

**Estudo Microscópico do Fluxo de Calor: Abordagem
Analítica de Sistemas de Osciladores Clássicos**

Mateus Sampaio de Mendonça

Agosto de 2016

Estudo Microscópico do Fluxo de Calor: Abordagem Analítica de Sistemas de Osciladores Clássicos

Mateus Sampaio de Mendonça

Orientador: Prof. Emmanuel Araújo Pereira

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (Física).

Agradecimentos

Ao Prof. Emmanuel, pela orientação desde a graduação até o doutorado, pelos muitos conhecimentos de física e matemática ensinados durante todos esses anos e pelas inúmeras horas de conversa em sua sala, que na maioria iam muito além de física e matemática.

Ao Prof. Schor, pelas diversas disciplinas que tive a sorte de cursar o tendo como professor na graduação e na pós, tanto pelos conhecimentos transmitidos como pelos casos contados.

À minha família, por me aguentar durante toda a minha vida com paciência e amor.

À Ginger, pelo incentivo, paciência, amor, carinho e companhia tanto nas horas boas como nas difíceis.

Ao Colégio Santo Antônio, por ser parte da minha vida desde a infância até hoje e ser responsável por muito do que sou.

Aos meus alunos, tanto às crianças quanto aos recentes do 3º, por tornarem meu trabalho um prazer e mostrarem o que realmente gosto de fazer na minha vida.

Aos meus amigos, em especial ao Harém e ao DGC, pela inacreditável persistência na amizade apesar da minha chatice, pela companhia nas horas de golo e pelas Diamantinas.

Aos professores e funcionários do DF, pelo suporte e ensinamentos nesses anos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
2 Modelo microscópico	7
2.1 Descrição do modelo	8
2.2 Solução da Dinâmica	12
2.3 Formalismo Integral	16
3 Cristal Harmônico	21
3.1 Análise perturbativa	21
3.2 Tratamento rigoroso	29
4 Discretização do tempo e expansão em polímeros	35
4.1 Discretização do tempo para o caso harmônico	37
4.2 Discretização do tempo para o caso anarmônico	43
4.3 Expansão em polímeros	47
4.4 Expansão em polímeros no modelo	55

4.5	Convergência da expansão em polímeros	60
4.6	Decaimento da função de dois pontos	74
5	NDTR	80
5.1	Descrição do modelo e o fluxo de calor	81
6	Conclusão	88
	Referências	91

Resumo

Nessa tese de doutorado será feito o estudo analítico do fluxo de calor em uma cadeia de osciladores anarmônicos. Inicialmente é introduzido um modelo microscópico com osciladores com potenciais *on-site* anarmônicos e reservatórios estocásticos externos e internos para modelar as fontes de calor e anarmonicidade. É desenvolvida uma representação integral para o fluxo que é dado em termos de funções de correlação das variáveis estocásticas sobre medidas não gaussianas. Devido à grande dificuldade de se tratar as expressões, são introduzidas diferentes aproximações a fim de se obter resultados analíticos relacionados ao transporte de calor. Em uma primeira abordagem, é feita a discretização do tempo, o que permite um cálculo explícito do fluxo por análise perturbativa com uma *single spin distribution* não gaussiana. Tal análise perturbativa é então justificada rigorosamente por uma expansão em polímeros para o modelo, cuja convergência é demonstrada. Se espera então, que os resultados obtidos representem significativamente o modelo original com apenas pequenas correções. Outro problema é tratado com uma segunda abordagem: a anarmonicidade é substituída por um valor médio do campo de modo a obter-se uma dinâmica linear. A partir dessa aproximação, o fluxo de calor é calculado em função das temperaturas e é observada a presença de NDTR (*negative differential thermal resistance*) analiticamente em determinado regime, mostrando que o fenômeno não necessita de condições diversas presentes na literatura.

Abstract

In this thesis we will study analytically the heat flow in a chain of anharmonic oscillators. Initially, we introduce a microscopic model with oscillators submitted to on-site anharmonic potentials and external and internal stochastic baths modeling sources of heat and anharmonicity. We develop an integral representation of the flow in terms of the correlation functions of stochastic variables over non-gaussian measures. Due to the great difficulty of treating the expressions, we make different approaches to obtain analytical results related to the heat transport. In a first approach, it is made a time discretization, which allows an explicit calculation of the flow by perturbative analysis with a non-gaussian single spin distribution. Such perturbative analysis is then justified rigorously by a polymer expansion for the model, whose convergence is proven. It is expected that the results significantly represent the original model with only minor corrections. Another problem is treated with a second approach: the anharmonicity is replaced by an average value of the field in order to obtain a linear dynamic. From this approach, the heat flow is calculated as a function of the temperatures and is observed the presence of NDTR (negative differential thermal resistance) analytically under a specific regime, showing that the phenomenon does not need different conditions that appear in the literature.

Capítulo 1

Introdução

A origem da Mecânica Estatística na segunda metade do século XIX se deu fundamentalmente a partir dos trabalhos de Boltzmann, Maxwell e Gibbs. Possivelmente, a primeira lei estatística da física foi a da distribuição de velocidades moleculares de Maxwell, cujo trabalho acabou por inspirar Boltzmann a desenvolver o assunto pelo resto de sua vida. Basicamente, a Mecânica Estatística visa oferecer explicações macroscópicas da matéria a partir da descrição microscópica da mesma. O sucesso dessa teoria para descrever fenômenos, de sistemas em equilíbrio termodinâmico é enorme, e tem como um exemplo não trivial o estudo de transições de fase. A hipótese ergódica, que postula que as médias temporais das grandezas do sistema são iguais às médias em certos *ensembles*, apesar de não ser demonstrável ou válida para uma grande variedade de sistemas, fundamenta a teoria de sistemas em equilíbrio.

Entretanto, a fundamentação teórica da Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio está bem distante da anteriormente citada [42]. Enquanto que para a sistemas em equilíbrio a medida de Boltzmann-Gibbs permite descrever completamente o sistema de modo que não é necessário conhecimento da evolução temporal, no caso de não-equilíbrio, não há em geral um resultado que permita fazer o mesmo para uma determinada medida e a evolução

temporal do sistema passa a ser relevante para o problema, mesmo no caso de interesse em valores assintóticos. Até mesmo a existência e unicidade de um estado estacionário para determinados sistemas é ainda um problema em aberto. Mesmo assim, há alguns resultados muito importantes descrevem propriedades de sistemas fora do equilíbrio, como por exemplo o teorema de Gallavotti-Cohen [15] e relações de Green-Kubo.

A compreensão de fenômenos de transporte é uma das bases do entendimento da mecânica estatística de não-equilíbrio, visto que a existência desses fenômenos é natural nesse tipo de sistemas. Especificamente para o caso de transporte de energia em sólidos (além de alguns líquidos e gases), a Lei de Fourier fornece uma relação entre o fluxo de calor \mathcal{F} e o gradiente de temperatura T através da equação

$$\mathcal{F}(x, t) = -\kappa(x, T)\nabla T(x, t), \quad (1.1)$$

onde a constante de proporcionalidade κ é a condutividade térmica do meio, que em geral, depende da temperatura.

Podemos separar a aplicabilidade da lei de Fourier em dois casos distintos: primeiro, um sistema macroscópico isolado com certo perfil inicial de temperatura $T(x, 0) = T_0(x)$ que relaxa para o equilíbrio através da transferência de calor entre partes do próprio sistema; segundo, um sistema em contato com reservatórios térmicos nas extremidades, para o qual, no regime estacionário, há fluxo de calor entre as extremidades passando pelo material. As duas aplicações possuem caráter e abordagens distintas e, a princípio, devem ser considerados como problemas separados.

Apesar de ter sido enunciada há quase duzentos anos em 1822 por Jean Baptiste Fourier em seu tratado *Théorie analytique de la chaleur* e descrever com sucesso o transporte de calor em uma grande diversidade de materiais, a lei de Fourier ainda é uma lei fenomenológica, i.e., ainda (e aparentemente estamos longe de melhorar esse status [5]) não há resultados que levam à validade da lei para sistemas em geral e nem mesmo condições que sejam suficientes ou necessárias para tal.

Para o caso específico de uma rede cristalina de sólidos unidimensional submetida a pequenas diferenças de temperatura ΔT nas extremidades, a lei de Fourier para o regime estacionário é equivalente à equação

$$\mathcal{F} = -\kappa \frac{\Delta T}{N-1}, \quad (1.2)$$

onde N é o número de sítios da rede.

A partir de Debye [13], grande parte da formulação de modelos descrevendo os cristais se dá através de osciladores que podem ser harmônicos ou anarmônicos. O caso envolvendo apenas osciladores harmônicos foi estudado com rigor por Rieder, Lebotwitz e Lieb em [41] e levou a um fluxo de calor para o qual a condutividade térmica κ era proporcional ao tamanho da cadeia N e, portanto, divergia quando $N \rightarrow \infty$, não obedecendo portanto à lei de Fourier. Dessa maneira, percebe-se a razoabilidade de modelos que envolvam anarmonicidade em sua descrição. Entretanto, tal fato dificulta extremamente o estudo analítico desse fenômeno de transporte, o que leva a uma tendência de modelos efetivos ou que envolvem algum tipo de aproximação, muitas vezes drásticas, para obter-se algum resultado concreto.

Mesmo modelos que apresentam dinâmica não linear, segundo resultados numéricos e teóricos podem levar a transportes super-difusivos com condutividades divergentes $\kappa \propto N^\alpha$, com $\alpha > 0$, como é o caso do modelo Fermi-Pasta-Ulam (FPU) [22, 24, 27, 48]. Isso sugere que tal comportamento pode ser válido em geral para problemas com invariâncias translacionais, que implica em conservação de momento. Apesar de que esse fato é tido pelos autores como demonstrado em [39], há contestação do resultado em [5, 27].

Para sistemas com potenciais locais (*on-site*), que não possuem invariância translacional, Bosterli, Rich e Visscher [6] introduziram um modelo com reservatórios em todos os sítios e não apenas nas extremidades. A ideia inicial do modelo era de mimetizar as interações anarmônicas com os reservatórios, de modo a simular um “espalhamento de fônons”. Os reservatórios são colocados de maneira “auto-consistente”, i.e., no estado estacionário, o

fluxo de calor médio entre os reservatórios e os sítios interiores é zero, só havendo transporte de calor líquido entre sítios vizinhos e as extremidades. Bonetto, Lebowitz e Lukkarinen demonstraram rigorosamente em [3] que a lei de Fourier é válida para esse sistema, no caso de potenciais *on-site* harmônicos. Uma modificação desse modelo consiste em considerar além dos reservatórios em cada sítio, interações anarmônicas locais explícitas. Para esse sistema, considerando o potencial anarmônico $U(q) = \lambda q^4$ obteve-se em [35] através de uma análise perturbativa uma condutividade térmica dependente da temperatura com $\kappa \propto 1/T^{4/3}$. Um dos resultados desse trabalho é a demonstração rigorosa da validade dessa análise. Para esse mesmo potencial, porém sem reservatórios em todos os sítios, Bricmont e Kupiainen [7, 8] através de uma aproximação obtiveram também uma condutividade finita dependente da temperatura com $\kappa \propto 1/T^2$.

