímos a possibilidade de que o potencial *on-site* em (1.1) contenha também um termo anarmônico. O Hamiltoniano para essa situação pode ser escrito como

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{M_j}{2} q_j^2 + \lambda \mathcal{P}(q_j) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,\ell=1 \\ j \neq \ell}}^N q_j J_{j\ell} q_\ell, \quad (1.79)$$

em que \mathcal{P} é o potencial anarmônico. Citamos como exemplo o modelo $\lambda\phi^4$ de forte anarmonicidade, onde $\mathcal{P}(q) = \lambda q^4/4$, e o modelo de Frenkel-Kontorova para anarmonicidade suave, com $\mathcal{P}(q) = \lambda(1 - \cos q)$, ambos com estudo recorrente na literatura.

A técnica utilizada na seção anterior para calcular o fluxo de calor está restrita à dinâmicas lineares e, portanto, não pode ser implementada no modelo com anarmonicidade. Além disso, mesmo para o caso harmônico, a abordagem desenvolvida por Casher e Lebowitz não é conveniente quando $\zeta_j \neq 0$ para os sítios interiores da cadeia, e por isso adotaremos outra estratégia neste estudo.

Na análise do modelo autoconsistente será interessante utilizar o método aproximativo proposto inicialmente em [14], como dito na introdução deste capítulo, que possibilita realizar uma representação integral para as funções de correlação necessárias no cálculo do fluxo de calor, como veremos posteriormente. Entretanto, é importante enfatizar alguns aspectos de grande relevância para o que segue. Quando $\lambda \neq 0$, a expressão para a corrente de energia entre dois sítios j e ℓ quaisquer da cadeia, $\mathcal{F}_{j\ell}$, envolve uma condutividade térmica que é função, entre outras quantidades, das temperaturas nestes sítios [27], ou seja, $\kappa_{j\ell} = \kappa_{j\ell}(T_j, T_\ell)$, o que gera uma surpreendente dificuldade na análise que gostaríamos de fazer. Apesar disso, os resultados recentes de [28] indicam uma grande similaridade entre o fluxo de calor de uma cadeia anarmônica com reservatórios autoconsistentes e a cadeia anarmônica com reservatórios apenas nas extremidades (pelo menos no regime de alta anarmonicidade), sendo que para esta última, demonstra-se a validade da lei de Fourier em [34]. Com isso, esperamos expressões para o fluxo de calor não muito distantes ao compararmos os casos anarmônicos contendo ou não reservatórios autoconsistentes, ao menos quando a anarmonicidade é forte. Além disso, estaremos interessados em estudar como a condutividade térmica varia apenas com o comprimento do sistema, assim, para um sistema submetido a uma pequena diferença de temperatura, os resultados para cadeias

harmônicas e anarmônicas autoconsistentes serão bastante próximos. Motivados por estes argumentos, desenvolveremos o formalismo integral apenas para o caso harmônico, ou seja, quando $\lambda = 0$, embora confiamos que os resultados sejam válidos para alguns casos anarmônicos.

Ressaltamos ainda a existência de outros modelos, métodos e aproximações na investigação microscópica do problema de condução de calor, como descritas por exemplo em [35], no entanto, cadeias com interações de longo alcance ou com presença de não-homogeneidades parecem ser de difícil análise em tais contextos.

Dito isso, descreveremos agora o método aproximativo em questão. Iniciamos reescrevendo a matriz \mathcal{A} em (1.18) como

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{M} & \zeta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix} \equiv A^0 + \mathcal{J}, \quad (1.80)$$

em que \mathcal{M} e J são matrizes $N \times N$. Note que anteriormente tínhamos $\mathcal{J} = \mathcal{M} + J$, sendo $\mathcal{M}_{j\ell} = M_j \delta_{j\ell}$ e $J = (J_{j\ell})$. Por conveniência, agora estamos separando o termo quadrático do potencial, a saber \mathcal{M} , em A^0 e redefinindo \mathcal{J} em termos apenas de J , a qual iremos nos referir como matriz de interação entre partículas. Obviamente, alteramos apenas a notação e terminologia, não interferindo nas características do modelo.

O primeiro passo para a construção do formalismo será estudar o problema mais simples, com ausência de interações entre partículas, ou seja, $J = 0$. A dinâmica para este caso, que chamaremos de processo completamente isolado, é análoga à (1.17), dada por

$$\dot{\phi} = -A^0 \phi + \sigma \eta. \quad (1.81)$$

A inclusão da interação entre sítios virá mais tarde, em um segundo passo[†].

Assim como no caso interagente, o processo estocástico isolado também é gaussiano e, portanto, é suficiente avaliar as funções de correlação $\langle \phi_j \phi_\ell \rangle$ para se obter conhecimento completo do mesmo. Especificando melhor, existe uma medida gaussiana,

$$d\mu^0 = \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} \phi^\top (\mathcal{C}^0)^{-1} \phi \right] d\phi}{\int \exp \left[-\frac{1}{2} \phi^\top (\mathcal{C}^0)^{-1} \phi \right] d\phi}, \quad (1.82)$$

determinada pela covariância de (1.81), $\mathcal{C}^0(t, t')$, tal que

$$\langle \phi_j(t) \phi_\ell(t') \rangle = \int \phi_j(t) \phi_\ell(t') d\mu^0 = [\mathcal{C}^0(t, t')]_{j\ell}. \quad (1.83)$$

Já calculamos uma fórmula para \mathcal{C}^0 , dada pela equação (1.27) com a substituição $\mathcal{A} \rightarrow A^0$. No entanto, diferentemente do caso anterior, agora somos capazes de avaliar

[†] Esta também seria a abordagem caso fossemos considerar o potencial anarmônico.

explicitamente $e^{-A^0 t}$, como pode ser visto no Apêndice A. Mais do que isso, mostramos também neste Apêndice o cálculo dos autovalores de A^0 , cujas partes reais são sempre positivas, garantindo assim a estabilidade de A^0 . Isso nos permite escolher arbitrariamente $\phi_0 = 0$ em (1.28), visto que a condição inicial é irrelevante na caracterização do estado estacionário. Para $j \in \{1, \dots, N\}$, temos

$$\exp(-A^0 t)^{(j)} = \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2} t\right) \cosh(\rho_j t) \left[\mathbb{1}_{2 \times 2} + \frac{\tanh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \zeta_j/2 & m_j^{-1} \\ -M_j & -\zeta_j/2 \end{pmatrix} \right], \quad (1.84)$$

com $\rho_j = \left[\left(\frac{\zeta_j}{2} \right)^2 - \frac{M_j}{m_j} \right]^{1/2}$. No limite $t \rightarrow \infty$ há convergência do sistema para o estado estacionário dada a estabilidade de A^0 e, como já mencionado, a covariância associada a este estado é solução da equação matricial (1.28), neste caso substituindo $\mathcal{A} \rightarrow A^0$, fatos estabelecidos em [32]. Para o processo completamente isolado, obviamente o estado estacionário corresponde ao equilíbrio, de modo que a resolução de (1.28) fornece \mathcal{C}_{eq} , como em (1.67). Pode-se chegar neste mesmo resultado calculando $\lim_{t, t' \rightarrow \infty} \mathcal{C}^0(t, t')$.

No segundo passo, a fim de introduzir a interação entre partículas, J , isto é, resolver a dinâmica original

$$d\varphi = -A^0 dt - \mathcal{J}\varphi dt + \sigma dB, \quad (1.85)$$

utilizaremos o teorema de Girsanov [31] que, essencialmente, proporciona uma medida μ para o processo modificado como uma “perturbação” de μ^0 do processo isolado. O teorema de Girsanov é fundamental na teoria geral de análise estocástica, com diversas aplicações importantes, por exemplo em economia, e é a base para o desenvolvimento deste formalismo integral. Neste caso em particular, o que o teorema diz, basicamente, é que a mudança de A^0 para \mathcal{A} em (1.85) não irá alterar a dinâmica de maneira dramática. Ele afirma que, para $t_1, t_2 \leq t$,

$$\langle \varphi_j(t_1) \varphi_\ell(t_2) \rangle = \int \varphi_j(t_1) \varphi_\ell(t_2) d\mu = \frac{\int \phi_j(t_1) \phi_\ell(t_2) Z(t) d\mu^0}{\int Z(t) d\mu^0} \quad (1.86)$$

em que o “fator de correção”, $Z(t)$, é dado por

$$Z(t) = \exp \left[\int_0^t u^\top dB(s) ds - \frac{1}{2} \int_0^t u^\top u ds \right] \quad (1.87)$$

e

$$\sigma u = -\mathcal{J}\phi. \quad (1.88)$$

Antes de prosseguir, faremos um interlúdio a respeito da notação que será adotada de agora em diante. Primeiro, utilizaremos a convenção de soma subentendida quando houverem índices repetidos. Segundo, os índices a seguir estão definidos nos seguintes conjuntos: $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, $i \in \{N+1, N+2, \dots, 2N\}$, $k \in \{1, 2, \dots, 2N\}$. Por último, as médias com subscripto 0 se referem à medida do processo isolado, isto é,

$$\langle \dots \rangle_0 \equiv \int (\dots) d\mu^0. \quad (1.89)$$

Continuando, temos que (1.88) fica escrita como

$$u_j = 0, \quad (1.90)$$

$$\gamma_i^{1/2} u_i = -\mathcal{J}_{ij} \phi_j. \quad (1.91)$$

Efetuiremos agora o cálculo de $Z(t)$. Das equações da dinâmica, observamos inicialmente que

$$u^\top dB = u_i dB_i = \gamma_i^{-1} (\gamma_i^{1/2} u_i) (\gamma_i^{1/2} dB_i) = (-\gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j) (d\phi_i + A_{ik}^0 \phi_k dt). \quad (1.92)$$

Definindo

$$F = \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} \phi_j, \quad (1.93)$$

segue, pela fórmula de Itô, que

$$dF = \frac{\partial F}{\partial t} dt + \frac{\partial F}{\partial \phi_k} d\phi_k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_k \partial \phi_\ell} d\phi_k d\phi_\ell. \quad (1.94)$$

Além de $\partial F / \partial t = 0$ é fácil perceber que $d\phi_k d\phi_\ell = 0$, resultando em

$$dF = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j d\phi_i + \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} d\phi_j = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j d\phi_i + \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} (-A_{jk}^0 \phi_k dt) \quad (1.95)$$

e, portanto,

$$u^\top dB = -dF + \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} A_{jk}^0 \phi_k dt - \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j A_{ik}^0 \phi_k dt. \quad (1.96)$$

Ainda precisamos calcular

$$u^\top u = u_i u_i = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ik} \phi_k \mathcal{J}_{ik'} \phi_{k'} = \gamma_i^{-1} \phi_j \mathcal{J}_{ji}^\top \mathcal{J}_{ij'} \phi_{j'}. \quad (1.97)$$

Obtemos então o resultado desejado,

$$Z(t) = \exp \left[-F(\phi(t)) + F(\phi(0)) - \int_0^t W(\phi(s)) ds \right], \quad (1.98)$$

com $W \equiv W_1 + W_2 + W_3$, sendo

$$W_1 = -\gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} A_{jk}^0 \phi_k, \quad (1.99)$$

$$W_2 = \gamma_i^{-1} \phi_j \mathcal{J}_{ji}^\top A_{ik}^0 \phi_k, \quad (1.100)$$

$$W_3 = \frac{1}{2} \gamma_i^{-1} \phi_j \mathcal{J}_{ji}^\top \mathcal{J}_{ij'} \phi_{j'}. \quad (1.101)$$

O fluxo de calor, nosso objetivo final nesta seção, fica determinado a partir das funções de dois pontos,

$$\langle p_u q_v \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t) q_v(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle p_u(t) q_v(t) Z(t) \rangle_0}{\langle Z(t) \rangle_0}, \quad (1.102)$$

para $u, v \in \{1, \dots, N\}$, como pode ser visto nas equações (1.10-1.11). Avaliar (1.102) será o nosso próximo passo.

Até agora todos os cálculos foram realizados exatamente. Introduziremos, no que segue, a aproximação de interações fracas entre as partículas, ou seja, assumiremos situações onde J é pequeno. É importante ressaltar que a validade deste estudo perturbativo é demonstrada com rigor em [40]. Nossa estratégia será escrever $Z(t) \equiv e^{-V(\phi(t))}$ e, com a hipótese em questão, considerar a expansão

$$Z(t) = 1 - V(\phi) + \mathcal{O}(\|J\|^2), \quad (1.103)$$

em que $\|J\| = \max_{j\ell} \{J_{j\ell}\}$. Assim, ignorando os termos de ordem $\mathcal{O}(\|J\|^2)$, obtemos

$$\begin{aligned} \langle p_u(t)q_v(t) \rangle &= \frac{\langle p_u(t)q_v(t)Z(t) \rangle_0}{\langle Z(t) \rangle_0} \simeq \frac{\langle p_u(t)q_v(t)[1 - V(\phi)] \rangle_0}{1 - \langle V(\phi) \rangle_0} \\ &\simeq \langle p_u(t)q_v(t)[1 - V(\phi)] \rangle_0 [1 + \langle V(\phi) \rangle_0] \\ &\simeq \langle p_u(t)q_v(t) \rangle_0 - \langle p_u(t)q_v(t)V(\phi) \rangle_0 + \langle p_u(t)q_v(t) \rangle_0 \langle V(\phi) \rangle_0 \\ &= \langle p_u(t)q_v(t) \rangle_0 - \langle p_u(t)q_v(t); V(\phi) \rangle_0, \end{aligned} \quad (1.104)$$

onde $\langle \cdot ; \cdot \rangle$ significa a covariância truncada, $\langle A; B \rangle \equiv \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$.