Apesar de questões teóricas fundamentais ainda em aberto, tais como as condições necessárias e suficientes para a ocorrência da lei de Fourier, o enorme estudo na área relacionado ao fato de a condutividade depender das propriedades do meio e da temperatura poder levar a fenômenos não triviais do fluxo de calor, levou a outras questões diversas, inclusive com interesse prático, ligadas à manipulação e controle do fluxo de calor. O incrível desenvolvimento da eletrônica moderna inspirou o estudo e investigação de fenômenos análogos no transporte de calor, que viabilizam a construção (pelo menos teórica) de dispositivos como retificadores, diodos, transistores e memórias térmicas. Com a grande diversidade de possibilidades e aplicações levou até mesmo ao recebimento de um nome para área, a chamada Fonônica.

Um desses fenômenos é a retificação térmica: uma diferença entre o fluxo de calor que passa por um material ao se inverter as temperaturas aplicadas nas extremidades, devido à assimetria do sistema. Apesar da imensa maioria de trabalhos na área serem de resultados numéricos, condições suficientes para a existência do fenômeno foram encontrados analiticamente [31]. Além disso, um problema de grande interesse é encontrar mecanismos que

aumentam o fator de retificação. Uma proposta do grupo é o uso de sistemas *graded* com interações de longo alcance. Nessa tese são provados resultados de extrema importância para o estudo de sistemas com esse tipo de interação: a convergência de uma expansão em polímeros que valida análises perturbativas para sistemas com interações de decaimento polinomial integrável.

Outro fenômeno não trivial é o da resistência térmica diferencial negativa (NDTR - *negative differential thermal resistance*) que é o análogo térmico da resistência diferencial (elétrica) negativa (NDR). A presença de NDTR é o efeito contra-intuitivo da diminuição do fluxo de calor em um material, com o aumento da diferença de temperatura entre as extremidades. Tal efeito permite a idealização de dispositivos como o transistor térmico [23] que podem vir a ter diversas aplicações práticas. Assim como no caso de retificação, a maior parte dos estudos é realizado através de simulações numéricas. Entretanto, há conflitos entre alguns resultados [11, 17, 19, 43] e a derivação analítica de modelos que levam ao fenômeno é crucial para a elucidação dessas questões, além de permitir um entendimento maior das origens e condições necessárias e suficientes para a existência do fenômeno. Nesse caminho, um dos trabalhos realizados permite uma derivação analítica a partir de aproximações de um sistema anarmônico com a presença de NDTR.

A organização do restante da tese é a seguinte: no [Capítulo 2](#) é introduzida a construção básica do modelo de estudo do fluxo de calor em cristais através de cadeias com interações harmônicas e anarmônicas e desenvolvido o formalismo integral que será usado como base para o restante. No [Capítulo 3](#) é feito o estudo perturbativo do formalismo integral para uma cadeia harmônica com tempo contínuo, além do desenvolvimento da justificativa rigorosa de tal análise. No [Capítulo 4](#) é feita a discretização do tempo tanto para o caso harmônico como o anarmônico. Em seguida apresentamos a teoria geral de expansão em polímeros, bem como a aplicação específica dessa teoria para a função partição e função de dois pontos de cadeias anarmônicas. A sua convergência é então demonstrada, o que valida rigorosamente análises perturbativas para abordagens do problema de potencial anarmônico e de in-

terações de longo alcance. Esse resultado foi publicado em [36]. O Capítulo 5 explica com detalhes o resultado obtido para a presença de NDTR em uma cadeia anarmônica de osciladores através de aproximações específicas, que foi publicado em [26].

Capítulo 2

Modelo microscópico

Nesse capítulo são descritos os modelos microscópicos para cristais utilizados nos trabalhos realizados e também a sua dinâmica: redes de osciladores harmônicos e anarmônicos com interações entre sítios e reservatórios térmicos. A partir do trabalho de Debye [13] a modelagem de sólidos através de osciladores, sejam clássicos ou quânticos, é a mais usada para se abordar o problema. Nela considera-se que cada átomo ou molécula está submetido a um certo potencial *on-site* (que pode ser nulo) e interage com os outros átomos através de outro potencial. Os casos inicialmente considerados de osciladores harmônicos, apesar de descreverem qualitativamente alguns fenômenos não são suficientes para descrever completamente o comportamento do material. Dessa maneira podem ser introduzidos também interações anarmônicas, tanto localmente quanto entre partículas para envolver uma gama maior de fenômenos e características descritos pelo modelo. Além disso, o contato entre o material e fontes de calor podem ser modelados de diversas maneiras, como interações hamiltonianas, reservatórios de partículas e ruídos estocásticos.

Nesse sentido, para descrever o sólido no nosso modelo foram consideradas redes unidimensionais e os reservatórios térmicos foram modelados por ruídos estocásticos, o que faz com que a dinâmica seja regida por equações

diferenciais estocásticas. A partir da dinâmica, calcula-se o fluxo de calor para o regime estacionário em termos de funções de correlação das variáveis envolvidas.

2.1 Descrição do modelo

Consideramos um sistema de N partículas numa rede unidimensional com posições q_j a partir do equilíbrio e momentos p_j , onde o sítio de cada partícula é indexado por $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Cada partícula também está acoplada a um potencial local *on-site* e a reservatórios do tipo Ornstein-Uhlenbeck. Precisamente, consideramos um sistema de variáveis de *spin* ilimitadas com N osciladores ligados tanto a reservatórios internos e externos com Hamiltoniano dado por

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_j^2}{m_j} + M_j q_j^2 + \sum_{l \neq j} q_l J_{lj} q_j \right) + \lambda \mathcal{P}(q_j) \right], \quad (2.1)$$

onde $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ e $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ são vetores em \mathbb{R}^N , $m_j > 0$ é a massa da partícula j , $M_j > 0$ é o acoplamento entre a partícula e o potencial *on-site* harmônico, $J_{jl} = J_{lj} = f(|l - j|)$ é a interação entre as partículas l e j , $\lambda > 0$ o acoplamento de cada partícula ao potencial anarmônico *on-site* \mathcal{P} , que será considerado na maior parte dos casos como $\mathcal{P}(q_j) = q_j^4/4$. A dinâmica é dada pelas equações diferenciais estocásticas

$$\begin{aligned} dq_j &= \frac{p_j}{m_j} dt, \\ dp_j &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} dt - \zeta_j p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde B_j são processos de Wiener (movimentos Brownianos) independentes com média nula e difusão igual a 1, ou seja, $dB_j = \eta_j dt$, onde η_j são ruídos brancos gaussianos independentes

$$\begin{aligned} \langle B_j(t) \rangle &= 0, & \langle B_j(t) B_l(s) \rangle &= \delta_{jl} \min(t, s), \\ \langle \eta_j(t) \rangle &= 0, & \langle \eta_j(t) \eta_l(s) \rangle &= \delta_{jl} \delta(t - s), \end{aligned} \quad (2.3)$$

ζ_j é a constante de acomplamento entre o sítio j e seu reservatório e γ_j é dado pela relação de Einstein

$$\gamma_j = 2\zeta_j m_j T_j, \quad (2.4)$$

onde T_j é a temperatura do j -ésimo reservatório. A introdução de reservatórios térmicos não só nas extremidades como reservatórios reais de troca de calor com o meio externo, mas também nos sítios internos foi primeiramente proposta em [6] para modelar interações anarmônicas. Entretanto, introduzimos além dessa modelagem, potenciais anarmônicos explícitos $\mathcal{P}(q_j)$ de modo que esse artifício representa além de possíveis efeitos anarmônicos fora do potencial explícito, uma simplificação técnica que nos permite obter resultados explícitos, visto que a solução analítica do problema sem esses reservatórios internos é extremamente complexa.

Para estudar o fluxo de calor, devemos analisar como é a evolução temporal da energia H_j de cada sítio. Primeiramente definimos a energia de um único oscilador

$$H_j(q_j, p_j) = \frac{1}{2} \frac{p_j^2}{m_j} + U(q_j) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V(q_l - q_j), \quad (2.5)$$

onde $U(q_j)$ é o potencial *on-site* e $H(q, p) = \sum_j H_j(q_j, p_j)$. A expressão para V é obtida escrevendo-se

$$\frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V(q_j - q_l) = \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} J_{jl} (q_j - q_l)^2$$

(com ajustes na constante de acomplamento M_j , o coeficiente do termo quadrático q_j^2). A dinâmica estocástica de H_j é obtida através da fórmula de Itô. Temos

$$\begin{aligned} dH_j = & \frac{\partial H_j}{\partial t} dt + \sum_k \left(\frac{\partial H_j}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial H_j}{\partial p_k} dp_k \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 H_j}{\partial q_k \partial q_l} dq_k dq_l + \frac{\partial^2 H_j}{\partial q_k \partial p_l} dq_k dp_l + \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_k \partial p_l} dp_k dp_l \right), \end{aligned} \quad (2.6)$$

além de

$$dt^2 = dB_j dt = 0, \quad dB_j dB_k = \delta_{jk} dt. \quad (2.7)$$

As derivadas parciais, produtos dos diferenciais e suas somatórias são então dados por

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_j}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial H_j}{\partial q_k} &= U'(q_j) \delta_{jk} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V'(q_j - q_l) (\delta_{jk} - \delta_{lk}), \\ \frac{\partial H_j}{\partial p_k} &= \frac{p_j}{m_j} \delta_{jk}, \quad dq_k dq_l = \mathcal{O}(dt^2) = 0, \\ dp_k dp_l &= \gamma_k \delta_{kl} dt, \quad dq_k dp_l = \mathcal{O}(dt^2, dB_k dt) = 0, \\ \sum_k \frac{\partial H_j}{\partial q_k} dq_k &= \frac{p_j}{m_j} U'(q_j) dt + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V'(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{m_j} - \frac{p_l}{m_l} \right) dt, \\ \sum_k \frac{\partial H_j}{\partial p_k} dp_k &= -\frac{p_j}{m_j} U'(q_j) dt - \frac{p_j}{2m_j} \sum_{l \neq j} [V'(q_j - q_l) - V'(q_l - q_j)] dt - \\ &\quad - \frac{p_j^2 \zeta_j}{m_j} dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} dB_j, \\ \sum_{k,l} \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_k \partial p_l} dp_k dp_l &= \frac{\gamma_j}{m_j} dt. \end{aligned}$$