É possível mostrar, substituindo (1.84) em $\mathcal{C}^0(t, t')$ e efetuando a integral (um exercício direto, embora um pouco trabalhoso), que

$$\mathcal{C}^0(t, t') = e^{-A^0(t-t')} \mathcal{C}_{\text{eq}} + \mathcal{O}(e^{-\zeta(t+t')/2}), \quad (1.105)$$

onde o segundo termo se anula no limite $t \rightarrow \infty$. Como consequência, segue que

$$\mathcal{C}^0(t, t') = \begin{pmatrix} \langle q(t)q(t') \rangle & \langle q(t)p(t') \rangle \\ \langle p(t)q(t') \rangle & \langle p(t)p(t') \rangle \end{pmatrix}, \quad (1.106)$$

$$\langle q_j(t)q_\ell(t') \rangle = \frac{T_j}{M_j} e^{-\frac{\zeta_j}{2}\tau} \left[\cosh(\tau\rho_j) + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\tau\rho_j) \right] \delta_{j\ell} \quad (1.107)$$

$$\langle q_j(t)p_\ell(t') \rangle = \frac{T_j}{\rho_j} e^{-\frac{\zeta_j}{2}\tau} \sinh(\tau\rho_j) \delta_{j\ell} \quad (1.108)$$

$$\langle p_j(t)q_\ell(t') \rangle = -\frac{T_j}{\rho_j} e^{-\frac{\zeta_j}{2}\tau} \sinh(\tau\rho_j) \delta_{j\ell} \quad (1.109)$$

$$\langle p_j(t)p_\ell(t') \rangle = T_j m_j e^{-\frac{\zeta_j}{2}\tau} \left[\cosh(\tau\rho_j) - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\tau\rho_j) \right] \delta_{j\ell} \quad (1.110)$$

em que $\tau \equiv t - t'$ e omitimos os termos que se anulam para tempos longos. Utilizaremos esse resultado para computar cada uma das parcelas de (1.104). Em primeiro lugar,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t)q_v(t) \rangle_0 = 0, \quad (1.111)$$

pois \mathcal{C}_{eq} não correlaciona momento e posição. A partir da definição de $V(\phi)$, que é clara observando (1.98-1.101), temos que o próximo termo envolve

$$\langle p_u(t)q_v(t); F(\phi(t)) \rangle_0 = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \langle p_u(t)q_v(t); p_i(t)q_j(t) \rangle_0. \quad (1.112)$$

É conhecida, para médias calculadas com respeito à medidas gaussianas, a seguinte relação entre a função truncada de quatro pontos e as funções de dois pontos

$$\langle p_u(t)q_v(t); p_i(t)q_j(t) \rangle_0 = \langle p_u(t)p_i(t) \rangle_0 \langle q_v(t)q_j(t) \rangle_0 + \langle p_u(t)q_j(t) \rangle_0 \langle q_v(t)p_i(t) \rangle_0, \quad (1.113)$$

o que leva, juntamente com $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t)p_i(t) \rangle_0 = m_u T_u \delta_{ui}$ e $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle q_u(t)q_j(t) \rangle_0 = \frac{T_v}{M_v} \delta_{vj}$, a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t)q_v(t); F(\phi(t)) \rangle_0 = \frac{J_{uv}T_v}{2\zeta_u M_v}. \quad (1.114)$$

Lebrando da escolha que fizemos para a condição inicial, $\phi(0) = 0$, segue que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t)q_v(t); F(\phi(0)) \rangle_0 = 0. \quad (1.115)$$

Restam ainda os dois termos contendo W_1 e W_2 , respectivamente (W_3 é de $\mathcal{O}(\|J\|^2)$). Delinearemos o cálculo do primeiro e daremos o resultado do segundo, em virtude da álgebra envolvida, que embora simples, é extensa. Notemos que

$$A_{jk}^0 \phi_k = \underbrace{A_{jj'}}_0 \phi_{j'} + A_{jv}^0 \phi_v = m_j^{-1} \phi_{j+N}, \quad (1.116)$$

de forma que

$$\begin{aligned} \langle p_u(t)q_v(t); W_1 \rangle_0 &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \int_0^t \gamma_i m_j^{-1} p_i(s) J_{ij} p_j(s) ds \right\rangle_0 \\ &= \gamma_i m_j^{-1} J_{ij} \int_0^t \langle p_u(t)q_v(t); p_i(s)p_j(s) ds \rangle_0. \end{aligned} \quad (1.117)$$

Utilizando a propriedade (1.113) e as equações (1.108) e (1.110) obtemos, após várias manipulações algébricas,

$$\begin{aligned} \langle p_u(t)q_v(t); W_1 \rangle_0 &= \left(\frac{T_u J_{uv} + T_v J_{vu}}{2\zeta_u} \right) \times \\ &\times \int_0^t e^{-\zeta_u \tau} \left[\frac{\sinh(\rho_u \tau) \cosh(\rho_u \tau)}{\rho_u} - \frac{\zeta_u}{2\rho_u^2} \sinh^2(\rho_u \tau) \right] d\tau, \end{aligned} \quad (1.118)$$

cujo resultado pode-se mostrar ser igual a zero. Por fim, como dito, omitiremos o cálculo da última parcela, que é dada por

$$\begin{aligned} \langle p_u(t)q_v(t); W_2 \rangle_0 &= \frac{1}{2D_{uv}} \left(\frac{M_u J_{uv} T_v}{\zeta_u m_u M_v} + \frac{T_u J_{uv}}{\zeta_v m_v} \right) \left[(\zeta_u + \zeta_v) \zeta_v + \left(\frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2D_{uv}} \left[\frac{J_{vu} T_u}{m_v} (\zeta_u + \zeta_v) - \frac{J_{uv} T_v}{m_v} (\zeta_u + \zeta_v) \right] \end{aligned} \quad (1.119)$$

onde

$$D_{uv} = \left(\frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right)^2 + (\zeta_u + \zeta_v) \left(\zeta_v \frac{M_u}{m_u} + \zeta_u \frac{M_v}{m_v} \right). \quad (1.120)$$

Combinando os resultados não-nulos (1.114) e (1.119), alcançamos o valor da função de dois pontos,

$$\langle p_u q_v \rangle = \frac{(\zeta_u + \zeta_v) (J_{vu} T_u - J_{uv} T_v)}{D_{uv} m_v}. \quad (1.121)$$

A fim de finalmente conhecer o fluxo de energia no estado estacionário, recorremos à (1.10-1.11) juntamente com (1.121). Para $\lambda = 0$,

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \left\langle \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \sum_{\ell > j} J_{j\ell} (q_\ell(t) - q_j(t)) \left(\frac{p_j(t)}{m_j} + \frac{p_\ell(t)}{m_\ell} \right) \right\rangle \equiv \sum_{\ell > j} \mathcal{F}_{j\ell}, \quad (1.122)$$

em que o fluxo de calor local que parte do sítio j e chega no sítio ℓ é

$$\mathcal{F}_{j\ell} = \frac{J_{j,\ell}^2 (\zeta_j + \zeta_\ell) m_j^{-1} m_\ell^{-1} (T_\ell - T_j)}{(m_j^{-1} M_j - m_\ell^{-1} M_\ell)^2 + (\zeta_j + \zeta_\ell) (\zeta_j m_\ell^{-1} M_\ell + \zeta_\ell m_j^{-1} M_j)}. \quad (1.123)$$

2 Interações de longo alcance

Neste capítulo, utilizaremos os resultados derivados para a corrente de calor a fim de entender a mudança de comportamento da mesma ao incluirmos interações de longo alcance nos modelos descritos.

Primeiramente, estudaremos o tipo de alteração que pode ocorrer no fluxo de energia ao considerarmos interações de mesma intensidade entre todos os osciladores em uma cadeia harmônica com reservatórios apenas nas extremidades.

Posteriormente, analisaremos interações de longo alcance com diferentes decaimentos em cadeias harmônicas e anarmônicas com reservatórios autoconsistentes, bem como cadeias anarmônicas com reservatórios apenas nas extremidades.

2.1 Sistema igualmente interagente com potencial não-limitado

A discussão desta seção será particularizada para cadeias de osciladores harmônicos com reservatórios térmicos acoplados apenas nas extremidades. Consideraremos o seguinte Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2} + \frac{N}{2} q_j^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, \ell=1 \\ j \neq \ell}}^N q_j q_\ell, \quad (2.1)$$

que corresponde fazer $m_j = 1 \forall j$ (apenas por simplicidade), $M_j = N \forall j$ e $J_{j\ell} = -1 \forall (j, \ell)$ em (1.15). Isso significa que todos os osciladores interagem harmonicamente com a mesma intensidade, além de todos estarem sujeitos a um potencial *on-site* proporcional ao número de sítios na cadeia.

Certamente este caso é não-físico, pelo menos no limite $N \rightarrow \infty$, tanto pelo fato de as interações não decaírem mesmo entre osciladores muito distantes, quanto por termos um potencial local não-limitado conforme aumentamos o tamanho da cadeia. Apesar disso, estamos interessados em obter resultados que indiquem apenas qualitativamente como o fluxo de calor é modificado via inclusão de interações não-locais. Ademais, existe uma razão técnica para se considerar um potencial *on-site* proporcional a N quando os osciladores são igualmente interagentes, a qual apresentaremos adiante.

A partir de (1.16), notamos que $\mathfrak{M} = \mathbb{1}$ e

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} N & -1 & \cdots & -1 \\ -1 & N & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & -1 \\ -1 & \cdots & -1 & N \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Podemos entender o motivo de se considerar $M_j = N$ lembrando que, a fim de garantir a existência e unicidade do estado estacionário de não-equilíbrio do sistema, exigimos que \mathcal{J} fosse positiva-definida. Suponhamos momentaneamente que fosse $M_j = \alpha$. Na sequência daremos um exemplo de como calcular os autovalores de matrizes similares a \mathcal{J} , mas por ora gostaríamos apenas de utilizar o resultado para os mesmos, que são $\alpha + 1$, com multiplicidade algébrica igual a $N - 1$, e $\alpha - N + 1$. Fica claro, a partir dos fatos mencionados, que a condição $\alpha > N - 1$ é necessária para que \mathcal{J} seja positiva-definida e, portanto, o problema esteja bem definido, e isso corresponde a um potencial *on-site* não-limitado.

Seguiremos agora rumo ao nosso objetivo, que é entender a influência das considerações acima na corrente de energia. Relembramos então o resultado derivado em (1.3) para o fluxo de calor na cadeia harmônica com banhos térmicos apenas nas extremidades,

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)\zeta^2}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 |C_{1N}(\omega)|^2 d\omega}{(K_{1N} - \omega^2 \zeta^2 K_{2,N-1})^2 + \omega^2 \zeta^2 (K_{1,N-1} + K_{2N})^2}. \quad (2.3)$$

Na expressão acima já incluímos as massas unitárias e também acoplamentos iguais entre os reservatórios das extremidades e os respectivos osciladores, ou seja, $\zeta_1 = \zeta_N \equiv \zeta$.

Devemos agora calcular as quantidades necessárias em (2.3). Com intuito de obter $K_{j\ell}$, começaremos calculando o determinante de uma matriz com diagonal igual a α e elementos fora dela iguais a 1, ou seja,

$$\mathcal{D}_N(\alpha) \equiv \det \begin{pmatrix} \alpha & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & \alpha & \ddots & 1 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 1 \\ 1 & \cdots & 1 & \alpha \end{pmatrix}_{N \times N} \equiv (c_{j\ell})_{j,\ell=0}^{N-1}. \quad (2.4)$$

$\mathcal{D}_N(\alpha)$ pode ser facilmente calculado se notarmos que ele é o determinante de uma matriz circulante, $\text{circ}(c_0, \dots, c_{N-1})$, isto é, cujos elementos $c_{j\ell}$ são tais que $c_{j\ell} = c_{j-\ell \pmod{N}}$. É bem conhecido que os autovalores de uma matriz circulante são dados por [36]

$$\lambda_j = c_0 + c_1 \xi_j + c_2 \xi_j^2 + \dots + c_{N-1} \xi_j^{N-1}, \quad j = 0, \dots, N-1 \quad (2.5)$$

onde $\xi_j \equiv e^{2\pi i j/N}$. Se $j = 0$, então $\xi_0 = 1$ e

$$\lambda_0 = c_0 + \sum_{k=1}^{N-1} c_k \xi_0^k = \alpha + N - 1. \quad (2.6)$$

Para todo $j \in \{1, \dots, N-1\}$, temos

$$\lambda_j = c_0 + \sum_{k=1}^{N-1} c_k \xi_j^k = \alpha + \frac{e^{2\pi i j} - e^{2\pi i j/N}}{e^{2\pi i j/N} - 1} = \alpha - 1. \quad (2.7)$$

Logo,

$$\mathcal{D}_N(\alpha) = (\alpha - 1)^{N-1} (\alpha + N - 1). \quad (2.8)$$

Relembrando a definição de $K_{j\ell}$ como o determinante da matriz $(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M})$ de tamanho $(l - j + 1) \times (l - j + 1)$, obtemos

$$K_{1N} = (-1)^N \mathcal{D}_N(-N + \omega^2) = (N + 1 - \omega^2)^{N-1} (1 - \omega^2) \quad (2.9)$$

$$K_{1,N-1} = (-1)^{N-1} \mathcal{D}_N(-N + \omega^2) = (N + 1 - \omega^2)^{N-2} (2 - \omega^2) = K_{2N} \quad (2.10)$$

$$K_{2,N-1} = (-1)^{N-2} \mathcal{D}_N(-N + \omega^2) = (N + 1 - \omega^2)^{N-3} (3 - \omega^2) \quad (2.11)$$

e o denominador de (2.3),

$$\begin{aligned} & (K_{1N} - \zeta^2 \omega^2 K_{2,N-1})^2 + \zeta^2 \omega^2 (K_{1,N-1} + K_{2N})^2 = \\ & = (N + 1 - \omega^2)^{2N-6} \left\{ [(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2 \omega^2 (3 - \omega^2)]^2 \right. \\ & \left. + 4\zeta^2 \omega^2 (N + 1 - \omega^2)^2 (2 - \omega^2)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Resta conhecer C_{1N} , que é obtido removendo-se a primeira linha e N -ésima coluna da matriz $(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M} - i\omega \zeta \mathfrak{M})$, ou seja,

$$C_{1N} = (-1)^{N+1} \det \begin{pmatrix} -1 & N - \omega^2 & -1 & \cdots & -1 \\ -1 & -1 & N - \omega^2 & \ddots & \vdots \\ -1 & -1 & -1 & \ddots & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & N - \omega^2 \\ -1 & -1 & \cdots & -1 & -1 \end{pmatrix}_{(N-1) \times (N-1)} \equiv (-1)^{N+1} \widetilde{C}_{1N}. \quad (2.13)$$

Denotando $\alpha = N - \omega^2$, mostraremos por indução que $\widetilde{C}_{1N}(\alpha) = (-1)^{N-1} (\alpha + 1)^{N-2}$.

Primeiro, temos que $\widetilde{C}_{12} = -1$ e

$$\widetilde{C}_{13} = \det \begin{pmatrix} -1 & \alpha \\ -1 & -1 \end{pmatrix} = \alpha + 1. \quad (2.14)$$

Assumindo que a expressão seja válida para N , segue que

$$\begin{aligned} \widetilde{C}_{1,N+1} & = -(N - 1) \widetilde{C}_{1N} - (-1)^{N+1} (-1)^{N-1} \mathcal{D}_{N-1}(-\alpha) \\ & = (-1)^N (N - 1) (\alpha + 1)^{N-2} + (-1)^N (\alpha + 1)^{N-2} (\alpha - N + 2) \\ & = (-1)^N (\alpha + 1)^{N-1}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde usamos expansão em cofatores da primeira coluna para $\widetilde{C}_{1,N+1}$ e o resultado de (2.8).

Portanto,

$$|C_{1N}|^2 = |\widetilde{C}_{1N}(N - \omega^2)|^2 = (N + 1 - \omega^2)^{2N-4}. \quad (2.16)$$

Reunindo estes resultados e escrevendo $\Delta T = T_1 - T_N$ em (2.3), conseguimos uma expressão para o fluxo de calor na cadeia igualmente interagente,

$$\begin{aligned} \mathcal{F} & = \frac{\Delta T \zeta^2}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 (N + 1 - \omega^2)^2 d\omega}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2 \omega^2 (3 - \omega^2)]^2 + 4\zeta^2 \omega^2 (N + 1 - \omega^2)^2 (2 - \omega^2)^2} \\ & \equiv \frac{2\Delta T \zeta^2}{\pi} \int_0^\infty I_{\text{Ir}}(\omega, N) d\omega. \end{aligned} \quad (2.17)$$

É perceptível que efetuar a integral acima não é uma tarefa trivial. Entretanto, não estamos interessados em conhecer uma fórmula explícita para a mesma. Como dito anteriormente, a idéia principal neste estudo é entender como a hipótese de interações não-locais irá modificar a corrente de calor. Em outras palavras, gostaríamos de ser capazes apenas de comparar o fluxo de energia na cadeia com interações de longo alcance com o mesmo em cadeias com interações locais. Com isso em mente, nossa missão será obter uma expressão para o fluxo de calor no caso em que só há interações entre primeiros vizinhos e compará-la com (2.17) no limite em que $N \rightarrow \infty$. Antes de nos dedicarmos a essa etapa será importante ir além na análise feita até agora.

Nossa estratégia para analisar o comportamento assintótico do fluxo de calor, e posteriormente efetuar a comparação dita, será dividir a integral em três regiões: uma região \mathfrak{R}_1 onde ω^2 é “pequeno”, $\omega^2 \ll N$; \mathfrak{R}_2 com $\omega^2 \sim N$ (ω^2 “médios”); e a última região de ω^2 “grandes”, isto é, $\omega^2 \gg N$. Mais precisamente, escrevemos $\mathbb{R}^+ = \mathfrak{R}_1 \cup \mathfrak{R}_2 \cup \mathfrak{R}_3$, com

$$\mathfrak{R}_1 = \{\omega \in \mathbb{R}; 0 \leq \omega \leq \Lambda\} \quad (2.18)$$

$$\mathfrak{R}_2 = \{\omega \in \mathbb{R}; \Lambda \leq \omega \leq \sqrt{N}\} \quad (2.19)$$

$$\mathfrak{R}_3 = \{\omega \in \mathbb{R}; \sqrt{N} \leq \omega < \infty\} \quad (2.20)$$

sendo que Λ deve satisfazer $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Lambda^2}{N} = 0$.

Em seguida, determinaremos formas assintóticas para o integrando de (2.17), $I_{\text{lr}}(\omega, N)$, em cada uma das regiões acima. Chamamos atenção para o significado exato dos símbolos utilizados:

$$f \ll g \quad (\text{no limite } N \rightarrow \infty) \iff \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{f(x, N)}{g(x, N)} = 0, \quad (2.21)$$

$$f \sim g \quad (\text{no limite } N \rightarrow \infty) \iff \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{f(x, N)}{g(x, N)} = 1. \quad (2.22)$$

2.1.1 $I_{\text{lr}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_1

Consideremos o integrando de (2.17) restrito à região \mathfrak{R}_1 , definida em (2.18). Segue, de acordo com a condição imposta para Λ , que também temos $\lim_{N \rightarrow \infty} \omega^2/N = 0$. Dessa forma, alguns simples cálculos de limite mostram, no sentido de (2.22), que

$$\begin{aligned} I_{\text{lr}}(\omega, N) &\sim \frac{\omega^2 N^2}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2 \omega^2 (3 - \omega^2)]^2 + 4\zeta^2 \omega^2 (N + 1 - \omega^2)^2 (2 - \omega^2)^2} \\ &\sim \frac{\omega^2 N^2}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2 \omega^2 (3 - \omega^2)]^2} \sim \frac{\omega^2}{(1 - \omega^2)^2 N^2} \equiv I_{\text{lr}}^{(1)}(\omega, N). \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.1.2 $I_{\text{lr}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_2

Na região \mathfrak{R}_2 , (2.19), uma forma para que tenhamos $\omega^2 \sim N$ consiste em escrever $\omega^2 = N + 1 - x$, com $x \ll N$. Substituindo esta expressão para ω^2 em $I_{\text{lr}}(\omega, N)$ leva a

$$I_{\text{lr}}(x, N) = \frac{(N + 1 - x)x^2}{[x^2(x - N) - \zeta^2(N + 1 - x)(2 + x - N)]^2 + 4\zeta^2x^2(N + 1 - x)(1 + x - N)^2}. \quad (2.24)$$

Agora, utilizando $\lim_{N \rightarrow \infty} x/N = 0$, é fácil realizar os seguintes limites da mesma forma que na região anterior,

$$\begin{aligned} I_{\text{lr}}(x, N) &\sim \frac{Nx^2}{[x^2(x - N) - \zeta^2(N + 1 - x)(2 + x - N)]^2} \\ &\sim \frac{Nx^2}{[\zeta^2(N + 1 - x)(2 + x - N)]^2} \sim \frac{x^2}{\zeta^4 N^3} \equiv I_{\text{lr}}^{(2)}(x, N). \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.1.3 $I_{\text{lr}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_3

Finalmente, na restrição de $I_{\text{lr}}(\omega, N)$ à região \mathfrak{R}_3 , (2.20), fazemos uso de que $\lim_{\omega \rightarrow \infty} N/\omega^2 = 0$ a fim de obter a forma assintótica do integrando, fato este resultante de $\omega^2 \gg N$ e de estarmos tomando o limite $N \rightarrow \infty$. Novamente, calculando alguns limites bem diretos, concluímos que

$$\begin{aligned} I_{\text{lr}}(\omega, N) &\sim \frac{\omega^6}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2\omega^2(3 - \omega^2)]^2 + 4\zeta^2\omega^2(N + 1 - \omega^2)^2(2 - \omega^2)^2} \\ &\sim \frac{\omega^6}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2 - \zeta^2\omega^2(3 - \omega^2)]^2} \\ &\sim \frac{\omega^6}{[(1 - \omega^2)(N + 1 - \omega^2)^2]^2} \sim \frac{1}{\omega^6} \equiv I_{\text{lr}}^{(3)}(\omega). \end{aligned} \quad (2.26)$$

2.2 Sistema com interação entre primeiros vizinhos com potencial *on-site* não-limitado

Nesta seção nos dedicamos a obter uma fórmula para o fluxo de energia no contexto de um sistema análogo ao apresentado na seção anterior, porém com interações locais. Sendo assim, consideraremos o seguinte Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2} + \frac{N}{2} q_j^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{j=0}^N q_j q_{j+1}, \quad (2.27)$$

em que foram assumidas condições de Dirichlet, isto é, $q_0 = q_{N+1} = 0$. A interpretação para este modelo é de osciladores harmônicos com interações de intensidade $J_{j,j+1} = 1$ apenas entre primeiros vizinhos e todos submetidos a um potencial *on-site* proporcional a

N . Neste caso, (1.16) nos mostra que $\mathfrak{M} = \mathbb{1}$, como anteriormente, e

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} N & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & N & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & -1 & N & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & \cdots & 0 & -1 & N \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Para conhecer a corrente de energia, necessitamos dos resultados de $|C_{1N}|^2$ e $K_{j\ell}$. Lembremos novamente que $C_{1N} = (-1)^{N+1} \det Z(1|N)$, com $Z = \mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M} - i\omega \zeta \mathfrak{M}$. Quando há somente interações entre primeiros vizinhos, é fácil ver que Z é tridiagonal, logo $Z(1|N)$ é triangular com diagonal homogênea igual a -1 , implicando em $|C_{1N}|^2 = 1$.

Contudo, o cálculo de $K_{j\ell} = \det(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M})_{(l-j+1) \times (l-j+1)}$ é bastante complicado neste contexto, diferente do sistema igualmente interagente. Muito embora seja possível expressar os determinantes em questão através de funções hiperbólicas, os resultados não são úteis na análise que estamos visando, devido a complexidade das fórmulas envolvidas. Sendo assim, nossa abordagem consistirá em desenvolver formas assintóticas para $K_{j\ell}$ nas mesmas regiões da situação anterior, $\{\mathfrak{R}_k\}_{k=1,2,3}$, e empregá-las na expressão para a corrente de calor na cadeia, (2.3),

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \frac{\Delta T \zeta^2}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 d\omega}{(K_{1N} - \omega^2 \zeta^2 K_{2,N-1})^2 + \omega^2 \zeta^2 (K_{1,N-1} + K_{2N})^2} \\ &\equiv \frac{2\Delta T \zeta^2}{\pi} \int_0^\infty I_{\text{nn}}(\omega, N). \end{aligned} \quad (2.29)$$

2.2.1 $I_{\text{nn}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_1

Inicialmente iremos obter uma relação de recorrência para o seguinte determinante,

$$\mathcal{V}_N(\alpha) \equiv \begin{vmatrix} \alpha & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & \alpha & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & -1 & \alpha & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & \cdots & 0 & -1 & \alpha \end{vmatrix}_{N \times N}. \quad (2.30)$$

Expandindo a primeira coluna em cofatores, segue que

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_N(\alpha) &= \alpha \mathcal{V}_{N-1}(\alpha) + \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & \alpha & -1 & \ddots & \vdots \\ 0 & -1 & \alpha & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & \cdots & 0 & -1 & \alpha \end{vmatrix}_{N-1} \\ &= \alpha \mathcal{V}_{N-1}(\alpha) - \mathcal{V}_{N-2}(\alpha). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Além disso, é trivial avaliar $\mathcal{V}_N(\alpha)$ para $N = 2, 3, 4, 5$, por exemplo,

$$\mathcal{V}_2(\alpha) = \alpha^2 - 1, \quad (2.32)$$

$$\mathcal{V}_3(\alpha) = \alpha^3 - 2\alpha, \quad (2.33)$$

$$\mathcal{V}_4(\alpha) = \alpha^4 - 3\alpha^2 + 1, \quad (2.34)$$

$$\mathcal{V}_5(\alpha) = \alpha^5 - 4\alpha^3 + 3\alpha. \quad (2.35)$$

Seguindo o padrão desses resultados, fazemos a seguinte proposição

$$\mathcal{V}_N(\alpha) = \alpha^N - (N-1)\alpha^{N-2} + \mathcal{O}(\alpha^{N-4}). \quad (2.36)$$

Assumindo que a hipótese indutiva (2.36) seja válida para dimensões $\leq N$, segue da relação de recorrência (2.31) que

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{N+1}(\alpha) &= \alpha\mathcal{V}_N(\alpha) - \mathcal{V}_{N-1}(\alpha) \\ &= \alpha[\alpha^N - (N-1)\alpha^{N-2} + \mathcal{O}(\alpha^{N-4})] - [\alpha^{N-1} - (N-2)\alpha^{N-3} + \mathcal{O}(\alpha^{N-5})] \\ &= \alpha^{N+1} - N\alpha^{N-1} + \mathcal{O}(\alpha^{N-3}), \end{aligned} \quad (2.37)$$

demonstrando que nossa proposição é sempre verdadeira. Agora, observando que $K_{1N} = \mathcal{V}_N(N - \omega^2)$, obtemos

$$K_{1N} = (N - \omega^2)^N - (N-1)(N - \omega^2)^{N-2} + \mathcal{O}((N - \omega^2)^{N-4}). \quad (2.38)$$

Notemos, adicionalmente, que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{K_{1N}}{N^N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\omega^2}{N}\right)^N = e^{-\omega^2}, \quad (2.39)$$

implicando nas formas assintóticas desejadas,

$$K_{1N} \sim N^N e^{-\omega^2} \quad (2.40)$$

$$K_{1,N-1} \sim (N-1)^{N-1} e^{-\omega^2} = K_{2N} \quad (2.41)$$

$$K_{2,N-1} \sim (N-2)^{N-2} e^{-\omega^2}. \quad (2.42)$$

Substituindo (2.40-2.42) em (2.29), conseguimos o comportamento assintótico do integrando do fluxo de energia em \mathfrak{R}_1 ,

$$I_{\text{nn}}(\omega, N) \sim \frac{\omega^2 e^{2\omega^2}}{[N^N - \zeta^2 \omega^2 (N-2)^{N-2}]^2 + 4\zeta^2 \omega^2 (N-1)^{2N-2}} \sim \frac{\omega^2 e^{2\omega^2}}{N^{2N}} \equiv I_{\text{nn}}^{(1)}(\omega, N). \quad (2.43)$$

2.2.2 $I_{\text{nn}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_2

Começaremos mostrando, por indução, os seguintes fatos

$$\mathcal{V}_N(\alpha) = \frac{i^{N-1}(N+1)\alpha}{2} + \mathcal{O}(\alpha^3), \quad \text{se } N \text{ é ímpar}, \quad (2.44)$$

$$\mathcal{V}_N(\alpha) = -\frac{i^N(N^2\alpha^2 + 2N\alpha^2 - 8)}{8} + \mathcal{O}(\alpha^4), \quad \text{se } N \text{ é par}, \quad (2.45)$$

Podemos verificar as equações (2.44-2.45) facilmente para $N = 2, 3, 4, 5$, cujos resultados completos são dados em (2.32-2.35). Assumindo que as mesmas ainda sejam válidas para dimensões $\leq N$ e usando (2.31), temos, para N ímpar,

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_{N+1} &= \alpha\mathcal{V}_N - \mathcal{V}_{N-1} \\
&= \alpha \left[\frac{i^{N-1}(N+1)\alpha}{2} + \mathcal{O}(\alpha^3) \right] + \frac{i^{N-1}[(N-1)^2\alpha^2 + 2(N-1)\alpha^2 - 8]}{8} + \mathcal{O}(\alpha^4) \\
&= \frac{i^{N-1}}{8} (4N\alpha^2 + 4\alpha^2 + N^2\alpha^2 - 2N\alpha^2 + \alpha^2 + 2N\alpha^2 - 2\alpha^2 - 8) + \mathcal{O}(\alpha^4) \\
&= -\frac{i^{N+1}}{8} [(N+1)^2\alpha^2 + 2(N+1)\alpha^2 - 8] + \mathcal{O}(\alpha^4). \tag{2.46}
\end{aligned}$$

Se N for par, então

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}_{N+1} &= \alpha\mathcal{V}_N - \mathcal{V}_{N-1} \\
&= \alpha \left[-\frac{i^N(N^2\alpha^2 + 2N\alpha^2 - 8)}{8} + \mathcal{O}(\alpha^4) \right] - \frac{i^{N-2}N\alpha}{2} + \mathcal{O}(\alpha^3) \\
&= \frac{i^N(N+2)\alpha}{2} + \mathcal{O}(\alpha^3), \tag{2.47}
\end{aligned}$$

provando (2.44-2.45).