Substituindo as expressões acima em (2.6), obtemos

$$\begin{aligned} dH_j &= \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \left[V'(q_l - q_j) \frac{p_j}{m_j} - V'(q_j - q_l) \frac{p_l}{m_l} \right] dt + \\ &\quad + \frac{1}{m_j} \left(\frac{\gamma_j}{2} - p_j^2 \zeta_j \right) dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} \eta_j dt \end{aligned}$$

Considerando ainda um potencial de interação par $V(q) = V(-q)$, temos que $V'(q_l - q_j) = -V'(q_j - q_l)$. Com isso e a relação de Einstein (2.4), simplificamos a expressão acima de modo a obter

$$dH_j = -\frac{1}{2} \sum_{l \neq j} V'(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_l}{m_l} \right) dt + \zeta_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \frac{p_j \gamma_j^{1/2}}{m_j} \eta_j dt. \quad (2.8)$$

Podemos então analisar qual é a variação temporal da energia de cada sítio dH_j/dt tomando a média no ruído de cada reservatório. Lembrando que $\langle \eta_j \rangle = 0$, obtemos

$$\left\langle \frac{dH_j}{dt}(t) \right\rangle = \langle \mathcal{R}_j(t) \rangle + \langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} - \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle, \quad (2.9)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{j \rightarrow} &= \sum_{l>j} \nabla_j V(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_l}{2m_l} \right) \\ &= \sum_{l>j} J_{jl}(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_l}{2m_l} \right), \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\rightarrow j} &= \sum_{l<j} \nabla_j V(q_l - q_j) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_l}{2m_l} \right) \\ &= \sum_{l<j} J_{jl}(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_l}{2m_l} \right), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\mathcal{R}_j(t) = \zeta_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right). \quad (2.12)$$

$\mathcal{F}_{j \rightarrow}$ pode ser interpretado como o fluxo de calor do sítio j para os sítios posteriores $l > j$, $\mathcal{F}_{\rightarrow j}$ como o fluxo de calor dos sítios anteriores $l < j$ para o sítio j e \mathcal{R}_j denota o fluxo de energia entre o j -ésimo sítio e o j -ésimo reservatório. Quando há apenas reservatórios nas extremidades, temos $\zeta_j = 0$ se $j \neq 1, N$, levando a $\langle \mathcal{R}_j \rangle = 0$ para todos os sítios internos da cadeia e no estado estacionário, i.e., no limite de $t \rightarrow \infty$,

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

ou seja, não há variação da energia de cada sítio e o calor que chega a determinado sítio é igual ao que passa para os sítios seguintes, havendo então um fluxo constante de calor através da cadeia.

Para o modelo de reservadores em todos os sítios que será usado nessa tese, não temos diretamente que $\langle \mathcal{R}_j \rangle = 0$ para os sítios internos, sendo então usada a condição de auto-consistência, que significa que as temperaturas dos

reservatórios internos são escolhidas posteriormente de modo a não haver fluxo líquido de energia entre os sítios e os reservatórios internos no estado estacionário, i.e., $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathcal{R}_j(t) \rangle = 0$. Em outras palavras, no estado estacionário com a condição auto-consistente, as temperaturas são escolhidas de modo a satisfazer

$$T_j = \frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j}$$

e há um fluxo de calor através do sistema fornecido apenas pelos reservatórios das extremidades com diferentes temperaturas. A existência do estado estacionário para o sistema com condição auto-consistente (i.e., a existência de uma escolha adequada de temperaturas internas) é demonstrada em [45] e [4], para os casos harmônico e anarmônico respectivamente. Esse modelo é recorrente e estudado em diversos trabalhos, como por exemplo [3, 4, 6, 33].

2.2 Solução da Dinâmica

Para proceder e encontrar a solução da dinâmica, introduzimos o vetor no espaço de fase $\varphi = (q, p) \in \mathbb{R}^{2N}$ e escrevemos as equações da dinâmica (2.2) como

$$d\varphi = -A\varphi dt - \lambda \mathcal{P}'(\varphi) dt + \sigma dB, \quad (2.13)$$

onde $A = A^0 + \mathcal{J}$ e σ são matrizes $2N \times 2N$ dadas por

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{m} \\ \mathcal{M} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\Gamma\mathcal{T}} \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

J é a matriz $N \times N$ para as interações J_{ij} entre as partículas, \mathcal{M} , \mathbf{m} , Γ and \mathcal{T} são matrizes diagonais $N \times N$, com elementos: $\mathcal{M}_{jk} = M_j \delta_{jk}$, $\mathbf{m}_{ij} = m_j \delta_{jk}$, $\Gamma_{jk} = \zeta_j \delta_{jk}$, $\mathcal{T}_{jk} = T_j \delta_{jk}$, B_j são movimentos Brownianos independentes, $\mathcal{P}'(\varphi)$ é o vetor com componentes $\mathcal{P}'(\varphi)_j = 0$ para $j = 1, \dots, N$ e

$$\mathcal{P}'(\varphi)_i = \frac{d\mathcal{P}(\varphi_{i-N})}{d\varphi_{i-N}} \quad \text{for } i = N+1, \dots, 2N. \quad (2.15)$$

Acima foi usada a seguinte convenção de notação que será fixada: i para índices de momento, ou seja, no conjunto $\{N+1, N+2, \dots, 2N\}$, j

para índices de posição, ou seja, no conjunto $\{1, 2, \dots, N\}$ e k para índices quaisquer no conjunto $\{1, 2, \dots, 2N\}$. Serão omitidas somas implícitas de índices repetidos ao longo desse texto.

Como descrito acima por (2.10) e (2.11), o fluxo de calor é dado em termos de funções de dois pontos do campo φ que relacionam momento e posição. Portanto, para obter mecanismos de estudo da condução de calor, desenvolvemos uma representação integral para as funções de correlação e estudamos análises perturbativas. O controle rigoroso dessas perturbações através de expansões em polímeros é um dos resultados obtidos e será discutido no [Capítulo 4](#).

Começamos a construção do formalismo integral com a solução do sistema dinâmico linear (sem anarmonicidade: $\lambda = 0$) e desacoplado (sem interação: $\mathcal{J} = 0$). Consideramos então o processo $\phi(t)$ simplificado que é solução de (2.13) com $\lambda = 0, \mathcal{J} = 0$, i.e., obedecendo à equação

$$d\phi = -A^0\phi dt + \sigma dB. \quad (2.16)$$

A solução pode ser encontrada através da fórmula de Itô, usando o fato de que

$$d\left(e^{A^0 t}\phi\right) = e^{A^0 t}d\phi + e^{A^0 t}A^0\phi dt = e^{A^0 t}\sigma dB, \quad (2.17)$$

cuja integração resulta no processo Gaussiano de Ornstein-Uhlenbeck dado por

$$\phi(t) = e^{-A^0 t}\phi_0 + \int_0^t e^{-A^0(t-t')}\sigma dB(t'), \quad (2.18)$$

onde $\phi_0 = \phi(0)$ é a condição inicial. O cálculo da média de $\phi(t)$ pode ser feito diretamente a partir de (2.18) e resulta em

$$\langle\phi(t)\rangle = e^{-A^0 t}\langle\phi_0\rangle, \quad (2.19)$$

visto que $\left\langle\int_{s_0}^{s_1} f dB(s)\right\rangle = 0$ para $0 \leq s_0 < s_1$ e f satisfazendo condições gerais de mensurabilidade e $\left\langle\int_{s_0}^{s_1} f^2 ds\right\rangle < \infty$ (ver e.g. Seção 3.1 de [28]), que claramente são válidas para o caso em questão.

Para o cálculo da covariância $\langle \phi(t)\phi(s)^\dagger \rangle$, usamos

$$\phi(s)^\dagger = \phi_0^\dagger e^{-A^{0\dagger}s} + \int_0^s dB(s')^\dagger \sigma^\dagger e^{-A^{0\dagger}(s-s')}, \quad (2.20)$$

que nos leva a

$$\begin{aligned} \phi(t)\phi(s)^\dagger &= e^{-A^0t} \phi_0 \phi_0^\dagger e^{-A^{0\dagger}s} + \int_0^t \int_0^s e^{-A^0(t-t')} \sigma dB(t') dB(s')^\dagger \sigma^\dagger e^{-A^{0\dagger}(s-s')} \\ &+ \int_0^t e^{-A^0(t-t')} \sigma dB(t') \phi_0^\dagger e^{-A^{0\dagger}s} + e^{-A^0t} \phi_0 \int_0^s dB(s')^\dagger \sigma^\dagger e^{-A^{0\dagger}(s-s')}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Ao tomarmos a média, os dois últimos termos se anulam, mais uma vez devido a $\langle \int_{s_0}^{s_1} f dB(s) \rangle = 0$. A contribuição do segundo termo pode ser obtida, fazendo $dB = \eta dt$ e usando (2.3). Definindo $\mathcal{C}(t, s) \equiv \langle \phi(t)\phi(s)^\dagger \rangle$, para $t > s$, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(t, s) &= e^{-A^0t} \langle \phi_0 \phi_0^\dagger \rangle e^{-A^{0\dagger}s} + \int_0^t \int_0^s e^{-A^0(t-t')} \sigma^2 e^{-A^{0\dagger}(s-s')} \delta(t' - s') dt' ds' \\ &= e^{-A^0t} \mathcal{C}_0 e^{-A^{0\dagger}s} + \int_0^s e^{-A^0(t-s')} \sigma^2 e^{-A^{0\dagger}(s-s')} ds' \\ &= e^{-A^0t} \mathcal{C}_0 e^{-A^{0\dagger}s} + e^{-A^0(t-s)} \int_0^s e^{-A^0(s-s')} \sigma^2 e^{-A^{0\dagger}(s-s')} ds' \\ &= e^{-A^0t} \mathcal{C}_0 e^{-A^{0\dagger}s} + e^{-A^0(t-s)} \int_0^s e^{-A^0s'} \sigma^2 e^{-A^{0\dagger}s'} ds', \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde $\mathcal{C}_0 = \langle \phi_0 \phi_0^\dagger \rangle$ e na última igualdade foi feita a substituição da variável de integração $s' \rightarrow s - s'$. Com um cálculo análogo para o caso $t < s$, concluímos que

$$\mathcal{C}(t, s) = \begin{cases} e^{-A^0(t-s)} \mathcal{C}(s, s), & t \geq s, \\ \mathcal{C}(t, t) e^{-A^{0\dagger}(s-t)}, & t < s \end{cases}, \quad (2.23)$$

onde

$$\mathcal{C}(t, t) = e^{-A^0t} \mathcal{C}_0 e^{-A^{0\dagger}t} + \int_0^t e^{-A^0s'} \sigma^2 e^{-A^{0\dagger}s'} ds'. \quad (2.24)$$

Para o cálculo explícito da covariância acima, assumiremos por simplicidade a condição inicial $\phi_0 = 0$ e usaremos a expressão abaixo para e^{-A^0t}

e uma análoga para $e^{-A^{0\dagger}t}$ cuja demonstração pode ser encontrada em [3]

$$\exp(-A^0t) = e^{-\frac{\zeta}{2}t} \cosh(\rho t) \left[\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} + \frac{\tanh(\rho t)}{\rho} \begin{pmatrix} \zeta/2 & \mathbf{m}^{-1} \\ -\mathcal{M} & -\zeta/2 \end{pmatrix} \right], \quad (2.25)$$

onde ρ é uma matriz $2N \times 2N$ diagonal com $\rho_j = \rho_{j+N} = \left[\left(\frac{\zeta_j}{2} \right)^2 - \frac{M_j}{m_j} \right]^{1/2}$.