Em \mathfrak{R}_2 , temos $\omega^2 \sim N$, o que podemos alcançar escrevendo, por exemplo, $\omega^2 = N - x$ com $x \ll N$, ou seja, $\lim_{N \rightarrow \infty} x/N = 0$. Assim, sabemos que $K_{1N} = \mathcal{V}_N(N - \omega^2) = \mathcal{V}_N(x)$, de onde resultam as expressões assintóticas para $I_{\text{nn}}(x, N)$ nesta região,

$$K_{1N} = \frac{i^{N-1}(N+1)x}{2} + \mathcal{O}(x^3) \sim \frac{i^{N-1}Nx}{2}, \quad \text{se } N \text{ é ímpar,} \tag{2.48}$$

$$K_{1N} = -\frac{i^N(N^2x^2 + 2Nx^2 - 8)}{8} + \mathcal{O}(x^4) \sim -\frac{i^NN^2x^2}{8}, \quad \text{se } N \text{ é par,} \tag{2.49}$$

$$K_{1,N-1} = K_{2,N} \sim \frac{i^{N-2}(N-1)x}{2} \sim \frac{i^{N-2}Nx}{2}, \quad \text{se } N \text{ é ímpar,} \tag{2.50}$$

$$K_{1,N-1} = K_{2,N} \sim -\frac{i^{N-1}(N-1)^2x^2}{8} \sim -\frac{i^{N-1}N^2x^2}{8}, \quad \text{se } N \text{ é par,} \tag{2.51}$$

$$K_{2,N-1} \sim \frac{i^{N-3}(N-2)x}{2} \sim \frac{i^{N-3}Nx}{2}, \quad \text{se } N \text{ é ímpar,} \tag{2.52}$$

$$K_{2,N-1} \sim -\frac{i^{N-2}(N-2)^2x^2}{8} \sim -\frac{i^{N-2}N^2x^2}{8}, \quad \text{se } N \text{ é par.} \tag{2.53}$$

E, por fim, empregando (2.48-2.53) no integrando de (2.29), caso N seja ímpar,

$$\begin{aligned}
I_{\text{nn}}(x, N) &\sim \frac{(N-x)}{\left[\frac{1}{2}i^{N-1}Nx - \frac{1}{2}\zeta^2i^{N-3}Nx(N-x) \right]^2 + \frac{1}{16}\zeta^2i^{2N-2}N^4x^4(N-x)} \\
&\sim \frac{(N-x)}{\frac{1}{16}\zeta^2i^{2N-2}N^4x^4(N-x)} = \frac{16}{\zeta^2x^4N^4} \equiv I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N), \tag{2.54}
\end{aligned}$$

ou, caso N seja par,

$$\begin{aligned}
I_{\text{nn}}(x, N) &\sim \frac{(N-x)}{\left[-\frac{1}{8}i^N N^2 x^2 + \frac{1}{8}\zeta^2 i^{N-2} N^2 x^2 (N-x)\right]^2 + \zeta^2 i^{2N-4} N^2 x^2 (N-x)} \\
&\sim \frac{(N-x)}{\left[-\frac{1}{8}i^N N^2 x^2 + \frac{1}{8}\zeta^2 i^{N-2} N^2 x^2 (N-x)\right]^2} \\
&\sim \frac{(N-x)}{\left[\frac{1}{8}\zeta^2 i^{N-2} N^2 x^2 (N-x)\right]^2} \sim \frac{64}{\zeta^4 x^4 N^5} \equiv I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N). \tag{2.55}
\end{aligned}$$

2.2.3 $I_{\text{nn}}(\omega, N)$ em \mathfrak{R}_3

Na análise em \mathfrak{R}_3 , devemos lembrar que $\omega^2 \gg N$, ou seja, $\lim_{N \rightarrow \infty} N/\omega^2 = 0$. Com esse fato, podemos obter a forma assintótica de $K_{1N} = \mathcal{V}_N(N - \omega^2)$ a partir de (2.36),

$$\begin{aligned}
K_{1N} &= (N - \omega^2)^N - (N-1)(N - \omega^2)^{N-2} + \mathcal{O}\left((N - \omega^2)^{N-4}\right) \\
&\sim (N - \omega^2)^N, \quad (\omega \rightarrow \infty). \tag{2.56}
\end{aligned}$$

Finalmente, encontramos o integrando do fluxo de calor na última região necessária para efetuarmos a comparação entre a cadeia igualmente interagente e a cadeia com interações entre primeiros vizinhos,

$$\begin{aligned}
I_{\text{nn}}(\omega, N) &\sim \frac{\omega^2}{\left[(N - \omega^2)^N - \zeta^2 \omega^2 (N - 2 - \omega^2)^{N-2}\right]^2 + 4\zeta^2 \omega^2 (N - 1 - \omega^2)^{2N-2}} \\
&\sim \frac{\omega^2}{\left[(N - \omega^2)^N - \zeta^2 \omega^2 (N - 2 - \omega^2)^{N-2}\right]^2} \\
&\sim \frac{\omega^2}{(N - \omega^2)^{2N}} \sim \omega^{2-4N} \equiv I_{\text{nn}}^{(3)}(\omega, N). \tag{2.57}
\end{aligned}$$

2.3 Interações locais versus não-locais

Vejamos agora o efeito de possibilitar interações além de primeiros vizinhos.

Recapitulando, na região onde $\omega^2 \ll N$, isto é, em \mathfrak{R}_1 , chegamos aos seguintes resultados

$$I_{\text{lr}}^{(1)}(\omega, N) = \frac{\omega^2}{(1 - \omega^2)^2 N^2}, \quad I_{\text{nn}}^{(1)}(\omega, N) = \frac{\omega^2 e^{2\omega^2}}{N^{2N}},$$

que são as equações (2.23) e (2.43). Podemos então verificar facilmente que

$$I_{\text{lr}}^{(1)}(\omega, N) \gg f_1(N) I_{\text{nn}}^{(1)}(\omega, N), \tag{2.58}$$

para qualquer $f_1(N) \ll N^{2N-2}$. Consequentemente, uma vez que $I_{\text{lr}}(\omega, N) \sim I_{\text{lr}}^{(1)}(\omega, N)$ e $I_{\text{nn}}(\omega, N) \sim I_{\text{nn}}^{(1)}(\omega, N)$ nesta região, concluímos que

$$\int_{\mathfrak{R}_1} I_{\text{lr}}(\omega, N) d\omega \gg f_1(N) \int_{\mathfrak{R}_1} I_{\text{nn}}(\omega, N) d\omega. \tag{2.59}$$

Analogamente, na região onde $\omega^2 \sim N$, obtemos (2.25) e (2.54-2.55),

$$I_{\text{lr}}^{(2)}(x, N) = \frac{x^2}{\zeta^4 N^3}, \quad I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N) = \frac{16}{\zeta^2 x^4 N^4}, \quad \text{se } N \text{ é ímpar,}$$

$$I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N) = \frac{64}{\zeta^4 x^4 N^5}, \quad \text{se } N \text{ é par.}$$

A partir disso, notamos que

$$I_{\text{lr}}^{(2)}(x, N) \gg f_2(N) I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N), \quad \text{se } N \text{ é ímpar,} \quad (2.60)$$

$$I_{\text{lr}}^{(2)}(x, N) \gg f_2'(N) I_{\text{nn}}^{(2)}(x, N), \quad \text{se } N \text{ é par} \quad (2.61)$$

quaisquer que sejam $f_2(N) \ll N$ e $f_2'(N) \ll N^2$. Assim,

$$\int_{\mathfrak{R}_2} I_{\text{lr}}(\omega, N) d\omega \gg f_2(N) \int_{\mathfrak{R}_2} I_{\text{nn}}(\omega, N) d\omega, \quad \text{se } N \text{ é ímpar,} \quad (2.62)$$

$$\int_{\mathfrak{R}_2} I_{\text{lr}}(\omega, N) d\omega \gg f_2'(N) \int_{\mathfrak{R}_2} I_{\text{nn}}(\omega, N) d\omega, \quad \text{se } N \text{ é par.} \quad (2.63)$$

Por fim, repetimos essa mesma análise para a última região, \mathfrak{R}_3 . As equações (2.26) e (2.57) nos mostram o comportamento assintótico dos integrandos dos fluxos para $\omega^2 \gg N$,

$$I_{\text{lr}}^{(3)}(\omega) = \frac{1}{\omega^6}, \quad I_{\text{nn}}^{(3)}(\omega, N) = \omega^{2-4N}.$$

Neste caso, para efetuar a comparação devemos computar explicitamente as integrais

$$\int_{\mathfrak{R}_3} I_{\text{lr}}^{(3)}(\omega) d\omega = \int_{\sqrt{N}}^{\infty} \frac{1}{\omega^6} d\omega = \frac{1}{5N^{5/2}}, \quad (2.64)$$

e

$$\int_{\mathfrak{R}_3} I_{\text{nn}}^{(3)}(\omega, N) d\omega = \int_{\sqrt{N}}^{\infty} \omega^{2-4N} d\omega = \frac{N^{3/2-2N}}{4N-3}. \quad (2.65)$$

Com isso, estabelecemos que

$$\int_{\mathfrak{R}_3} I_{\text{lr}}(\omega, N) d\omega \gg f_3(N) \int_{\mathfrak{R}_3} I_{\text{nn}}(\omega, N) d\omega \quad (2.66)$$

para toda $f_3(N) \ll N^{2N-3}$.

Voltando às equações (2.17) e (2.29), e observando (2.58, 2.62, 2.63, 2.66) concluímos que devemos ter ao menos $\mathcal{F}_{\text{lr}} \gg f_2(N) \mathcal{F}_{\text{nn}}$, já que $f_2(N)$ é a menor das cotas envolvidas, ou seja, $\mathcal{F}_{\text{lr}} \gg N^{1-\epsilon} \mathcal{F}_{\text{nn}}$, para qualquer $\epsilon \in (0, 1]$. Uma vez que é possível escolher ϵ tão próximo de 0 quanto desejarmos, podemos escrever

$$\mathcal{F}_{\text{lr}} \gtrsim N \mathcal{F}_{\text{nn}}. \quad (2.67)$$

O fluxo de calor na cadeia completamente interagente é, portanto, aproximadamente N vezes maior do que o mesmo na cadeia com interações apenas entre primeiros vizinhos.

Podemos interpretar esse grande aumento no fluxo de calor do sistema totalmente interagente com relação ao sistema análogo contendo interações locais percebendo que, ao possibilitar interações entre mais sítios, cresce também o número de canais pelos quais o calor pode se propagar. Portanto, a medida que aumentamos o tamanho do sistema (e com isso, o número de possibilidades de interações para o sistema não-local comparado com o de vizinhos próximos), o calor flui com mais facilidade no caso em que todos os osciladores interagem igualmente.

Embora tenhamos traçado apenas um esboço sobre o que esperar qualitativamente a respeito do efeito de interações de longo alcance no fluxo de calor, devemos enfatizar a dificuldade em se conduzir um estudo puramente analítico nesse contexto. A fim de entender mais detalhadamente o papel de interações não-locais mais realísticas, devemos implementar métodos numéricos na análise, o que será ilustrado na próxima seção.

2.4 Interações de longo alcance em modelos autoconsistentes

Alguns dos resultados dessa seção foram apresentados inicialmente em [37], embora o estudo estivesse centrado no efeito de interações de longo alcance sobre o fenômeno de retificação térmica. Posteriormente, a análise foi estendida e os resultados expostos aqui, em conjunto com os que serão apresentados no próximo capítulo, aceitos recentemente para publicação [38].

Abordaremos modelos harmônicos e anarmônicos com reservatórios autoconsistentes e cadeias anarmônicas ligadas a reservatórios apenas nas extremidades. Na Seção 1.4 deduzimos uma expressão para o fluxo de energia entre dois sítios quaisquer, j e ℓ , contida na equação (1.123). Embora seja bastante complicado utilizar essa fórmula no caso de interações não-locais, em geral podemos escrevê-la como

$$\mathcal{F}_{j,\ell} = \kappa_{j,\ell}(T_j - T_\ell), \quad (2.68)$$

em que $\kappa_{j,\ell}$ é função de $J_{j,\ell}$, das massas dos osciladores, do coeficiente do potencial *on-site* harmônico, M_j , e dos acoplamentos entre sítios e respectivos banhos térmicos. Mais ainda, no caso de um potencial *on-site* anarmônico, $\kappa_{j,\ell}$ também é função das temperaturas em cada sítio [39, 27, 28], o que dificulta mais ainda um cálculo puramente analítico.

É importante ressaltar que expressões para $\kappa_{j,\ell}$ já foram derivadas precisamente para alguns modelos. Por exemplo, para a cadeia harmônica homogênea com reservatórios autoconsistentes e interações fracas entre primeiros vizinhos, ou seja, $J_{j,j+1}$ “pequeno”, prova-se em [40, 14, 15] que

$$\kappa_{j,j+1} \simeq \frac{J_{j,j+1}^2}{2\zeta M}. \quad (2.69)$$

Para o modelo análogo ao mencionado, porém com um potencial *on-site* anarmônico do tipo λq^4 , também é mostrado em [39] que $\kappa_{j,j+1}$ é proporcional a $J_{j,j+1}^2$. Finalmente,

mesmo na cadeia anarmônica autoconsistente com interações além de primeiros vizinhos, a relação $\kappa_{j,\ell} \propto J_{j,\ell}^2$ ainda é válida, como pode ser visto em [41].

Brevemente, os sistemas estudados admitem o seguinte conjunto de equações para o fluxo de calor

$$\mathcal{F} = \kappa_{1,2}(T_1 - T_2) + \kappa_{1,3}(T_1 - T_3) + \cdots + \kappa_{1,N}(T_1 - T_N), \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} & \kappa_{1,j}(T_1 - T_j) + \kappa_{2,j}(T_2 - T_j) + \cdots + \kappa_{j-1,j}(T_{j-1} - T_j) = \\ & = \kappa_{j,j+1}(T_j - T_{j+1}) + \cdots + \kappa_{j,N}(T_j - T_N) \quad j = 2, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Podemos interpretar (2.70) como indicando que todo o calor que entra no sistema é proveniente do primeiro reservatório fluindo para o primeiro sítio que, por sua vez, emana essa energia para os demais sítios da cadeia. Já (2.71), que é válida no interior da cadeia, nos diz que todo calor vindo dos sítios anteriores para o sítio j é igual à toda energia que deixa j e flui para os sítios posteriores.

Para uma visualização melhor de (2.70-2.71), as reescrevemos como

$$\begin{array}{cccccccc} -\mathcal{F} & -\kappa_{1,2}T_2 & -\kappa_{1,3}T_3 & \dots & -\kappa_{1,N-2}T_{N-2} & -\kappa_{1,N-1}T_{N-1} & = & -\alpha_1T_1 + \kappa_{1,N}T_N, \\ 0 & +\alpha_2T_2 & -\kappa_{2,3}T_3 & \dots & -\kappa_{2,N-2}T_{N-2} & -\kappa_{2,N-1}T_{N-1} & = & \kappa_{2,1}T_1 + \kappa_{2,N}T_N, \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots & = & \vdots \\ 0 & -\kappa_{j,2}T_2 & \dots & +\alpha_jT_j & \dots & -\kappa_{j,N-1}T_{N-1} & = & \kappa_{j,1}T_1 + \kappa_{j,N}T_N, \\ \vdots & \vdots & & & & \vdots & = & \vdots \\ 0 & -\kappa_{N-1,2}T_2 & -\kappa_{N-1,3}T_3 & \dots & -\kappa_{N-1,N-2}T_{N-2} & +\alpha_{N-1}T_{N-1} & = & \kappa_{N-1,1}T_1 + \kappa_{N-1,N}T_N, \end{array} \quad (2.72)$$

em que $\alpha_1 = \kappa_{1,2} + \cdots + \kappa_{1,N}$, $\alpha_j = \kappa_{j,1} + \cdots + \kappa_{j,N}$. Ressaltamos ainda que $\kappa_{jj} = 0$ e $\kappa_{j,\ell} = \kappa_{\ell,j}$.