Quando $\frac{\zeta_j^2}{4} > \frac{M_j}{m_j}$, ρ_j é imaginário, mas fazendo a substituição $\rho_j \mapsto i\rho_j$, as funções hiperbólicas acima se transformam em funções trigonométricas correspondentes e a expressão continua válida. Substituindo (2.25) no integrando de (2.24), podemos efetuar as integrais com um procedimento direto, porém longo, cujo resultado fornece

$$\mathcal{C}(t, t) = \begin{pmatrix} \mathcal{T}\mathcal{M}^{-1} + h_1(t) & h_3(t) \\ h_3(t) & \mathcal{T} + h_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

onde

$$h_1(t) = \frac{\mathcal{T}}{4\mathbf{m}\mathcal{M}\rho^2} e^{-\zeta t} (4\mathcal{M} - \mathbf{m}\zeta^2 \cosh(2\rho t) - 2\mathbf{m}\zeta\rho \sinh(2\rho t)) \quad (2.27)$$

$$h_2(t) = \frac{\mathcal{T}}{4\rho^2} e^{-\zeta t} (4\mathcal{M} - \mathbf{m}\zeta^2 \cosh(2\rho t) + 2\mathbf{m}\zeta\rho \sinh(2\rho t)) \quad (2.28)$$

$$h_3(t) = \frac{\mathcal{T}\zeta}{\rho^2} e^{-\zeta t} \sinh^2(\rho t) \quad (2.29)$$

Nas expressões acima, ρ foi considerado como apenas um bloco $N \times N$.

No estudo do fluxo de calor, estamos principalmente interessados no estado estacionário, i.e., o comportamento do sistema no limite $t \rightarrow \infty$. As soluções acima, podem ser vistas como trajetórias contínuas e além disso, temos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(t, t) \equiv C = \int_0^\infty e^{-sA^0} \sigma^2 e^{-sA^{0\dagger}} ds = \begin{pmatrix} \mathcal{T}\mathcal{M}^{-1} & 0 \\ 0 & \mathbf{m}\mathcal{T} \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

e, para todo α tal que $0 < \alpha < \min_j \left\{ \frac{\zeta_j}{2}, \frac{M_j}{\zeta_j m_j} \right\}$, há constantes $c_1, c_2 < \infty$ tal que, para todo $t > 0$ e todo N

$$\begin{aligned} \|\mathcal{C}(t, t)\| &\leq c_1(1 - e^{-2t\alpha}), \\ \|e^{-tA^0}\| &\leq c_2 e^{-t\alpha}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

A demonstração do limite de (2.30) pode ser encontrada em [45] ou então analisando o limite de $t \rightarrow \infty$ diretamente de (2.26), visto que $e^{-\zeta t} e^{2\rho t} \rightarrow 0$. As cotas (2.31) acima demonstradas em [3], que mostram a convergência exponencial para o estado estacionário, são um resultado técnico que será usado para a demonstração rigorosa da análise perturbativa.

É importante ressaltar que para o sistema harmônico desacoplado ($\lambda = \mathcal{J} = 0$), cada sítio j da rede está isolado dos outros e acoplado apenas ao reservatório térmico com temperatura T_j . Portanto, a distribuição esperada para o estado estacionário ($t \rightarrow \infty$) é a medida de Boltzmann-Gibbs, dada por uma medida Gaussiana μ_C , com covariância C descrita por (2.30), na qual cada sítio tem a temperatura T_j do reservatório no qual está acoplado.

2.3 Formalismo Integral

O procedimento seguinte é usar o teorema de Girsanov para poder descrever uma representação das correlações do processo $\varphi(t)$, que é a solução completa de (2.13). Construiremos uma representação integral para o sistema com N sítios e com tempo indo de 0 até \mathfrak{T} . O teorema, que é uma ferramenta muito utilizada no estudo de equações diferenciais estocásticas de maneira geral, nos permitirá obter uma nova medida μ_* para o processo completo $\varphi(t)$ em termos da medida μ_C associada ao processo de Ornstein-Uhlenbeck $\phi(t)$ que representa o sistema harmônico desacoplado para o qual já temos uma solução e expressões explícitas para a covariância.

Precisamente, temos em uma das formulações apresentada no teorema 8.6.8 de [28] o seguinte

Teorema 2.1 (Teorema de Girsanov). *Sejam $X(t) \in \mathbb{R}^n$ e $Y(t) \in \mathbb{R}^n$ uma difusão de Itô e um processo de Itô, respectivamente, da forma*

$$dX(t) = b(X(t))dt + \sigma(X(t))dB(t), \quad t \leq \mathfrak{T}, \quad X(0) = x \quad (2.32)$$

$$dY(t) = [\alpha(t, \omega) + b(Y(t))]dt + \sigma(Y(t))dB(t), \quad t \leq \mathfrak{T}, \quad Y(0) = x \quad (2.33)$$

onde as funções $b : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ e $\sigma : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{n \times m}$ são funções Lipschitz contínuas em $[0, \mathfrak{T}]$ satisfazendo

$$|b(t, x)| + |\sigma(t, x)| \leq C(1 + |x|); \quad x \in \mathbb{R}^n, t \in [0, \mathfrak{T}] \quad (2.34)$$

para alguma constante C e $\alpha(t, \omega) \in \mathcal{W}_{\mathcal{H}}^n$. Suponha que exista um processo $u(t, \omega) \in \mathcal{W}_{\mathcal{H}}^n$ tal que

$$\sigma(Y(t))u(t, \omega) = -\alpha(t, \omega) \quad (2.35)$$

e assumamos que $u(t, \omega)$ satisfaça a condição de Novikov

$$E \left[\exp \left(\frac{1}{2} \int_0^{\mathfrak{T}} u^2(s, \omega) ds \right) \right] < \infty. \quad (2.36)$$

Seja

$$Z(t) = \exp \left(\int_0^t u(s, \omega) dB(s) - \frac{1}{2} \int_0^t u^2(s, \omega) ds \right), \quad t \leq \mathfrak{T} \quad (2.37)$$

e

$$dQ(\omega) = Z(\mathfrak{T}, \omega) dP(\omega). \quad (2.38)$$

Assumindo que $Z(t)$ é uma martingale com respeito à σ -álgebra gerada por $B(t)$ e a lei de probabilidade P de $B(t)$. então,

$$\hat{B}(t) = \int_0^t u(s, \omega) ds + B(t), \quad t \leq \mathfrak{T} \quad (2.39)$$

é um movimento Browniano com respeito a Q e

$$dY(t) = b(Y(t))dt + \sigma(Y(t))d\hat{B}(t). \quad (2.40)$$

Portanto, a Q -lei de probabilidade de $Y(t)$ é a mesma que a P -lei de probabilidade de $X(t)$.

No teorema acima, $\mathcal{W}_{\mathcal{H}}^n$ (definição 3.3.2 de [28]) é um conjunto de funções para os quais podemos definir a integral de Itô e $E[\cdot]$ é a esperança probabilística (média). Em termos práticos, ele nos possibilita obter uma solução (fraca) para uma equação diferencial estocástica obtida a partir de

uma outra equação mais simples cuja solução é conhecida com uma variação no coeficiente de *drift*. Para ilustração, se conhecemos a solução $Y(t)$ da equação

$$dY(t) = a(Y(t))dt + \sigma(Y(t))dB(t)$$

e queremos encontrar a solução da equação

$$dX(t) = b(X(t))dt + \sigma(X(t))dB(t),$$

onde o coeficiente de drift foi alterado de a para b , se conseguirmos encontrar u satisfazendo

$$\sigma u = b - a$$

com $u(Y(t))$ satisfazendo a condição de Novikov (2.36), teremos com Q e $\hat{B}(t)$ definidos como no teorema,

$$dY(t) = a(Y(t))dt + \sigma(Y(t))d\hat{B}(t).$$

Portanto, $Y(t)$ será uma solução (fraca) da equação acima com Q sendo a nova lei de probabilidade.

Para o nosso caso, temos $Y = \phi$, $X = \varphi$, $a(\phi) = -A^0\phi$, $b(\phi) = -A^0\phi - \mathcal{J}\phi - \lambda\mathcal{P}'(\phi)$ e u é tal que

$$\sigma u = -\mathcal{J}\phi - \lambda\mathcal{P}'(\phi). \quad (2.41)$$

Segundo a convenção de índices fixada anteriormente e usando (2.14), podemos explicitar (2.41) de modo a obter

$$\begin{aligned} u_j &= 0, \\ u_i &= -\gamma_i^{-1/2} \sum_j \mathcal{J}_{ij}\phi_j - \gamma_i^{-1/2} \lambda\mathcal{P}'(\phi)_i. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Para o cálculo de Z em (2.37), usando (2.16) temos no primeiro termo

$$\begin{aligned} u \cdot dB &= \sum_i u_i dB_i = \sum_i \gamma_i^{-1/2} u_i \gamma_i^{1/2} dB_i \\ &= \sum_{i,k} \gamma_i^{-1/2} u_i (d\phi_i + A_{ik}^0 \phi_k dt) \\ &= \sum_{i,j,k} (-\gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij}\phi_j - \gamma_i^{-1} \lambda\mathcal{P}'(\phi)_i) (d\phi_i + A_{ik}^0 \phi_k dt) \end{aligned} \quad (2.43)$$

e no segundo termo

$$\begin{aligned} u^2 &= \sum_i u_i^2 = \sum_{i,j} \left(-\gamma_i^{-1/2} \mathcal{J}_{ij} \phi_j - \gamma_i^{-1/2} \lambda \mathcal{P}'(\phi)_i \right)^2 \\ &= \sum_{i,j,j'} \left(\phi_{j'} \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j + \lambda^2 \gamma_i^{-1} \mathcal{P}'(\phi)_i^2 + 2\lambda \gamma_i^{-1} \mathcal{P}'(\phi)_i \mathcal{J}_{ij} \phi_j \right). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Para aplicar o teorema, precisamos mostrar que Z é uma martingale. Definiremos o processo de Itô dado por

$$dX(t) = -\frac{1}{2} u^2 dt + u \cdot dB, \quad X(0) = 0. \quad (2.45)$$

Então, $Z(t) = \exp[X(t)]$ é também um processo de Itô e

$$dZ(t) = Z(t) u \cdot dB(t) \Rightarrow Z(t) = 1 + \int_0^t Z(s) u(s) \cdot dB(s). \quad (2.46)$$

como ϕ admite realização contínua, segue que $Z(t)$ é limitado e uZ é quadrado integrável, i.e.,

$$E_0 \left(\int_0^t u^2(s) Z^2(s) ds \right) < \infty. \quad (2.47)$$

Segue que $Z(t)$ é uma martingale pelo corolário 3.2.6 de [28].

Podemos então enunciar

Teorema 2.2 (Representação integral das funções de correlação). *Para as funções de correlação da cadeia do cristal, possuímos a representação integral dada por*

$$\langle \varphi_{n_1}(t_1) \cdots \varphi_{n_k}(t_k) \rangle = \int \phi_{n_1}(t_1) \cdots \phi_{n_k}(t_k) \exp[-W(\phi)] d\mu_C, \quad (2.48)$$

com $t_1, \dots, t_k \leq \mathfrak{T}$ e

$$\begin{aligned} W(\phi) &= \int_0^{\mathfrak{T}} \sum_{i,j,j',k} \left[\phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \gamma_i^{-1} d\phi_i(s) + \lambda \gamma_i^{-1} P'(\phi)_i(s) d\phi_i(s) + \right. \\ &\quad + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ij}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{ik}^0 \phi_k(s) ds + \lambda \gamma_i^{-1} P'(\phi)_i(s) A_{ik}^0 \phi_k(s) ds + \\ &\quad + \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds + \frac{1}{2} \lambda^2 \gamma_i^{-1} (P'(\phi)_i)^2(s) ds + \\ &\quad \left. + \lambda \gamma_i^{-1} P'(\phi)_i(s) \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds \right], \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde $\phi(t)$ é a solução dada por (2.18) do processo (2.16) com $\mathcal{J} = 0$ e $\lambda = 0$, $\varphi(t)$ é a solução do processo completo (2.13) e a covariância \mathcal{C} é dada por (2.23).

O estudo detalhado da representação integral acima, dada a complicada perturbação anarmônica da medida Gaussiana parece ser extremamente complicado. Portanto, para poder fazer investigações rigorosas e obter resultados acerca de fenômenos relacionados ao fluxo de calor que derivam da covariância descrita acima serão feitas diferentes abordagens com aproximações específicas em cada caso.

Capítulo 3

Cristal Harmônico

Considerando o formalismo integral desenvolvido no capítulo anterior, faremos agora o estudo de análises perturbativas para o caso harmônico, no qual o potencial *on-site* se simplifica ao tomarmos $\lambda = 0$. Nesse caso, dentro do regime de interações fracas (J pequeno), podemos realizar uma expansão da perturbação introduzida pela interação na medida original através do Teorema de Girsanov e obter resultados nas primeiras ordens de J . Esses resultados podem ser comparados com os resultados exatados obtidos em [3] e mostram concordância no regime considerado. Tal expansão será rigorosamente justificada na [Seção 3.2](#), como feito em [14].

3.1 Análise perturbativa

A dinâmica da cadeia harmônica é dada a partir de (2.13) tomando $\lambda = 0$

$$d\varphi = -A\varphi dt + \sigma dB, \quad (3.1)$$

Onde $A = A^0 + \mathcal{J}$ e σ são dados por (2.14). A partir do [Teorema 2.2](#), podemos escrever as funções de correção através de uma representação integral como

em (2.48), onde a expressão de $W(\phi)$ dada por (2.49) se simplifica para

$$W(\phi) = \int_0^{\mathfrak{I}} \sum_{i,j,j',k} \left[\phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \gamma_i^{-1} d\phi_i(s) + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ij}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{ik}^0 \phi_k(s) ds + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds \right] \quad (3.2)$$

É conveniente reescrever a expressão acima de modo que o primeiro termo seja uma soma de um diferencial exato e outro termo que depende de ds . Para isso, definimos

$$F_{ij} = \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} \phi_j. \quad (3.3)$$

Segue da fórmula de Itô, que

$$dF_{ij} = \frac{\partial F_{ij}}{\partial t} dt + \sum_k \frac{\partial F_{ij}}{\partial \phi_k} d\phi_k + \sum_{k,l} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{ij}}{\partial \phi_k \partial \phi_l} d\phi_k d\phi_l \quad (3.4)$$

Evidentemente $\partial F_{ij}/\partial t = 0$, e além disso $\partial^2 F_{ij}/\partial \phi_k \partial \phi_l$ só possui termos não nulos se $k \neq l$, mas nesse caso, $d\phi_k d\phi_l = 0$, visto que σ é diagonal e apenas termos $dB_k dB_l$ com $k = l$ teriam contribuição não nula. Obtemos, portanto,

$$dF_{ij} = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j d\phi_i + \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} d\phi_j \\ = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j d\phi_i + \gamma_i^{-1} \phi_i \mathcal{J}_{ij} (-A_{jk}^0 \phi_k dt), \quad (3.5)$$

onde na segunda igualdade, foi usada (3.1) para os índices j . Portanto, podemos escrever

$$W(\phi) = \int_0^{\mathfrak{I}} \sum_{i,j,j',k} \left[dF_{ij}(s) + \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{ij} A_{jk}^0 \phi_k(s) ds + \right. \\ \left. + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ij}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{ik}^0 \phi_k(s) ds + \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds \right]. \quad (3.6)$$

Para prosseguir com o cálculo, separamos cada termo de $W(\phi)$

$$W = \sum_{k=1}^4 W_k \quad (3.7)$$

$$W_1 = \sum_{i,j} \int_0^{\mathfrak{T}} dF_{ij}(s) = \sum_{i,j} (F_{ij}(\mathfrak{T}) - F_{ij}(0)) \quad (3.8)$$

$$W_2 = \sum_{i,j,k} \int_0^{\mathfrak{T}} \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{ij} A_{jk}^0 \phi_k(s) ds \quad (3.9)$$

$$W_3 = \sum_{i,j,k} \int_0^{\mathfrak{T}} \phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{ik}^0 \phi_k(s) ds \quad (3.10)$$

$$W_4 = \sum_{i,j,j'} \int_0^{\mathfrak{T}} \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds \quad (3.11)$$

De acordo com as expressões (2.10-2.11) para o fluxo de calor, precisamos determinar as funções de dois pontos

$$\begin{aligned} \langle \varphi_u \varphi_v \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_u(t) \varphi_v(t) \rangle \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \phi_u(t) \phi_v(t) Z(t) \rangle_0}{\langle Z(t) \rangle_0} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int \phi_u(t) \phi_v(t) Z(t) d\mu_{\mathcal{C}}}{\int Z(t) d\mu_{\mathcal{C}}}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde $\langle \cdot \rangle_0$ é a média com relação à medida $\mu_{\mathcal{C}}$. É importante notar que mesmo normalizado, o denominador foi explicitado devido aos cálculos perturbativos a seguir.

A partir desse ponto, deixamos então de ter expressões exatas e passamos a uma análise perturbativa de modo a obter resultados explícitos aproximados. No nosso caso, como dito anteriormente, consideraremos o regime de interações fracas onde J é pequeno de forma a manter apenas termos em primeira ordem em J , i.e., usarmos a expansão

$$Z(t) = \exp(-W(\phi)) = 1 - W(\phi) + \mathcal{O}(\|J\|^2), \quad (3.13)$$

onde $\|J\| = \max_{j,l}\{J_{jl}\}$ é uma norma nas matrizes em \mathbb{R}^{2N} . Explicitamente,

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_u(t)\varphi_v(t) \rangle &= \frac{\langle \phi(t)\phi(t)Z(t) \rangle_0}{\langle Z(t) \rangle_0} \\
 &\simeq \langle \phi_u(t)\phi_v(t)(1 - W(t)) \rangle_0 \times (1 - \langle W(t) \rangle_0)^{-1} \\
 &\simeq \langle \phi_u(t)\phi_v(t)(1 - W(t)) \rangle_0 \times (1 + \langle W(t) \rangle_0) \\
 &= \langle \phi_u(t)\phi_v(t) \rangle_0 - \langle \phi_u(t)\phi_v(t)W(t) \rangle_0 + \langle \phi_u(t)\phi_v(t) \rangle_0 \langle W(t) \rangle_0 \\
 &= \langle \phi_u(t)\phi_v(t) \rangle_0 - \langle \phi_u(t)\phi_v(t); W(t) \rangle_0
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

onde $\langle \cdot; \cdot \rangle_0$ é a função de correlação truncada, i.e., $\langle A; B \rangle_0 = \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0$.

Podemos perceber a partir de (2.23) e (2.26) que

$$\mathcal{C}(t, s) = e^{-A^0(t-s)}C + \mathcal{O}(e^{-\zeta(t+s)/2}), \tag{3.15}$$

onde o segundo termo se anula no limite $t \rightarrow \infty$. Dessa maneira, podemos fazer a substituição $\mathcal{C}(s, s) \mapsto C$ em (2.23) como uma aproximação que não altera o fluxo estacionário [33]. Assim, fazendo $\tau = t - s$ com $t > s$, temos

$$\mathcal{C}(t, s) \simeq e^{-A^0\tau}C = \begin{pmatrix} D(t, s) & E(t, s) \\ G(t, s) & H(t, s) \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

onde

$$\langle q_j(t)q_l(s) \rangle \simeq D_{jl}(t, s) = \frac{T_j}{M_j} e^{-\zeta_j\tau/2} \left[\cosh(\rho_j\tau) + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\rho_j\tau) \right] \delta_{jl} \tag{3.17}$$

$$\langle q_j(t)p_l(s) \rangle \simeq E_{jl}(t, s) = \frac{T_j}{\rho_j} e^{-\zeta_j\tau/2} \sinh(\rho_j\tau) \delta_{jl} \tag{3.18}$$

$$\langle p_j(t)q_l(s) \rangle \simeq G_{jl}(t, s) = -\frac{T_j}{\rho_j} e^{-\zeta_j\tau/2} \sinh(\rho_j\tau) \delta_{jl} \tag{3.19}$$

$$\langle p_j(t)p_l(s) \rangle \simeq H_{jl}(t, s) = T_j m_j e^{-\zeta_j\tau/2} \left[\cosh(\rho_j\tau) - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\rho_j\tau) \right] \delta_{jl} \tag{3.20}$$

Para o fluxo de calor no estado estacionário, queremos

$$\langle p_u q_v \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t) q_v(t) \rangle. \tag{3.21}$$