No caso mais simples, onde a condutividade térmica independe da temperatura, dadas T_1 e T_N , (2.72) constitui um sistema linear de $N-1$ equações e $N-1$ variáveis, $\{\mathcal{F}, T_2, \dots, T_{N-1}\}$. Isso também é verdade, em uma primeira aproximação, quando consideramos um cristal anarmônico submetido à uma diferença de temperatura suficientemente pequena, sendo que sob estas circunstâncias, $\kappa_{j,\ell}$ pode ser expressa como uma função da temperatura média no sistema, ao invés de T_j e T_ℓ . No caso mais complexo, a condutividade térmica depende das temperaturas internas ou da distância $|j-\ell|$, o que leva a um sistema não-linear.

Analisando dois casos extremos, o de um sistema homogêneo com interações entre vizinhos próximos, em que $\kappa_{j,\ell} = \kappa(\delta_{j,\ell-1} + \delta_{j,\ell+1})$, e o de um sistema com todos os sítios igualmente acoplados, isto é, com $\kappa_{j,\ell} = \kappa \forall j \neq \ell$, é possível estabelecer um “limite inferior” e um “limite superior” para o fluxo de calor resultante desses tipos de interações. Como já mencionado no estudo do sistema completamente interagente para o caso de uma cadeia com reservatórios apenas nas extremidades, essa escolha certamente é não-física, e

com ela esperamos apenas ter uma idéia do comportamento de sistemas com interações não-locais.

A solução de (2.72) para os casos mencionados acima é elaborada em [37] sem grandes dificuldades, conduzindo aos seguintes resultados:

$$\mathcal{F} = \frac{\kappa}{N-1}(T_1 - T_N) \quad (2.73)$$

para o caso de interações entre primeiros vizinhos e

$$\mathcal{F} = \frac{N\kappa}{2}(T_1 - T_N) \quad (2.74)$$

para o sistema totalmente interagente. Estes resultados são exatamente como esperado, isto é, sabemos da validade da lei de Fourier em cadeias harmônicas ou anarmônicas autoconsistentes com interações entre vizinhos próximos, expressa em (2.73), bem como o aumento da corrente de energia com o número de sítios para o sistema igualmente interagente, delineado na Seção 2.3 e como pode ser visto especificamente em (2.67).

A partir destes dois casos descritos, fica claro o que esperar acerca do efeito de interações não-locais sobre o fluxo de calor: iniciando com cadeias apresentando interações locais onde a lei de Fourier é válida, podemos aumentar drasticamente a condutividade térmica, levando até a um regime de transporte anômalo, a partir do incremento no alcance das interações entre partículas. Resumidamente, ao aumentar o alcance das interações, permitimos novos canais de transporte, favorecendo então o fluxo de calor. Dessa forma, se aumentarmos também o tamanho do sistema e, conseqüentemente, o número de sítios interagentes, devemos observar uma competição entre a tendência usual da corrente de energia em decair com N e o comportamento oposto, a emergência de mais canais de transporte que fortalecem o fluxo através da cadeia.

Antes de prosseguirmos para o estudo de interesse, em que $\kappa_{j,\ell}$ é função de $|j - \ell|$, é pertinente fazer alguns comentários. Primeiramente, os resultados que serão apresentados a seguir foram obtidos através de rotinas elaboradas em Fortran, devido à já mencionada dificuldade em conduzir cálculos analíticos de (2.72). As rotinas foram desenvolvidas por Ricardo R. Ávila na tese [37], onde um exemplo pode ser visto no apêndice da mesma, bem como alguns resultados incluídos aqui. Além disso, o objetivo desta análise é unicamente entender os efeitos responsáveis pelas interações de longo alcance e, portanto, não faremos nenhuma consideração a respeito do comportamento do fluxo de calor com parâmetros como m_j , ζ_j , M_j etc. (apenas sistemas homogêneos são estudados). Assume-se também que $\kappa_{j,\ell}$ é dada por uma constante (por simplicidade, escolhida igual a 1) vezes alguma função de $|j - \ell|$. Por fim, em todos os casos a cadeia é submetida à uma pequena diferença de temperatura, a fim de que $\kappa_{j,\ell}$ não varie com as temperaturas locais.

Inicialmente, considera-se interações de curto alcance, por exemplo algum decaimento exponencial, $\kappa_{j,\ell} \sim 1/2^{|j-\ell|}$, $\kappa_{j,\ell} \sim 1/10^{|j-\ell|}$. A Figura 1(a) exhibe fluxo de energia

em função do número de sítios nesse caso, onde observamos o mesmo comportamento característico do sistema com interação entre primeiros vizinhos, ou seja, $\mathcal{F} \sim 1/N$.

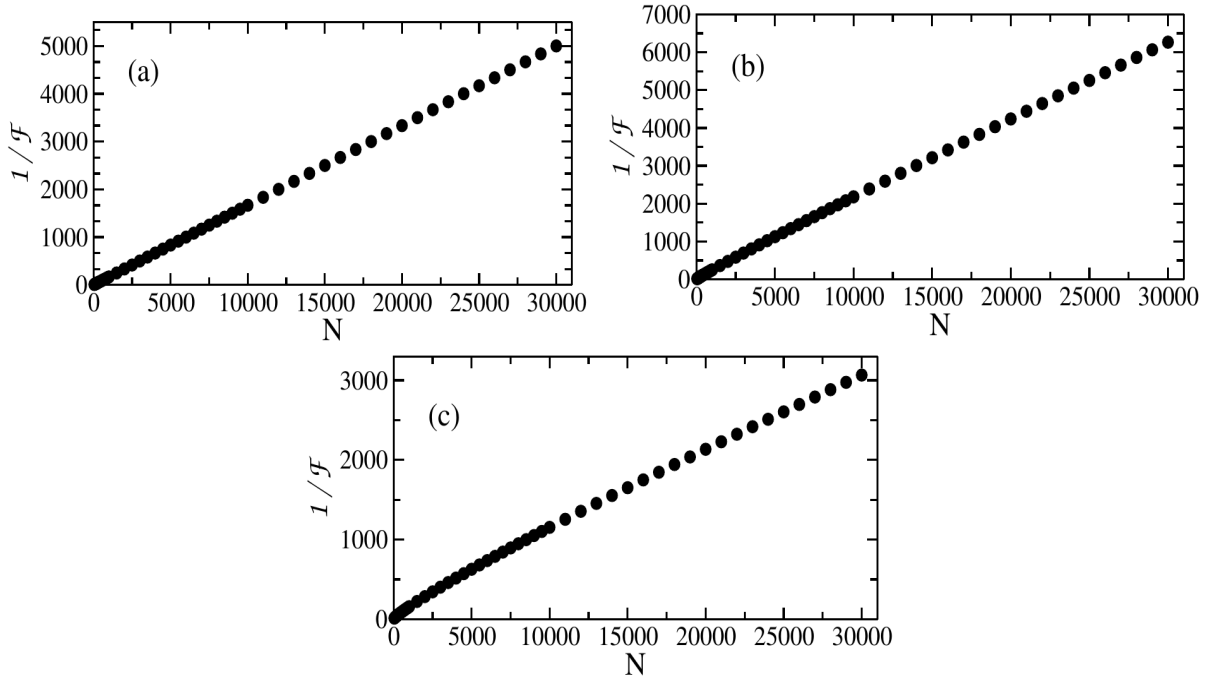


Figura 1 – Inverso do fluxo de calor, $1/\mathcal{F}$, em função do número de sítios, N , para $T_1 = 2$, e $T_N = 1$: (a) decaimento exponencial, $\kappa_{j,\ell} = 1/2^{|j-\ell|}$; (b) decaimento polinomial, $\kappa_{j,\ell} = 1/|j-\ell|^\gamma$, com $\gamma = 3.2$, e (c) com $\gamma = 3.0$.

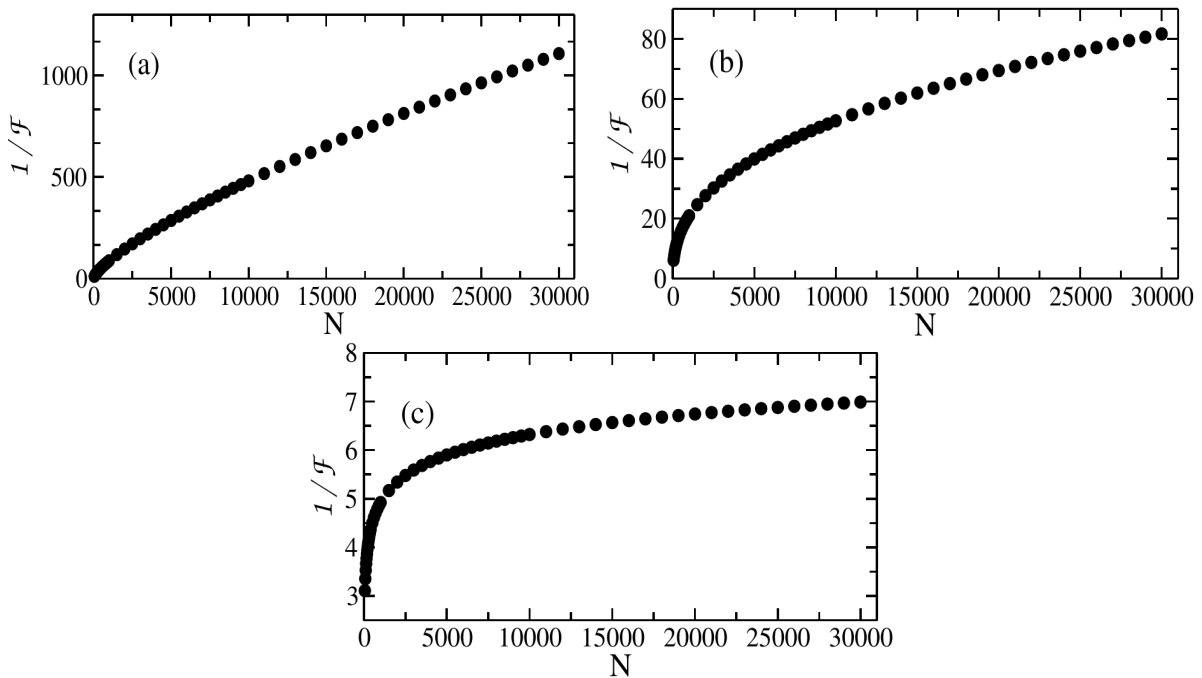


Figura 2 – Inverso do fluxo de calor, $1/\mathcal{F}$, em função do número de sítios, N , com $T_1 = 2$, e $T_N = 1$ para um decaimento polinomial, $\kappa_{j,\ell} = 1/|j-\ell|^\gamma$: (a) $\gamma = 2.8$; (b) $\gamma = 2.4$; (c) $\gamma = 2.0$.

Para os casos de interações de longo alcance, a condutividade térmica deve apresentar um decaimento polinomial, $\kappa_{j,\ell} \sim 1/|j - \ell|^\gamma$. As Figuras 1(b) e 1(c) ilustram o fluxo de calor quando $\gamma > 3$, onde pode ser visto que a lei de Fourier ainda é válida. A mudança desse cenário acontece ao escolhermos $\gamma < 3$, como está claro nas Figuras 2(a), 2(b) e 2(c), em que observamos a perda da lei de Fourier para cadeias pequenas. Isto é, o surgimento de novos canais de transporte de calor com o aumento de N começa a contribuir de maneira significativa no regime de $\gamma < 3$, levando a alteração no comportamento do fluxo de calor com o tamanho do sistema.

Os efeitos da competição descrita entre “decaimento usual” e “emergência de novos canais de transporte”, ambos fenômenos que ocorrem com o crescimento da cadeia, ficam evidentes para γ nas proximidades de 1.65. Para $\gamma > 1.65$, o fluxo de calor sempre decresce com N , e possivelmente recupera o comportamento normal (tipo Fourier) para cadeias muito grandes, ver Figura 3(a). Se $\gamma = 1.65$, \mathcal{F} primeiramente decresce com N e depois torna-se essencialmente constante, o que caracteriza uma condutividade térmica divergente (transporte balístico), Figura 3(b). Por fim, na Figura 3(c) reconhecemos um novo vencedor na competição em questão: para γ menor, porém próximo de 1.65, o fluxo que decai com o tamanho do sistema no início, começa a crescer conforme N também cresce. Quando $\gamma < 1.6$, a interação entre sítios distantes torna-se muito importante, de modo que o comportamento anterior desaparece dando lugar a um crescimento monótono do fluxo de calor com N .

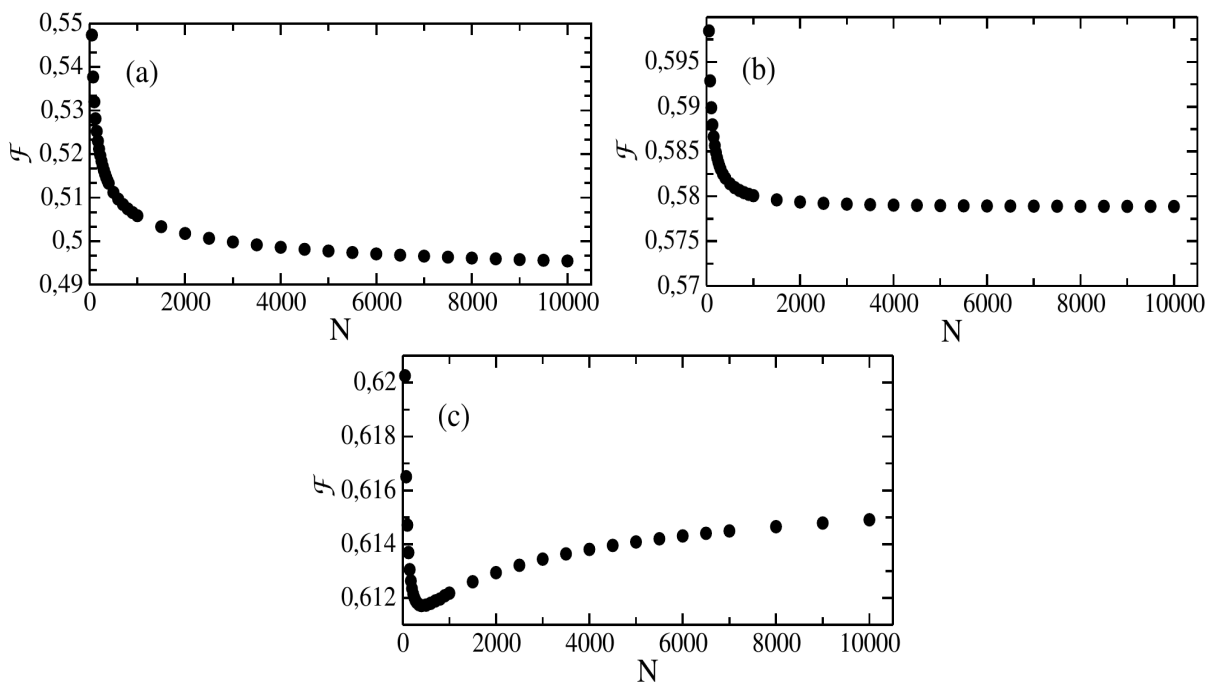


Figura 3 – Fluxo de calor, \mathcal{F} , em função do número de sítios, N , com $T_1 = 2$, e $T_N = 1$ para um decaimento polinomial, $\kappa_{j,\ell} = 1/|j - \ell|^\gamma$: (a) $\gamma = 1.7$; (b) $\gamma = 1.65$; (c) $\gamma = 1.63$.