Calculamos então cada termo a partir de (3.14). Para o primeiro termo

$$\langle p_u q_v \rangle_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t) q_v(t) \rangle_0 = 0, \quad (3.22)$$

visto que C não tem correlações de momento e posição. Para os outros termos, analisamos cada W_k de (3.7). O primeiro deles é

$$\begin{aligned} \langle p_u(t) q_v(t); W_1 \rangle_0 &= \left\langle p_u(t) q_v(t); \sum_{i,j} (F_{ij}(t) - F_{ij}(0)) \right\rangle_0 \\ &= \left\langle p_u(t) q_v(t); \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{ij} \phi_j(t) \right\rangle_0 \\ &= \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \langle p_u(t) q_v(t); p_i(t) q_j(t) \rangle_0, \end{aligned} \quad (3.23)$$

onde foi usada a condição inicial $\phi(0) = 0$, que leva a $F(0) = 0$. O teorema de Wick pode ser usado para obter uma relação da função de quatro pontos em termos de somas de funções de dois pontos para medidas gaussianas, de modo que temos a relação

$$\langle \phi_u \phi_v; \phi_k \phi_l \rangle_0 = \langle \phi_u \phi_k \rangle_0 \langle \phi_v \phi_l \rangle_0 + \langle \phi_u \phi_l \rangle_0 \langle \phi_v \phi_k \rangle_0. \quad (3.24)$$

Temos, portanto

$$\begin{aligned} \langle p_u(t) q_v(t); W_1 \rangle_0 &= \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} [H_{u,i-N}(t,t) D_{vj}(t,t) + G_{uj}(t,t) E_{v,i-N}(t,t)] \\ &= \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \left[m_u T_u \delta_{ui} \frac{T_v}{M_v} \delta_{vj} + 0 \right] \\ &= \gamma_u^{-1} J_{uv} m_u T_u \frac{T_v}{M_v} \\ &= \frac{J_{uv} T_v}{2\zeta_u M_v}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Para o próximo termo, seguindo de forma análoga, temos

$$\begin{aligned}
 \langle p_u(t)q_v(t); W_2 \rangle_0 &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{i,j,k} \int_0^t \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{ij} A_{jk}^0 \phi_k(s) ds \right\rangle_0 \\
 &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{i,j} \int_0^t \gamma_i^{-1} p_{i-N}(s) \mathcal{J}_{ij} m_j^{-1} p_j(s) ds \right\rangle_0 \\
 &= \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} m_j^{-1} \int_0^t \langle p_u(t)q_v(t); p_{i-N}(s)p_j(s) \rangle_0 ds \\
 &= \sum_{i,j} \frac{\mathcal{J}_{ij}}{\gamma_i m_j} \int_0^t [H_{ui}(t,s)E_{vj}(t,s) + H_{uj}(t,s)E_{vi}(t,s)] ds
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Para simplificar a expressão acima, usamos (3.18) e (3.20) e somamos em i e j , obtendo

$$\begin{aligned}
 \langle p_u(t)q_v(t); W_2 \rangle_0 &= \frac{1}{2m_v \rho_v} \left(\frac{J_{uv} T_v}{\zeta_u} + \frac{J_{vu} T_u}{\zeta_v} \right) \times \\
 &\quad \int_0^t e^{-(\zeta_u + \zeta_v)\tau/2} \left(\cosh(\rho_u \tau) - \frac{\zeta_u}{2\rho_u} \sinh(\rho_u \tau) \right) \sinh(\rho_v \tau) d\tau
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Apesar de longo, o cálculo da integral é direto e olhando no limite $t \rightarrow \infty$, resulta em

$$\langle p_u q_v; W_2 \rangle_0 = \frac{1}{2m_v D_{uv}} \left(\frac{J_{uv} T_v}{\zeta_u} + \frac{J_{vu} T_u}{\zeta_v} \right) \left(\frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right), \tag{3.28}$$

onde definimos

$$D_{uv} = \left(\frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right)^2 + (\zeta_u + \zeta_v) \left(\zeta_v \frac{M_u}{m_u} + \zeta_u \frac{M_v}{m_v} \right) \tag{3.29}$$

No termo de W_3 , seguindo como anteriormente

$$\begin{aligned}
 \langle p_u(t)q_v(t); W_3 \rangle_0 &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{i,j,k} \int_0^t \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{ij} A_{ik}^0 \phi_k(s) ds \right\rangle_0 \\
 &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{i,j} \int_0^t \gamma_i^{-1} q_j(s) \mathcal{J}_{ij} [M_i q_i(s) + \zeta_i p_i(s)] ds \right\rangle_0 \\
 &= \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \int_0^t \langle p_u(t)q_v(t); M_i q_j(s) q_i(s) + \zeta_i q_j(s) p_i(s) \rangle_0 ds
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Separamos então o cálculo em dois termos, um envolvendo $\langle p_u q_v; q_j q_i \rangle_0$ e outro envolvendo $\langle p_u q_v; q_j p_i \rangle_0$. Seguindo procedimentos análogos ao cálculo de W_2 , as expressões podem ser simplificadas e encontramos no limite de $t \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned}
 \langle p_u(t)q_v(t); W_3 \rangle_0 &= -\frac{1}{D_{uv}} \left(\frac{J_{vu} T_u}{2\zeta_v m_v} + \frac{J_{uv} T_v M_u}{2\zeta_u m_u M_v} \right) \left(\frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} + \zeta_v^2 + \zeta_u \zeta_v \right) \\
 &\quad + \frac{(J_{uv} T_v - J_{vu} T_u) (\zeta_u + \zeta_v)}{2m_v D_{uv}},
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

onde o termo de cada linha vem de cada uma das funções de correlação truncadas, respectivamente. Finalmente, substituindo cada termo em (3.14), encontramos

$$\langle p_u q_v \rangle = \frac{\zeta_u + \zeta_v}{D_{uv}} \frac{J_{uv} T_u - J_{vu} T_v}{m_v}. \tag{3.32}$$

Podemos então determinar o fluxo de calor na cadeia no estado estacionário, usando (2.10) junto a (3.32), obtendo

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \left\langle \sum_{l>j} J_{jl} (q_l - q_j) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_l}{2m_l} \right) \right\rangle = \sum_{l>j} \mathcal{F}_{jl}, \tag{3.33}$$

onde \mathcal{F}_{jl} pode ser interpretado de alguma maneira como o fluxo de calor que vai do sítio j até o sítio l e é dado por

$$\mathcal{F}_{jl} = \frac{J_{jl}^2 (\zeta_j + \zeta_l)}{m_j m_l \left[\left(\frac{M_j}{m_j} - \frac{M_l}{m_l} \right)^2 + (\zeta_j + \zeta_l) \left(\zeta_l \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_l}{m_l} \right) \right]} (T_j - T_l), \tag{3.34}$$

onde foi usada a simetria $J_{lj} = J_{jl}$.

Como exemplo, determinaremos o fluxo de calor e o perfil de temperatura para a cadeia homogênea ($m_j = m, M_j = M, \zeta_j = \zeta$) com interação apenas entre primeiros vizinhos ($J_{jl} = J\delta_{|j-l|,1}$). Inicialmente, temos nesse caso

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \mathcal{F}_{j,j+1} = \frac{J^2}{2\zeta m M} (T_j - T_{j+1}). \quad (3.35)$$

Utilizando o fato de que no estado estacionário na condição de auto-consistência $\langle dH_j/dt \rangle = 0$ e $\langle R_j \rangle = 0$, visto que na média a energia de cada sítio não varia e não há fluxo líquido entre o reservatório e o sítio, o fluxo de calor que entra em cada sítio é igual ao que sai e além disso é o mesmo para cada sítio

$$\mathcal{F}_{1,2} = \mathcal{F}_{2,3} = \dots = \mathcal{F}_{N-1,N}. \quad (3.36)$$

Concluimos então que a diferença de temperatura é a mesma entre vizinhos e fazendo uma soma simples, obtemos

$$T_k - T_{k-1} = \frac{T_N - T_1}{N - 1}. \quad (3.37)$$

Da mesma maneira, somando as diferenças de $k = 2$ até $k = j$, concluimos que

$$T_j = T_1 + \frac{j-1}{N-1} (T_N - T_1), \quad (3.38)$$

ou seja, há um perfil linear de temperatura e para o fluxo de calor

$$\mathcal{F} = -\frac{J^2}{2\zeta m M} \frac{T_N - T_1}{N - 1} = -\kappa \frac{T_N - T_1}{N - 1} \quad (3.39)$$

vale a lei de Fourier com condutividade térmica

$$\kappa = \frac{J^2}{2\zeta m M}. \quad (3.40)$$

De modo a compararmos com o resultado exato de [3], precisamos apenas relacionar as notações. Na referência as massas são unitárias ($m = 1$) e a matriz de interações usada é definida por

$$\Phi = \omega^2(-\Delta + \nu^2), \quad (3.41)$$

onde Δ é o Laplaciano discreto com condições de fronteira de Dirichlet

$$\Delta_{jl} = -2\delta_{jl} + \delta_{j-1,l} + \delta_{j,j-1}. \quad (3.42)$$

Relacionamos então que

$$M = \omega^2(2 + \nu^2), \quad (3.43)$$

$$J = \omega^2, \quad (3.44)$$

o que leva à condutividade

$$\kappa = \frac{\omega^2}{2\zeta(2 + \nu^2)}. \quad (3.45)$$

A condição usada foi de interação fraca entre as partículas, ou seja J pequeno, que no caso em questão, equivale a manter ω pequeno, mas ν grande, visto que $M \gg J$. A condutividade térmica encontrada em [3] é

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\zeta} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}. \quad (3.46)$$

Para $\nu \gg 1$, podemos fazer a aproximação

$$\sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)} = \nu^2 \sqrt{1 + \frac{4}{\nu^2}} \simeq \nu^2 \left(1 + \frac{2}{\nu^2}\right) = \nu^2 + 2 \quad (3.47)$$

e obtemos o mesmo resultado do caso perturbativo.