3 Efeito de interações e massas *graded*

Investigaremos, neste capítulo, o efeito no fluxo de calor devido à existência de estruturas *graded* no sistema. A análise será restrita a modelos com interações apenas entre primeiros vizinhos.

Em uma primeira etapa, exploraremos o formalismo desenvolvido para modelos autoconsistentes, que possibilita realizar o estudo de cadeias não-homogêneas diretamente, embora os cálculos possam se tornar bastante complicados.

Posteriormente, efetuaremos uma análise em que, além da distribuição de massas, também a interação será do tipo *graded*. Esse estudo será feito para cadeias harmônicas acopladas a reservatórios térmicos apenas nas extremidades, bem como cadeias harmônicas autoconsistentes.

3.1 Condutividade térmica em modelos autoconsistentes com interações entre primeiros vizinhos

Nesta seção, utilizaremos os resultados desenvolvidos na Seção 1.4 para o fluxo de energia em cadeias de osciladores com reservatórios autoconsistentes. No caso de interações entre primeiros vizinhos, $J_{j,\ell} = J_{j,j+1}$, de modo que a equação (1.123) fica escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{j,j+1} &= \frac{J_{j,j+1}^2 (\zeta_j + \zeta_{j+1}) m_j^{-1} m_{j+1}^{-1} (T_{j+1} - T_j)}{(m_j^{-1} M_j - m_{j+1}^{-1} M_{j+1})^2 + (\zeta_j + \zeta_{j+1}) (\zeta_j m_{j+1}^{-1} M_{j+1} + \zeta_{j+1} m_j^{-1} M_j)} \\ &\equiv \kappa_{j,j+1} (T_{j+1} - T_j). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Adicionalmente, da equação (1.13), que é resultado da condição de autoconsistência, e também de (1.122), obtemos

$$\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}_{1,2} = \mathcal{F}_{2,3} = \cdots = \mathcal{F}_{N-1,N}. \quad (3.2)$$

Com isso, a partir de (3.1) e (3.2), podemos escrever o seguinte conjunto de equações

$$\kappa_{1,2}^{-1} \mathcal{F} = T_1 - T_2 \quad (3.3)$$

$$\kappa_{2,3}^{-1} \mathcal{F} = T_2 - T_3 \quad (3.4)$$

$$\vdots \quad (3.5)$$

$$\kappa_{N-1,N}^{-1} \mathcal{F} = T_{N-1} - T_N. \quad (3.6)$$

Somando as igualdades acima, concluímos que

$$\mathcal{F} = \left(\sum_{j=1}^{N-1} \kappa_{j,j+1}^{-1} \right)^{-1} (T_1 - T_N). \quad (3.7)$$

Comparando este resultado com a lei de Fourier (2), que sabemos ser válida para os modelos em questão, chegamos a uma expressão para a condutividade térmica dada por

$$\kappa = (N - 1) \left(\sum_{j=1}^{N-1} \kappa_{j,j+1}^{-1} \right)^{-1}. \quad (3.8)$$

Explicitamente, devemos avaliar

$$\frac{\kappa}{N - 1} = \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{m_j m_{j+1} \left(\frac{M_j}{m_j} - \frac{M_{j+1}}{m_{j+1}} \right)^2 + (\zeta_j + \zeta_{j+1}) \left(\zeta_{j+1} \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_{j+1}}{m_{j+1}} \right)}{(J_{j,j+1})^2 (\zeta_j + \zeta_{j+1})} \right] \right\}^{-1}. \quad (3.9)$$

3.1.1 Cadeia homogênea

Como primeiro teste, a fim de verificarmos a confiabilidade de (3.9), calcularemos a condutividade térmica de uma cadeia homogênea. Sendo assim, coloquemos $m_j = m$, $M_j = M$, $J_{j,j+1} = -J$ e $\zeta_j = \zeta$ para todo j . Portanto,

$$\frac{\kappa}{N - 1} = \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{m^2 (2\zeta^2) \left(\frac{2M}{m} \right)}{(-J)^2 2\zeta} \right] \right\}^{-1} = \frac{J^2}{2\zeta m M (N - 1)}, \quad (3.10)$$

que expressa o resultado da lei de Fourier com condutividade

$$\kappa = \frac{J^2}{2\zeta m M}, \quad (3.11)$$

bem conhecido para a cadeia homogênea autoconsistente [11, 14, 15, 40].

3.1.2 Distribuição de massa linear

Passemos agora ao estudo de maior interesse, com distribuições de massa *graded*. Primeiro, analisemos o caso em que a massa dos osciladores crescem linearmente ao longo da cadeia, isto é, $m_j = jm$. Por simplicidade, consideremos $M_j = 2J$, $J_{j,j+1} = -J$ e $\zeta_j = \zeta$, visto que nosso propósito maior é entender os efeitos devidos a outras distribuições de massa, além da homogênea. Assim, (3.9) fica escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{N - 1} &= \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{m^2 j(j+1) \frac{4J^2}{j^2(j+1)^2 m^2} + \frac{2J}{m} (\zeta_j + \zeta_{j+1}) \left(\frac{\zeta_{j+1}}{j} + \frac{\zeta_j}{j+1} \right)}{(-J)^2 (\zeta_j + \zeta_{j+1})} \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{m^2 j(j+1) \frac{4J^2}{j^2(j+1)^2 m^2} + \frac{4J}{m} \zeta^2 \left(\frac{1}{j} + \frac{1}{j+1} \right)}{J^2 2\zeta} \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{2}{\zeta} \frac{1}{j(j+1)} + \frac{2m\zeta}{J} (2j+1) \right] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

As somas necessárias na equação acima são facilmente calculadas,

$$\sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{j(j+1)} = 1 - \frac{1}{N}, \quad \sum_{j=1}^{N-1} j = \frac{1}{2} N(N-1). \quad (3.13)$$

Logo, a condutividade térmica é dada por

$$\frac{\kappa}{N-1} = \frac{N\zeta J}{2[J + N(N+1)m\zeta^2]}. \quad (3.14)$$

Notemos ainda que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} N\kappa = \frac{J}{2m\zeta}, \quad (3.15)$$

o que leva a um fluxo de calor com comportamento assintótico (no limite de cadeias muito grandes) do tipo

$$\mathcal{F} \sim \frac{J}{2\zeta m} \frac{(T_1 - T_N)}{N^2}. \quad (3.16)$$

Cálculos similares para distribuições do tipo $m_j = j^\alpha m$ foram realizados para vários $\alpha \geq 1$, cujos resultados indicam sempre um fluxo de calor da forma

$$\mathcal{F} \sim \frac{1}{N^{\alpha+1}}. \quad (3.17)$$

O que percebemos então é uma condutividade térmica decaindo com o tamanho do sistema, ou seja, a presença de uma distribuição de massas crescente inibe o transporte de energia na cadeia.

Gostariamos agora de retomar alguns aspectos mencionados anteriormente. Sabemos que a cadeia homogênea autoconsistente com interações entre primeiros vizinhos obedece a lei de Fourier. Entretanto, ao “desligar” os reservatórios internos, o transporte de calor torna-se balístico, que tem como consequência uma condutividade térmica divergente com N , ou seja, um fluxo de calor proporcional à diferença de temperatura (que é o resultado da Ref. [7]). Com isso em mente, seria interessante estudar o efeito de distribuições *graded* em cadeias com reservatórios apenas nas extremidades. Porém, uma hipótese necessária para o desenvolvimento do formalismo integral consiste em considerar $\zeta_j \neq 0 \forall j$ e, mesmo a análise com ζ_j arbitrariamente pequeno parece problemática, uma vez que a fórmula para o fluxo de calor segue uma abordagem perturbativa com interações entre partículas de pequena intensidade, isto é, J pequeno. Apesar disso, identificamos que os termos envolvidos na análise perturbativa envolvem potências de J/γ (ver (1.99-1.100), por exemplo), onde lembramos que $\gamma_j = 2\zeta_j m_j T_j$. Portanto, não existem restrições técnicas em estudar sistemas onde o produto $\zeta_j m_j$ é constante, ou seja, ζ_j decresce enquanto m_j aumenta. Embora a análise a partir dessas considerações não nos dê o resultado exato, esperado para uma cadeia acoplada apenas nas extremidades, descreveremos assim o comportamento de uma cadeia onde a maioria dos reservatórios internos está fracamente acoplada aos respectivos sítios.

Empregaremos a abordagem mencionada para uma cadeia com distribuição de massas linear e acoplamentos entre sítios e reservatórios tais que $\zeta_1 = \zeta_N = \zeta$ e $\zeta_j = \zeta/j$

para $j \in \{2, \dots, N-1\}$. Assim, escrevemos a equação (3.9) como

$$\frac{\kappa}{N-1} = \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{m^2 j(j+1)}{(-J)^2} \frac{4J^2}{j^2(j+1)^2 m^2} + \frac{2J}{m} (\zeta_j + \zeta_{j+1}) \left(\frac{\zeta_{j+1}}{j} + \frac{\zeta_j}{j+1} \right) \right] \right\}^{-1} \equiv \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} S_j \right\}^{-1} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{N-1} &= \left\{ \sum_{j=2}^{N-2} S_j + \frac{2m^2}{J^2} \frac{J^2}{m^2} + \frac{2J}{m} (\zeta + \frac{\zeta}{2}) \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{\zeta}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{N(N-1)m^2}{J^2} \frac{4J^2}{N^2(N-1)^2 m^2} + \frac{2J}{m} (\zeta + \frac{\zeta}{N-1}) \left[\frac{\zeta}{N-1} + \frac{\zeta}{N(N-1)} \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \sum_{j=2}^{N-2} S_j + \frac{4m^2}{3\zeta J^2} \left(\frac{J^2}{m^2} + \frac{3J\zeta^2}{m} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(N-1)^2 m^2}{J^2 \zeta} \left[\frac{4J^2}{N^2(N-1)^2 m^2} + \frac{2J(N+1)\zeta^2}{m(N-1)^2} \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \sum_{j=2}^{N-2} S_j + \frac{4}{3\zeta} + \frac{4m\zeta}{J} + \frac{4}{N^2\zeta} + \frac{2m\zeta(N+1)}{J} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Analisando o somatório separadamente, temos

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{N-2} S_j &= \sum_{j=2}^{N-2} \frac{m^2 j(j+1)}{J^2} \frac{1}{\left(\frac{\zeta}{j} + \frac{\zeta}{j+1} \right)} \left[\frac{4J^2}{j^2(j+1)^2 m^2} + \frac{2J}{m} \left(\frac{\zeta}{j} + \frac{\zeta}{j+1} \right) \frac{2\zeta}{j(j+1)} \right] \\ &= \sum_{j=2}^{N-2} \frac{m^2 j^2(j+1)^2}{J^2 \zeta (2j+1)} \left[\frac{4J^2}{j^2(j+1)^2 m^2} + \frac{4J\zeta^2(2j+1)}{mj^2(j+1)^2} \right] \\ &= \sum_{j=2}^{N-2} \left[\frac{4}{(2j+1)\zeta} + \frac{4\zeta m}{J} \right] = \frac{4\zeta m}{J} (N-3) + \frac{4}{\zeta} \sum_{j=2}^{N-2} \frac{1}{2j+1}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{N-1} &= \left\{ \frac{4}{\zeta} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{N^2} \right) + \frac{2m\zeta(N+3)}{J} + \frac{4\zeta m}{J} (N-3) + \frac{4}{\zeta} \sum_{j=2}^{N-2} \frac{1}{2j+1} \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \frac{6m\zeta(N-1)}{J} + \frac{4}{\zeta} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{N^2} \right) + \frac{4}{\zeta} \sum_{j=2}^{N-2} \frac{1}{2j+1} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

No limite $N \rightarrow \infty$, o somatório tem o mesmo comportamento assintótico da série harmônica, isto é, diverge logicamente, de modo que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=2}^{N-2} \frac{1}{2j+1} = 0. \quad (3.22)$$

Com isso, obtemos uma condutividade térmica finita e um fluxo de calor em acordo com a lei de Fourier,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \kappa = \frac{J}{6m\zeta}, \quad \mathcal{F} \sim \frac{1}{N}. \quad (3.23)$$

Este resultado indica que a inclusão de estruturas *graded* pode até mesmo alterar o regime de transporte de energia. Isto é, a análise feita sugere que a lei de Fourier pode ser válida mesmo em sistemas harmônicos com reservatórios térmicos apenas nas extremidades, uma vez que a cadeia contenha uma distribuição de massas crescente.

3.1.3 Distribuição de massa exponencial

Continuando nosso estudo sobre cadeias com distribuições de massas variadas, examinemos agora o caso bastante assimétrico em que $m_j = m^j$. Novamente, consideremos $M_j = 2J$, $J_{j,j+1} = -J$ e $\zeta_j = \zeta$ por simplicidade. A condutividade térmica fica dada por

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{N-1} &= \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \frac{m^{2j+1}}{2J^2\zeta} \left[4J^2 \left(\frac{m^{j+1} - m^j}{m^{2j+1}} \right)^2 + 4J\zeta^2 \left(\frac{m^{j+1} + m^j}{m^{2j+1}} \right) \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{2}{\zeta m} (m-1)^2 + \frac{2\zeta m^j}{J} (m+1) \right] \right\}^{-1} \\ &= \left\{ \frac{2}{\zeta m} (m-1)^2 (N-1) + \frac{2\zeta}{J} (m+1) \left(\frac{m^N - m}{m-1} \right) \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Se $0 < m < 1$, substituímos $m = 1/m'$, com $m' > 1$ em (3.24), levando a

$$\frac{\kappa}{N-1} = \left\{ \frac{2}{\zeta m'} (1-m')^2 (N-1) + \frac{2\zeta}{J} \left(\frac{m'+1}{1-m'} \right) \left(\frac{1}{m'^N} - \frac{1}{m'} \right) \right\}^{-1}, \quad (3.25)$$

de modo que obtemos uma condutividade térmica normal,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \kappa = \frac{m'\zeta}{2(m'-1)^2}, \quad \mathcal{F} \sim \frac{1}{N}. \quad (3.26)$$

No entanto, se $m > 1$, temos que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} m^N \frac{\kappa}{N-1} = \frac{J(m-1)}{2\zeta(m+1)}, \quad \mathcal{F} \sim \frac{1}{m^N}. \quad (3.27)$$

Este resultado corrobora o que havíamos afirmado: a presença de osciladores com massas *graded* leva a um efeito isolante, ou seja, tais estruturas dificultam a passagem de energia na cadeia. Outro exemplo que suporta o nosso argumento é descrito na Ref. [42], onde considera-se uma distribuição de massas alternada que leva a uma ampliação do efeito isolante.