3.2 Tratamento rigoroso

Nessa seção, mostraremos que a análise perturbativa desenvolvida na seção anterior é justificada rigorosamente. Seguiremos como exposto em [14] e consideraremos as simplificações de $m = 1$ e homogeneidade da cadeia. O objetivo é de determinar a função de dois pontos para os campos reais φ em termos de funções de correlação dos campos associados à dinâmica mais simples sem interação ϕ , que como dado pelo Teorema 2.2, pode ser escrita como

$$\langle \varphi_u \varphi_v \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int \phi_u(t) \phi_v(t) Z(t) d\mu_C}{\int Z(t) d\mu_C}, \quad (3.48)$$

onde o fator de normalização $\int Z d\mu_{\mathcal{C}} = 1$ só é necessário para a análise perturbativa. Para essa análise, fazemos a expansão da exponencial $Z = e^{-W}$ em série de potências de W

$$e^{-W(\phi)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-W(\phi))^n}{n!} \quad (3.49)$$

e, visto que $\mu_{\mathcal{C}}$ é uma medida quadrática, podemos aplicar o teorema de Wick para escrever as médias como produtos de funções de dois pontos dos campos ϕ . Podemos perceber que a medida que consideramos potências superiores de W e contrações da forma

$$\begin{aligned} & \int_0^t \mathcal{C}(t, s_1) \mathcal{C}(s_1, t) ds_1 + \int_0^t \int_0^t \mathcal{C}(t, s_1) \mathcal{C}(s_1, s_2) \mathcal{C}(s_2, t) ds_1 ds_2 + \cdots + \\ & + \int_0^t \cdots \int_0^t \mathcal{C}(t, s_1) \cdots \mathcal{C}(s_n, t) ds_1 \cdots ds_n + \cdots . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Devemos considerar apenas os grafos de Feynman conexos, já que os grafos desconexos são cancelados devido ao fator de normalização. Como temos apenas termos quadráticos em ϕ na expressão de $W(\phi)$ em (3.6), para a potência de grau n em W teremos termos da forma ϕ^{2n} de maneira que devemos analisar o comportamento de termos do tipo

$$\left| \int \frac{\phi^{2n}}{n!} d\mu_{\mathcal{C}} \right| = \left| \frac{1}{n!} \sum_{k=1}^{(2n-1)!!} \underbrace{(\mathcal{C} \cdots \mathcal{C})}_{n \text{ vezes}} \right| \leq \frac{(2n)!!}{n!} |\mathcal{C} \cdots \mathcal{C}| = 2^n |\mathcal{C} \cdots \mathcal{C}|. \quad (3.51)$$

A primeira igualdade vem do fato que podemos organizar $2n$ campos ϕ de $(2n-1)!!$ maneiras dois a dois formando contrações. Para a expansão ser controlada, é necessário encontrar uma cota para o produto das n covariâncias \mathcal{C} da forma $c^n J^n$, para alguma constante c . Dessa maneira, com J pequeno o suficiente, a convergência da série perturbativa está garantida. Determinaremos então uma cota para

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \cdots \int_0^t \mathcal{C}(t, s_1) \cdots \mathcal{C}(s_n, t) ds_1 \cdots ds_n. \quad (3.52)$$

Relembramos as cotas mencionadas em (2.31)

$$\begin{aligned}\|\mathcal{C}(t, t)\| &\leq c_1(1 - e^{-2t\alpha}), \\ \|e^{-tA^0}\| &\leq c_2e^{-t\alpha},\end{aligned}\tag{3.53}$$

onde nesse caso $\alpha = \min\{\zeta/2, M/\zeta\}$. Aplicando essas cotas em (3.52), temos

$$\left| \int_0^t \cdots \int_0^t \mathcal{C}(t, s_1) \cdots \mathcal{C}(s_n, t) ds_1 \cdots ds_n \right| \leq c_3 I_t,\tag{3.54}$$

onde

$$I_t = \int_0^t \cdots \int_0^t e^{-\alpha|t-s_1|} \cdots e^{-\alpha|s_n-t|} ds_1 \cdots ds_n.\tag{3.55}$$

Apesar da integral I_t poder ser calculada exatamente no limite de $t \rightarrow \infty$, como precisamos apenas de uma cota, usaremos o seguinte lema

Lema 3.1. *Para $\alpha > 0$,*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} I_t \leq c_\alpha^n,\tag{3.56}$$

onde c_α não depende de n .

Demonstração: Inicialmente, notemos que a convolução

$$(f_1 * f_2)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(y) f_2(x - y) dy\tag{3.57}$$

tem estrutura de um produto com associatividade e comutatividade. Mostraremos que podemos escrever a convolução de n vezes uma função f como

$$\underbrace{(f * \cdots * f)}_{n \text{ vezes}}(u - v) = \int_{\mathbb{R}^{n-1}} f(u - s_1) f(s_1 - s_2) \cdots f(s_{n-1} - v) ds_1 \cdots ds_{n-1}.\tag{3.58}$$

Primeiramente, verificamos que para $n = 2$,

$$\begin{aligned}(f * f)(u - v) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) f(u - v - y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(u - s_1) f(s_1 - v) ds_1,\end{aligned}\tag{3.59}$$

onde foi usada a substituição $s_1 = u - y$, a expressão é válida. Assumindo que ela é válida para n convoluções, temos que

$$\begin{aligned}
 \underbrace{(f * \dots * f)}_{n+1 \text{ vezes}}(u - v) &= (f * \underbrace{(f * \dots * f)}_{n \text{ vezes}})(u - v) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y) \underbrace{(f * \dots * f)}_{n \text{ vezes}}(u - v - y) dy \\
 &= \int_{\mathbb{R}^n} f(y) f(u - y - s_2) \dots f(s_n - v) dy ds_2 \dots ds_n \\
 &= \int_{\mathbb{R}^n} f(u - s_1) f(s_1 - s_2) \dots f(s_n - v) ds_1 \dots ds_n,
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

onde foi usada a substituição $s_1 = u - y$ e a expressão é válida para $n + 1$. Logo, a expressão é válida por indução para todo $n \in \mathbb{N}$ tal que $n \geq 2$. Isso permite obter

$$\begin{aligned}
 I_t &\leq \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} e^{-\alpha|t-s_1|} \dots e^{-\alpha|s_n-t|} ds_1 \dots ds_n \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha|t-s_1|} \dots e^{-\alpha|s_n-t|} ds_1 \dots ds_n \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(t - s_1) \dots f(s_n - t) ds_1 \dots ds_n \\
 &= \underbrace{(f * \dots * f)}_{n+1 \text{ vezes}}(t - t) \\
 &= \underbrace{(f * \dots * f)}_{n+1 \text{ vezes}}(0),
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

onde $f(x) = e^{-\alpha|x|}$.

Usaremos agora a transformada de Fourier $\hat{f} = \mathcal{F}\{f\}$ de f para encontrar o último termo. Temos que

$$\hat{f}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx} e^{-\alpha|x|} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{2\alpha}{\alpha^2 + p^2}. \tag{3.62}$$

Além disso, pelo teorema da convolução de transformadas de Fourier,

$$\begin{aligned}
 \underbrace{(f * \cdots * f)}_{n+1 \text{ vezes}}(x) &= \mathcal{F}^{-1}\{(2\pi)^{\frac{n}{2}} \hat{f}^{n+1}\}(x) \\
 &= (2\pi)^{\frac{n-1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} (\hat{f}(p))^{n+1} dp \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} \left(\frac{2\alpha}{\alpha^2 + p^2}\right)^{n+1} dp \\
 &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{\alpha}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} \left(\frac{1}{1 + p^2}\right)^{n+1} dp
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

Como estamos interessados em $x = 0$, devemos calcular

$$\int_{-\infty}^{\infty} (g(p))^{n+1} dp = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + p^2}\right)^{n+1} dp, \tag{3.64}$$

com $g(p) = \frac{1}{1 + p^2}$. A integral pode ser determinada através do teorema dos resíduos. Como $p = i$ é um polo simples de g e portanto um polo de ordem $n + 1$ de g^{n+1} , temos que

$$\begin{aligned}
 \text{Res}(g^{n+1}, i) &= \frac{1}{n!} \lim_{p \rightarrow i} \frac{d^n}{dp^n} \left[(p - i)^{n+1} \left(\frac{1}{1 + p^2}\right)^{n+1} \right] \\
 &= \frac{1}{n!} \lim_{p \rightarrow i} \frac{d^n}{dp^n} \frac{1}{(p + i)^{n+1}} \\
 &= \frac{1}{n!} \lim_{p \rightarrow i} \frac{(-1)^n (n + 1) \cdots 2n}{(p + i)^{2n+1}} \\
 &= -\frac{i}{2^{2n+1}} \binom{2n}{n}.
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

Portanto, sendo $p = i$ o único polo de g na região superior do plano complexo, temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} (g(p))^{n+1} dp = 2\pi i \text{Res}(g^{n+1}, i) = \frac{\pi}{4^n} \binom{2n}{n}. \tag{3.66}$$

Além disso a desigualdade $\binom{2n}{n} < 4^n$ é facilmente demonstrada por indução.

Para $n = 1$, $\binom{2}{1} = 2 < 4 = 4^1$. Assumindo que ela seja válida para n , temos

$$\begin{aligned} \binom{2(n+1)}{n+1} &= \binom{2n}{n} \frac{(2n+2)(2n+1)}{(n+1)^2} \\ &= \binom{2n}{n} \left(4 - \frac{2}{n+1}\right) \\ &< 4 \binom{2n}{n} \\ &< 4 \cdot 4^n = 4^{n+1} \end{aligned} \tag{3.67}$$

e o resultado segue.

Finalmente, com essas relações temos que

$$\begin{aligned} I_t &\leq \underbrace{(f * \dots * f)}_{n+1 \text{ vezes}}(0) \\ &= \left(\frac{2}{\alpha}\right)^n \frac{1}{4^n} \binom{2n}{n} \\ &< \left(\frac{2}{\alpha}\right)^n, \end{aligned} \tag{3.68}$$

e o lema está demonstrado com $c_\alpha = 2/\alpha$. \square

Com o lema acima, podemos ver que as contrações de funções de correlação podem ser cotadas por termos da forma c_α^n , de maneira que se J é suficientemente pequeno, a série perturbativa da função de dois pontos em potências de J tem sua convergência assegurada. Junto com os resultados da seção anterior, demonstramos

Teorema 3.2. *Para a cadeia de osciladores harmônicos com reservatórios em todos os sítios com dinâmica dada por (3.1), no caso de interação entre primeiros vizinhos $J_{jl} = J(\delta_{l,j+1} + \delta_{l,j-1})$, com J suficientemente pequeno, a lei de Fourier*

$$\mathcal{F} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = -\frac{\kappa}{N-1} (T_N - T_1) \tag{3.69}$$

é válida na condição de auto-consistência $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle R_j \rangle = 0$ para os reservatórios internos e a condutividade térmica κ é dada por

$$\kappa = \frac{J^2}{2\zeta M} + \mathcal{O}(J^3). \tag{3.70}$$

Capítulo 4

Discretização do tempo e expansão em polímeros

Considerando a apresentação do modelo e o desenvolvimento para o caso harmônico dados no capítulo anterior, para obtermos resultados concretos para cadeias anarmônicas, sejam qualitativos ou quantitativos, se faz necessário o uso de aproximações para facilitar o tratamento da função de dois pontos que permite obter o fluxo de calor no sistema. Uma das abordagens consideradas é a discretização do tempo, ferramenta recorrentemente utilizada em teoria de campos além de necessária para simulações numéricas.