3.2 Massas e interações crescendo linearmente

Uma pergunta que surge naturalmente a partir da consideração de estruturas não-homogêneas é: qual o efeito no fluxo de energia devido à interações entre partículas *graded*? Embora não saibamos responder essa pergunta de maneira geral, podemos analisar

um caso particular que nos dará uma idéia do papel que interações crescendo linearmente desempenham.

Nosso próximo passo nessa direção será estudar a cadeia harmônica com reservatórios acoplados apenas nas extremidades usando a abordagem de Casher e Lebowitz, desenvolvida na Seção 1.3. Conseguiremos, assim, responder a pergunta anterior no caso em que ambos, \mathcal{J} e \mathfrak{M} , crescem linearmente com N . Relembramos que, neste contexto, $\mathfrak{M}_{j\ell} = m_j \delta_{j\ell}$ e $\mathcal{J} = M + J$. Portanto,

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}^{(g)} &= \begin{pmatrix} m & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 2m & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & Nm \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \sqrt{N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & m & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \sqrt{N} \end{pmatrix} \\ &\equiv \mathcal{G}\mathfrak{M}\mathcal{G} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Naturalmente, a notação (g) se refere ao sistema *graded*, enquanto a ausência da mesma se refere ao sistema homogêneo. Por simplicidade, consideraremos um sistema homogêneo com $\mathcal{J}_{j\ell} = 2\delta_{j\ell} - \delta_{j-1,\ell} - \delta_{j+1,\ell}$, que equivale a escolher $M_j = 2$ e $J_{j,j+1} = -1$ em (1.16). Assim, temos analogamente que

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^{(g)} &= \mathcal{G}\mathcal{J}\mathcal{G} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \sqrt{N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \cdots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \sqrt{N} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2 & -\sqrt{2} & 0 & \cdots & 0 \\ -\sqrt{2} & 4 & -\sqrt{6} & \ddots & \vdots \\ 0 & -\sqrt{6} & 6 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -\sqrt{N(N-1)} \\ 0 & \cdots & 0 & -\sqrt{N(N-1)} & 2N \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Usaremos a expressão para o fluxo de calor deduzida em (1.78) com $\zeta_1 = \zeta_N \equiv \zeta$,

$$\mathcal{F} = \frac{\Delta T \zeta^2 m_1 m_N}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 |C_{1N}^{(g)}(\omega)|^2 d\omega}{(K_{1N}^{(g)} - \zeta^2 \omega^2 m_1 m_N K_{2,N-1}^{(g)})^2 + \zeta^2 \omega^2 (m_N K_{1,N-1}^{(g)} + m_1 K_{2N}^{(g)})^2}, \quad (3.30)$$

em que $K_{j\ell} = \det \mathcal{B}$, com $\mathcal{B} = \mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M}$ de tamanho $(\ell - j + 1) \times (\ell - j + 1)$ e $C_{1N} = (-1)^{N+1} \det Z(1|N)$, com $Z = \mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M} - i\omega\zeta \mathfrak{M}$ conforme definido na Seção 1.3.

Podemos facilmente relacionar as quantidades envolvidas em (3.30) com as mesmas para o sistema homogêneo percebendo que $\mathcal{B}^{(g)} = \mathcal{J}^{(g)} - \omega^2 \mathfrak{M}^{(g)} = \mathcal{G}(\mathcal{J} - \omega^2 \mathfrak{M})\mathcal{G} = \mathcal{G}\mathcal{B}\mathcal{G}$. Assim, temos

$$K_{1N}^{(g)} = \det \mathcal{B}^{(g)} = \det (\mathcal{G}\mathcal{B}\mathcal{G}) = (\det \mathcal{G})^2 K_{1N} = N! K_{1N} \quad (3.31)$$

$$K_{1,N-1}^{(g)} = (N-1)! K_{1,N-1} \quad (3.32)$$

$$K_{2N}^{(g)} = N! K_{2N} \quad (3.33)$$

$$K_{2,N-1}^{(g)} = (N-1)! K_{2,N-1}. \quad (3.34)$$

Notemos ainda que

$$\begin{aligned} C_{1N}^{(g)} &= (-1)^{1+N} \det \left[(\mathcal{J}^{(g)} - \omega^2 \mathfrak{M}^{(g)} - i\omega\zeta \mathfrak{M}^{(g)}) (1|N) \right] \\ &= (-1)^{1+N} \begin{vmatrix} -\sqrt{2} & 4 - 2m\omega^2 & -\sqrt{6} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & 6 - 3m\omega^2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & -\sqrt{12} & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -\sqrt{N(N-1)} \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \ddots & 2N - Nm\omega^2 \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & -\sqrt{N(N-1)} \end{vmatrix} \\ &= (-1)^{1+N} (-1)^{N-1} \sqrt{N!(N-1)!} \implies |C_{1N}|^2 = N!(N-1)! \end{aligned} \quad (3.35)$$

Substituindo estes resultados em (3.30), obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \frac{\Delta T \zeta^2 m^2 N}{\pi (N!)^2} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 N!(N-1)! d\omega}{(K_{1N} - \zeta^2 \omega^2 m^2 K_{2,N-1})^2 + \zeta^2 \omega^2 m^2 (K_{1,N-1} + K_{2N})^2} \\ &= \frac{\Delta T \zeta^2 m^2}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{\omega^2 d\omega}{(K_{1N} - \zeta^2 \omega^2 m^2 K_{2,N-1})^2 + \zeta^2 \omega^2 m^2 (K_{1,N-1} + K_{2N})^2}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

que é exatamente a expressão para o fluxo de calor na cadeia homogênea com interações entre primeiros vizinhos (comparar com (2.29), por exemplo, colocando $m = 1$). Concluimos, com isso, que a corrente de energia é constante, isto é, a lei de Fourier não é válida no modelo com massas e interações crescendo linearmente.

Além disso, embora não tenhamos calculado o fluxo de calor exato para o cristal harmônico com massas *graded* e reservatórios apenas nas extremidades, a análise que antecedeu a equação (3.23) sugere que o mesmo decai com o tamanho da cadeia. Portanto, com base nestes dois fatos, podemos inferir que na ausência de uma distribuição de massas crescente, interações entre partículas *graded* proporcionam um fluxo de energia aumentando com alguma potência de N , ou seja, facilitando fortemente a corrente de calor através da cadeia.

Um próximo passo neste estudo consiste em repetir a situação anterior para cadeias com reservatórios autoconsistentes. Entretanto, neste caso devemos tomar um cuidado especial: as expressões para o fluxo de calor provenientes da análise perturbativa foram derivadas com a hipótese de fracas interações entre partículas. Certamente, a situação em que J aumenta linearmente com N não se encaixa no formalismo desenvolvido. Para superar essa dificuldade, basta nos voltarmos para as equações da dinâmica estocástica que o sistema obedece, (1.3-1.4). Por simplicidade, consideremos somente o caso harmônico, regido pelas seguintes equações diferenciais

$$\dot{q}_j = \frac{p_j}{m_j}, \quad (3.37)$$

$$\dot{p}_j = -\mathcal{J}_{j\ell}q_\ell - \zeta_j p_j + \sqrt{2m_j\zeta_j T_j}\eta_j. \quad (3.38)$$

Este problema, com uma distribuição de massas m_j arbitrária, pode ser mapeado em outro com massas unitárias a partir das seguintes mudanças de variáveis

$$Q_j = \sqrt{m_j}q_j, \quad P_j = \frac{p_j}{\sqrt{m_j}}. \quad (3.39)$$

Em termos das novas variáveis (3.39), a dinâmica (3.37-3.38) se escreve como

$$\dot{Q}_j = P_j, \quad (3.40)$$

$$\dot{P}_j = -\frac{1}{\sqrt{m_j}}\mathcal{J}_{j\ell}\frac{1}{\sqrt{m_\ell}}Q_\ell - \zeta_j P_j + \sqrt{2\zeta_j T_j}\eta_j, \quad (3.41)$$

que redefinem o problema com $m_j = 1 \forall j$ e nova interação $\tilde{\mathcal{J}} = \mathfrak{M}^{-1/2}\mathcal{J}\mathfrak{M}^{-1/2}$. Em particular, as equações para o fluxo de calor (1.10) ficam dadas por

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{j,j+1} &= \frac{\mathcal{J}_{j,j+1}}{2} \left\langle q_j \frac{p_{j+1}}{m_{j+1}} - q_{j+1} \frac{p_j}{m_j} \right\rangle \\ &= \frac{\tilde{\mathcal{J}}_{j,j+1}}{2} \left\langle \sqrt{m_j}q_j \frac{p_{j+1}}{\sqrt{m_{j+1}}} - \sqrt{m_{j+1}}q_{j+1} \frac{p_j}{\sqrt{m_j}} \right\rangle \\ &= \frac{\tilde{\mathcal{J}}_{j,j+1}}{2} \langle Q_j P_{j+1} - Q_{j+1} P_j \rangle \end{aligned} \quad (3.42)$$

e a temperatura determinada a partir de

$$T_j = \frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j} = \langle P_j^2 \rangle. \quad (3.43)$$

Com base na discussão realizada nas seções anteriores, onde concluímos que distribuições de massa *graded* potencializam o efeito isolante no cristal, podemos inferir sobre o efeito de interações *graded*. Precisamente, notamos a partir dos cálculos acima, que permitir uma distribuição de massas crescente produz um resultado idêntico ao de se diminuir, na mesma proporção, a interação entre partículas.

Obviamente, esta previsão está de acordo com a nossa intuição de que, quanto maior a interação entre os osciladores na cadeia, mais fácil é para o calor fluir, o que pode ser visto em todos os cálculos para o fluxo de energia efetuados anteriormente, onde sempre obtivemos $\mathcal{F} \propto J$.

Conclusão

Nesta dissertação, visamos compreender características gerais e obter novas propriedades, com possíveis aplicações, do fluxo de calor em cadeias de osciladores harmônicos e anarmônicos. Isso foi feito a partir da introdução de ingredientes não-usuais nestes sistemas, como estruturas não-homogêneas ou interações de longo alcance, ambos plausíveis na construção de materiais experimentalmente realizáveis. O estudo foi conduzido através de cálculos analíticos, em sua maior parte, e também numéricos, ambos exibindo novos comportamentos para o fluxo de calor.

Especificamente, no Capítulo 2 investigamos primeiramente, de maneira qualitativa, o efeito de interações não-locais em um cristal harmônico ligado à banhos térmicos nas extremidades comparando este sistema ao análogo com interações apenas entre primeiros vizinhos. Mostramos para o caso extremo de um sistema completamente interagente, que a corrente de energia é da ordem de N vezes maior do que no caso com interações entre vizinhos próximos. Na sequência, utilizando métodos numéricos, analisamos o efeito de interações de longo alcance em modelos harmônicos e anarmônicos com reservatórios autoconsistentes, além de cadeias anarmônicas com reservatórios apenas nas extremidades. Verificamos que, mesmo quando sujeito a uma pequena diferença de temperatura, ao mudar o alcance da interação, diferentes comportamentos para o fluxo de calor são observados. Por exemplo, no caso de interações entre partículas com um decaimento polinomial suficientemente lento, a condutividade térmica em função do comprimento da cadeia pode decrescer e posteriormente aumentar no mesmo sistema.

No Capítulo 3, deduzimos vários resultados acerca da mudança no fluxo de calor a partir da inclusão de assimetrias no cristal. Na presença de distribuições de massa *graded*, mostramos que tais estruturas podem alterar o regime de transporte de calor. Por exemplo, adicionando uma distribuição de massa que cresce linearmente com o tamanho do sistema à uma cadeia homogênea composta de N osciladores autoconsistentes (a princípio com condutividade térmica constante), obtivemos uma nova condutividade térmica decaindo com N . Ainda no contexto de estruturas *graded*, admitimos também a possibilidade da interação entre partículas crescer linearmente, simultaneamente com as massas, considerações que possibilitaram inferir sobre a forma com que interações desse tipo contribuem para um aumento no fluxo de energia.

Certamente, o produto de todas as alterações propostas aqui aos modelos usuais para sólidos possui o mérito de fornecer pistas na manipulação da condutividade térmica, algo de grande interesse na construção de dispositivos térmicos que auxiliem o controle do fluxo de calor em determinados materiais. Além disso, apontamos a importância teórica

do trabalho, que demonstra claramente a possibilidade de se estudar sistemas não-triviais dentro do formalismo integral em conjunto com a análise perturbativa desenvolvida pelo grupo de pesquisa, algo muito superior em complexidade em outros contextos. Finalmente, todos os resultados obtidos indicam a existência de um cenário muito rico, onde a difícil análise de sistemas com interações de longo alcance contendo estruturas *graded*, por exemplo, ou mesmo submetidos a diferenças de temperatura não tão pequenas, certamente vai revelar novos fenômenos. Citamos um trabalho recente do grupo, Ref. [24], onde foi mostrado que interações além de primeiros vizinhos podem aumentar a retificação térmica de um diodo em milhares de vezes e, ao acrescentar distribuições de massa altamente assimétricas, evitar que a retificação decresça com o tamanho do sistema, um problema presente nos modelos atuais de diodos térmicos [43].

Concluimos dizendo que os problemas apresentados nesta dissertação, que de certa forma são negligenciados na literatura, mostram existir vários fenômenos responsáveis por propriedades de grande interesse na manipulação do fluxo de calor.

Referências

- [1] O. Penrose. Foundations of Statistical Mechanics. *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1937 (1979).
- [2] D. Ruelle. Conversations on nonequilibrium Physics with an extraterrestrial. *Phys. Today* **57**, 48 (2004).
- [3] D. Ruelle. Is there a unified theory of Nonequilibrium Statistical Mechanics? *Ann. Henri Poincaré Suppl.* **1**, S490 (2003).
- [4] C. Jarzynski. Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach. *Phys. Rev. E* **56**, 5018 (1997).
- [5] G. Gallavotti, E. Cohen. Dynamical ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2697 (1995).
- [6] G. Gallavotti, E. Cohen. Dynamical ensembles in stationary states. *J. Stat. Phys.*, **80**, 931 (1995).
- [7] Z. Rieder, J. L. Lebowitz e E. Lieb. Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state. *J. Math. Phys.* **8**, 1073 (1967).
- [8] F. Bonneto, J. L. Lebowitz and L. Ray-Bellet. Fourier Law: A challenge to theorists. *Mathematical Physics 2000* (2000).
- [9] S. Lepri, R. Livi e A. Politi. Thermal conduction in classical low-dimensional lattices. *Phys. Rep.* **377**, 1 (2003).
- [10] E. Fermi, J. Pasta e S. Ulam. Studies of nonlinear problems, I. *Los Alamos Report LA-1940* (1955).
- [11] F. Bonneto, J. L. Lebowitz e J. Lukkarinen. Fourier's Law for a harmonic crystal with self-consistent stochastic reservoirs. *J. Stat. Phys.* **116**, 783 (2004).
- [12] M. Bolsterli, M. Rich, and W. M. Visscher. Simulation of nonharmonic interactions in a crystal by self-consistent reservoirs. *Phys. Rev. A* **4** 1086 (1970).
- [13] M. Rich and W. M. Visscher. Disordered harmonic chain with self-consistent reservoirs. *Phys. Rev. B* **11**, 2164 (1975).
- [14] E. Pereira e R. Falcão. Nonequilibrium Statistical Mechanics of anharmonic crystals with self-consistent stochastic reservoirs. *Phys. Rev. E* **70**, 046105 (2004).
- [15] E. Pereira e R. Falcão. Normal heat conduction in a chain with a weak interparticle anharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 100601 (2006).

-
- [16] B. Li, L. Wang e G. Casati. Thermal diode: Rectification of heat flux. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 184301 (2004).
- [17] N. Li, J. Ren, L. Wang, G. Zhang, P. Hanggi e B. Li. Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1045 (2012).
- [18] A. Dhar. Heat transport in low-dimensional systems. *Adv. Phys.* **57**, 457 (2008).
- [19] D. Toscano *et al.* Dynamics of the vortex core in magnetic nanodisks with a ring of magnetic impurities. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252402 (2012).
- [20] J. P. Huang e K. W. Yu. Enhanced nonlinear optical responses of materials: Composite effects. *Phys. Rep.* **431**, 87 (2006).
- [21] E. Pereira. Thermal rectification in quantum graded mass systems. *Phys. Lett. A* **388**, 4695 (2009).
- [22] E. Pereira. Sufficient conditions for thermal rectification in graded materials. *Phys. Rev. E* **83**, 031106 (2011).
- [23] H. Suzuura and T. Ando. Crossover from symplectic to orthogonal class in a two-dimensional honeycomb lattice. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 266603 (2002); T. N. Teles, F. P. da C. Benetti, R. Pakter e Y. Levin. Nonequilibrium phase transition in systems with long-range interactions. *ibid.* **109**, 230601 (2012); I. Duchemin, T. Deutsch e X. Blase. Short-range to long-range charge-transfer excitations in the Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin complex: A Bethe-Salpeter study. *ibid.* **109**, 167801 (2012); M. Kastner. Phase transition and configuration space topology. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 167 (2008).
- [24] E. Pereira e R. R. Avila. Increasing thermal rectification: Effects of long-range interactions. *Phys. Rev. E* **88**, 032139 (2013).
- [25] A. Casher e J. L. Lebowitz. Heat flow in regular and disordered harmonic chains. *J. Math. Phys.* **12**, 1701 (1971).
- [26] R. B. Solha. *Condução de calor em cadeias de osciladores harmônicos com massas alternadas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2010).
- [27] E. Pereira. Nontrivial properties of heat flow: Analytical study of some anharmonic lattice microscopic models. *Physica A* **390**, 4131 (2011).
- [28] E. Pereira, R. Falcao e H. C. F. Lemos. Thermal conductivity of anharmonic crystals with self-consistent baths: Analytical computation with discrete time. *Phys. Rev. E* **87**, 032158 (2013).
- [29] F. Barros, H. C. F. Lemos e E. Pereira. Changing the heat conductivity: An analytical study. *Phys. Rev. E* **74**, 052102 (2006).

- [30] L. M. Santana. *Propriedades do transporte de calor em cristais harmônicos e anarmônicos com massas alternadas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2012).
- [31] B. Øksendal. *Stochastic Differential Equations: An Introduction with Applications*. Springer, 6a ed. (2003).
- [32] J. Snyder e M. Zakai. On nonnegative solutions of the equation $AD + DA' = -C^*$. *SIAM J. Appl. Math* **18**, 703 (1970).
- [33] K. Hoffman, R. Kunze. *Linear Algebra*. Prencite-Hall Inc., 2a ed. (1971).
- [34] J. Bricmont e A. Kupiainen. Fourier's Law from closure equations. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 214301 (2007).
- [35] G. Basile, C. Bernardin e S. Olla. Momentum conserving model with anomalous thermal conductivity in low dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 204303 (2006); C. Bernadin, S. Olla. Fourier's law for a microscopic model of heat conduction. *J. Stat. Phys.* **121**, 271 (2005).
- [36] A. Böttcher, S. M. Grudsky. *Toeplitz Matrices, Asymptotic Linear Algebra, and Functional Analysis*. Springer Basel AG, 1a ed. (2000).
- [37] R. R. Ávila. *Propriedades não triviais do fluxo de calor via modelos microscópicos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2013).
- [38] R. R. Ávila, E. Pereira, D. L. Teixeira. Length dependence of heat conduction in (an)harmonic chains with asymmetries or long range interparticle interactions. *Physica A*, **423**, 51 (2015).
- [39] E. Pereira. Graded anharmonic crystals as genuine thermal diodes: Analytical description of rectification and negative differential thermal resistance. *Phys. Rev. E* **82**, 040101(R) (2010).
- [40] R. Falcão, A. Francisco Neto e E. Pereira. Analytic approach to the (an)harmonic crystal chains with self-consistent stochastic reservoirs. *Theor. and Math. Phys.* **156**, (1) 1081 (2008).
- [41] E. Pereira, M. S. Mendonça e H. C. F. Lemos. Heat flow in anharmonic crystals with internal and external stochastic baths: A convergent polymer expansion for a model with discrete time and long range interparticle interaction. *arXiv:math-ph/1411.3820v2* (2014).6
- [42] E. Pereira, L. M. Santana e R. R. Ávila. Heat-flow properties of systems with alternate masses or alternate on-site potentials. *Phys. Rev. E* **84**, 011116 (2011).

- [43] B. Hu, L. Yang e Y. Zhang. Asymmetric heat conduction in nonlinear lattices. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 124302 (2006).
- [44] Roger A. Horn e Charles R. Johnson. *Matrix Analysis*. Cambridge University Press, 2a ed. (2013).

APÊNDICE A – $e^{-A^0 t}$

Deduziremos, neste apêndice, a expressão para $e^{-A^0 t}$ exibida em (1.84). Além disso, vamos obter os autovalores de A^0 , mostrando que os mesmos possuem parte real sempre positiva, garantindo, assim, a estabilidade de A^0 . Utilizaremos vários resultados da Álgebra Linear, cujos detalhes podem ser vistos em [44], por exemplo.

Primeiramente, a exponencial de uma matriz é definida a partir de sua série de Taylor, de modo que

$$e^{-A^0 t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-A^0)^k t^k}{k!}. \quad (\text{A.1})$$

É possível conduzir A^0 à sua forma diagonal via uma transformação de similaridade, $A^0 = \mathcal{S}\mathcal{D}\mathcal{S}^{-1}$, de forma que

$$e^{-A^0 t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\mathcal{S}\mathcal{D}\mathcal{S}^{-1})^k t^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \mathcal{S}\mathcal{D}^k \mathcal{S}^{-1} t^k}{k!} = \mathcal{S}e^{-\mathcal{D}t} \mathcal{S}^{-1}. \quad (\text{A.2})$$

Com isso, precisamos calcular \mathcal{S} e \mathcal{D} . Embora, em geral, esse procedimento seja inviável para N arbitrário, a forma particular de A^0 nos permitirá realizá-lo.

Iniciaremos diagonalizando A^0 para o caso $N = 1$, em que

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -m^{-1} \\ M & \zeta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Os autovalores de A^0 são as soluções de $\det(A^0 - \alpha \mathbb{1}) = \alpha^2 - \zeta\alpha + m^{-1}M = 0$, ou seja,

$$\alpha^{\pm} = \frac{\zeta}{2} \pm \left(\frac{\zeta^2}{4} - \frac{M}{m} \right)^{1/2} \equiv \frac{\zeta}{2} \pm \rho. \quad (\text{A.4})$$

Sabemos que $\zeta, m, M > 0$, mas não há nenhuma restrição sobre ρ , podendo ser $\rho \in \mathbb{C}$. Consideremos as duas possibilidades:

$$(i) \quad \text{Im}(\rho) = 0 \implies \frac{\zeta^2}{4} - \frac{M}{m} \geq 0 \implies 0 \leq \rho < \frac{\zeta}{2} \implies \mathbb{R} \ni \alpha^{\pm} > 0.$$

$$(ii) \quad \text{Im}(\rho) \neq 0 \implies \rho < 0, \text{Re}(\rho) = 0 \implies \text{Re}(\alpha^{\pm}) = \frac{\zeta}{2} > 0.$$

Em ambos os casos a parte real dos autovalores de A^0 é positiva, como havíamos afirmado.

Uma vez conhecidos α^+ e α^- , os autovetores correspondentes, que denotaremos por w^+ e w^- , são facilmente obtidos a partir de $A^0 w^\pm = \alpha^\pm w^\pm$, resultando em

$$w^\pm = \begin{pmatrix} -\alpha^\mp \\ M \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

É um fato conhecido que a matriz \mathcal{S} é formada pelos autovetores de A^0 , ou seja,

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} -\alpha^+ & -\alpha^- \\ M & M \end{pmatrix}, \quad \mathcal{S}^{-1} = \frac{1}{2M\rho} \begin{pmatrix} -M & -\alpha^- \\ M & \alpha^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Assim, obtemos a matriz diagonal

$$\mathcal{D} = \mathcal{S}^{-1} A^0 \mathcal{S} = \begin{pmatrix} \alpha^- & 0 \\ 0 & \alpha^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Prosseguiremos agora com o caso $N = 2$, onde

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -m_1^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m_2^{-1} \\ M_1 & 0 & \zeta_1 & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & \zeta_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Será conveniente introduzirmos as seguintes matrizes 2×2

$$A_{(j)}^0 = \begin{pmatrix} 0 & -m_j^{-1} \\ M_j & \zeta_j \end{pmatrix}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (\text{A.9})$$

Isso pois, trocando a segunda com a terceira linhas e depois colunas do seguinte determinante, obtemos

$$\begin{aligned} \det(A^0 - \alpha \mathbb{1}) &= \begin{vmatrix} -\alpha & 0 & -m_1^{-1} & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & -m_2^{-1} \\ M_1 & 0 & \zeta_1 - \alpha & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & \zeta_2 - \alpha \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\alpha & -m_1^{-1} & 0 & 0 \\ M_1 & \zeta_1 - \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & -m_2^{-1} \\ 0 & 0 & M_2 & \zeta_2 - \alpha \end{vmatrix} \\ &= \det(A_{(1)}^0 - \alpha \mathbb{1}) \det(A_{(2)}^0 - \alpha \mathbb{1}), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

o que implica que os quatro autovalores de A^0 são

$$\alpha_1^\pm = \frac{\zeta_1}{2} \pm \rho_1, \quad \alpha_2^\pm = \frac{\zeta_2}{2} \pm \rho_2. \quad (\text{A.11})$$

Então, segue imediatamente que

$$w_1^\pm = \begin{pmatrix} -\alpha_1^\pm \\ 0 \\ M_1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad w_2^\pm = \begin{pmatrix} 0 \\ -\alpha_2^\pm \\ 0 \\ M_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.12})$$

$\mathcal{S} = (w_1^+ \ w_2^+ \ w_1^- \ w_2^-)$, e

$$\mathcal{D} = \mathcal{S}^{-1} A^0 \mathcal{S} = \begin{pmatrix} \alpha_1^- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2^- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Não iremos provar o resultado para N arbitrário por indução, mas é perceptível que, a partir de operações de trocas entre linhas e colunas, podemos sempre levar A^0 à forma diagonal por blocos. Portanto, analogamente ao caso com $N = 2$, no geral teremos

$$\det(A^0 - \alpha \mathbb{1}) = \prod_{j=1}^N \det(A_{(j)}^0 - \alpha \mathbb{1}), \quad (\text{A.14})$$

o que dá origem aos seguintes resultados:

$$\alpha_j^\pm = \frac{\zeta_j}{2} \pm \rho_j, \quad j \in \{1, \dots, N\}, \quad (\text{A.15})$$

$$\mathcal{S} = (w_1^+ \ \dots \ w_N^+ \ w_1^- \ \dots \ w_N^-) \quad (\text{A.16})$$

e

$$\mathcal{D} = \text{diag}(\alpha_1^-, \dots, \alpha_N^-, \alpha_1^+, \dots, \alpha_N^+). \quad (\text{A.17})$$

Ressaltamos que também para N arbitrário, temos $\text{Re}(\alpha_j) > 0 \ \forall j$, valendo a condição de estabilidade de A^0 .

Uma vez obtida \mathcal{D} , podemos empregar (A.2). Por simplicidade, calcularemos o bloco $(e^{-A^0 t})^{(j)}$ de tamanho 2×2 , sendo que a matriz de dimensão $2N \times 2N$ é imediata:

$$\begin{aligned} (e^{-A^0 t})^{(j)} &= \mathcal{S} e^{-\mathcal{D} t} \mathcal{S}^{-1} \\ &= \frac{1}{2M_j \rho_j} \begin{pmatrix} -\alpha_j^+ & -\alpha_j^- \\ M_j & M_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-\alpha_j^- t} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_j^+ t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -M_j & -\alpha_j^- \\ M_j & \alpha_j^+ \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Notando que

$$\begin{pmatrix} e^{-\alpha_j^- t} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_j^+ t} \end{pmatrix} = e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \left[\cosh(\rho_j t) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sinh(\rho_j t) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right], \quad (\text{A.19})$$

com algumas manipulações algébricas alcançamos a expressão desejada,

$$(e^{-A^0 t})^{(j)} = e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \cosh(\rho_j t) \left[\mathbb{1} + \frac{\tanh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \zeta_j/2 & m_j^{-1} \\ -M_j & -\zeta_j/2 \end{pmatrix} \right]. \quad (\text{A.20})$$

Por clareza, escreveremos os elementos da matriz $e^{-A^0 t}$ de dimensão qualquer. Para $j, \ell \in \{1, \dots, N\}$, temos

$$\begin{aligned}
 (e^{-A^0 t})_{j\ell} &= e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \cosh(\rho_j t) \left[1 + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \tanh(\rho_j t) \right] \delta_{j\ell}, \\
 (e^{-A^0 t})_{j, \ell+N} &= e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \frac{\sinh(\rho_j t)}{m_j \rho_j} \delta_{j\ell}, \\
 (e^{-A^0 t})_{j+N, \ell} &= -e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \frac{M_j}{\rho_j} \sinh(\rho_j t) \delta_{j\ell}, \\
 (e^{-A^0 t})_{j+N, \ell+N} &= e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \cosh(\rho_j t) \left[1 - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \tanh(\rho_j t) \right] \delta_{j\ell}. \tag{A.21}
 \end{aligned}$$