Ao serem introduzidas perturbações na medida Gaussiana, deve-se ressaltar que teorias de perturbação em torno da medida original podem ser incorretas e destituídas de significado. Tomemos como exemplo o caso simples, porém relacionado ao modelo, da medida Gaussiana $d\mu_C = e^{-x^2} dx$ perturbada por uma função da forma $e^{-\lambda x^4}$, com parâmetro λ pequeno. É evidente que a integral

$$I = \int_{\mathbb{R}} e^{-\lambda x^4} d\mu_C < +\infty$$

converge. Entretanto, se consideramos a expansão em séries de potências da

perturbação

$$e^{-\lambda x^4} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n x^{4n}}{n!},$$

e substituirmos tal expressão na série, poderíamos considerar, em uma análise perturbativa, apenas os primeiros termos da expansão devido ao fato de λ ser pequeno. Mas o n -ésimo termo da série pode ser integrado usando o teorema de Wick:

$$I_n = \int_{\mathbb{R}} \frac{(-\lambda)^n x^{4n}}{n!} d\mu_{\mathcal{C}} = \frac{(-\lambda)^n}{n!} (4n-1)!! \mathcal{C}^{2n},$$

onde $\mathcal{C} = \langle x^2 \rangle$ é o valor da função de dois pontos. Não é difícil verificar que a série $\sum_n I_n$ é divergente (de fato, temos até mesmo que $\lim_{n \rightarrow \infty} I_n = \infty$). Tal fato ocorre, pois a série não converge uniformemente em \mathbb{R} , de modo que não podemos trocar a ordem do somatório e da integral. Dessa maneira, fica claro que os termos dessa série não podem ser usados para se justificar uma análise perturbativa rigorosa, mesmo considerando o regime de λ pequeno. Esse exemplo simples ilustra a necessidade de se fazer perturbações sobre as medidas corretas, o que em geral pode ser difícil de se justificar com rigor.

No nosso caso, estamos interessados em estudar o formalismo integral desenvolvido no [Capítulo 2](#), em especial o [Teorema 2.2](#) para o caso anarmônico. Entretanto, devido a um argumento análogo ao usado acima, não é possível estabelecer uma teoria de perturbação ingênua nesse caso que é justificada rigorosamente da mesma maneira que foi feita no [Capítulo 3](#), pois a perturbação anarmônica passa a ser dominante. Para que pudesse ser feita uma análise rigorosa, foi introduzida a discretização do tempo e considerada certa *single spin distribution* (ssd) não trivial para a análise. Uma expansão em polímeros será então desenvolvida para mostrar a convergência uniforme de uma representação em série para o formalismo integral e as funções de dois pontos necessárias para o cálculo do fluxo de calor. O resultado obtido foi publicado em [\[36\]](#).

4.1 Discretização do tempo para o caso harmônico

Primeiramente, como motivação e verificação da razoabilidade dos resultados obtidos, analisaremos a discretização do tempo para o caso harmônico, i.e. $\lambda = 0$, pois nesse caso, além do resultado aproximado da análise perturbativa desenvolvida no capítulo anterior, o resultado exato para o problema foi feito em [3] para o caso de interação entre primeiros vizinhos e a cadeia homogênea.

Consideramos então a dinâmica dada por

$$d\varphi = -A\varphi dt + \sigma dB, \quad (4.1)$$

com a simplificação de massas unitárias $m_j = 1$ e de homogeneidade da cadeia $M_j = M, \zeta_j = \zeta$ e desenvolvemos a solução da dinâmica como no capítulo anterior. Considerando um espaçamento temporal discreto ε e o tempo assumindo valores $t = n\varepsilon$, com $n = 0, 1, 2, \dots$, temos uma nova expressão para a covariância $\mathcal{C}(t, t)$ anteriormente dada por (2.24). Passamos a ter então

$$\mathcal{C}(t, t) = \sum_{n=0}^{\frac{t}{\varepsilon}-1} \varepsilon e^{-n\varepsilon A^0} \sigma^2 e^{-n\varepsilon A^0 \dagger}. \quad (4.2)$$

Para o cálculo, usamos a expressão simplificada de (2.25)

$$\exp(-A^0 t) = e^{-t\frac{\zeta}{2}} \left[\cosh(t\rho) \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} + \frac{\sinh(\rho t)}{\rho} \begin{pmatrix} \frac{\zeta}{2} & I \\ -\mathcal{M} & -\frac{\zeta}{2} \end{pmatrix} \right], \quad (4.3)$$

onde $\rho = [(\zeta/2)^2 - M]^{1/2}$.

A partir da expressão acima, temos que

$$e^{-A^0 s} \sigma^2 e^{-A^0 \dagger s} = a_s^2 \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \gamma \end{pmatrix} + b_s \begin{pmatrix} 0 & \gamma \\ \gamma & -\zeta\gamma \end{pmatrix} + b_s^2 \begin{pmatrix} \gamma & -\frac{\zeta}{2}\gamma \\ \frac{\zeta}{2}\gamma & \frac{\zeta^2}{4}\gamma \end{pmatrix} \right], \quad (4.4)$$

onde $\gamma_{ij} = \gamma_i \delta_{ij}$ e

$$a_s = \exp(-\zeta s/2) \cosh(\rho s), \quad (4.5)$$

$$b_s = \frac{\tanh(\rho s)}{\rho}. \quad (4.6)$$

O cálculo dos somatórios de (4.2) com limite superior finito é muito longo e não apresenta expressões simples. Como entretanto podemos usar o limite em que $t \rightarrow \infty$ para o estudo do fluxo de calor no regime estacionário, podemos obter expressões mais simplificadas com séries em vez de somatórios finitos. As séries a serem calculadas são

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_s^2 = \frac{e^{\varepsilon\zeta} (1 - 2e^{\varepsilon\zeta+2\varepsilon\rho} + 4e^{2\varepsilon\zeta+2\varepsilon\rho} - 3e^{\varepsilon\zeta+4\varepsilon\rho} - 3e^{\varepsilon\zeta} + 2e^{2\varepsilon\rho} + e^{4\varepsilon\rho})}{4(e^{\varepsilon\zeta} - 1)(e^{\varepsilon\zeta} - e^{2\varepsilon\rho})(e^{\varepsilon\zeta+2\varepsilon\rho} - 1)}, \quad (4.7)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_s^2 b_s = \frac{e^{\varepsilon\zeta} (e^{4\varepsilon\rho} - 1)}{4\rho (e^{\varepsilon\zeta} - e^{2\varepsilon\rho})(e^{\varepsilon\zeta+2\varepsilon\rho} - 1)}, \quad (4.8)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_s^2 b_s^2 = \frac{e^{\varepsilon\zeta} (e^{\varepsilon\zeta} + 1) (e^{2\varepsilon\rho} - 1)^2}{4\rho^2 (e^{\varepsilon\zeta} - 1) (e^{\varepsilon\zeta} - e^{2\varepsilon\rho})(e^{\varepsilon\zeta+2\varepsilon\rho} - 1)}. \quad (4.9)$$

Mesmo para o limite de $t \rightarrow \infty$, as expressões ainda são grandes e complicadas. Portanto, faremos uma expansão no parâmetro ε de espaçamento temporal, que pode ser naturalmente considerado pequeno. Expandindo até primeira ordem em ε e simplificando as expressões, obtemos

$$C \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(t, t) = \begin{pmatrix} \mathcal{T}\mathcal{M}^{-1} & 0 \\ 0 & (1 + \varepsilon\zeta)\mathcal{T} \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

que tende para a covariância esperada da medida de Gibbs quando $\varepsilon \rightarrow 0$, como esperado. Podemos então calcular a aproximação para a covariância (2.23) fazendo a substituição $\mathcal{C}(s, s) \mapsto C$, que não altera o fluxo do estado estacionário como mostrado anteriormente. Usando as equações (4.3) e (4.10), obtemos para $t > s$ e $\tau = t - s$

$$\mathcal{C}(t, s) \simeq e^{-A^0\tau} C = \begin{pmatrix} D(t, s) & E(t, s) \\ G(t, s) & H(t, s) \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

onde

$$\langle q_j(t)q_i(s) \rangle \simeq D_{jl}(t, s) = \frac{T_j}{M} e^{-\zeta\tau/2} \left[\cosh(\rho\tau) + \frac{\zeta}{2\rho} \sinh(\rho\tau) \right] \delta_{jl} \quad (4.12)$$

$$\langle q_j(t)p_i(s) \rangle \simeq E_{jl}(t, s) = \frac{T_j}{\rho} e^{-\zeta\tau/2} (1 + \varepsilon\zeta) \sinh(\rho\tau) \delta_{jl} \quad (4.13)$$

$$\langle p_j(t)q_i(s) \rangle \simeq G_{jl}(t, s) = -\frac{T_j}{\rho} e^{-\zeta\tau/2} \sinh(\rho\tau) \delta_{jl} \quad (4.14)$$

$$\langle p_j(t)p_i(s) \rangle \simeq H_{jl}(t, s) = T_j e^{-\zeta\tau/2} (1 + \varepsilon\zeta) \left[\cosh(\rho\tau) - \frac{\zeta}{2\rho} \sinh(\rho\tau) \right] \delta_{jl} \quad (4.15)$$

Tendo a covariância da medida μ_C sem interação, pelo teorema de Girsanov podemos obter a nova medida μ para o processo (4.1). Procedemos como descrito no capítulo anterior, mas no lugar de (3.2), ao discretizarmos o tempo, devemos fazer as substituições

$$s \mapsto n\varepsilon, \quad (4.16)$$

$$\int_0^t \mapsto \sum_{n=0}^{\frac{t}{\varepsilon}-1}, \quad (4.17)$$

$$ds \mapsto \varepsilon, \quad (4.18)$$

$$d\phi(s) \mapsto \phi(s + \varepsilon) - \phi(s). \quad (4.19)$$

Fazendo as substituições e explicitando q e p , obtemos

$$W = \sum_{k=1}^4 W_k, \quad (4.20)$$

$$W_1 = \sum_{s,i,j} \varepsilon M \gamma_i^{-1} J_{ij} q_i(s) q_j(s), \quad (4.21)$$

$$W_2 = \sum_{s,i,j} (\varepsilon\zeta - 1) \gamma_i^{-1} J_{ij} p_i(s) q_j(s), \quad (4.22)$$

$$W_3 = \sum_{s,i,j} \gamma_i^{-1} J_{ij} p_i(s + \varepsilon) q_j(s), \quad (4.23)$$

$$W_4 = \sum_{s,i,j,j'} \frac{1}{2} \varepsilon \gamma_i^{-1} J_{ij'} J_{ij} q_{j'}(s) q_j(s). \quad (4.24)$$

Temos para o cálculo da função de dois pontos

$$\langle \varphi_u(t) \varphi_v(s) \rangle = \frac{\int \phi_u(t) \phi_v(s) Z(t) d\mu_{\mathcal{C}}}{\int Z(t) d\mu_{\mathcal{C}}}. \quad (4.25)$$

Fazemos então uma análise perturbativa e expandindo até primeira ordem em J , i.e., no regime de interações fracas, obtemos

$$\langle \varphi_u(t) \varphi_v(s) \rangle = \langle \phi_u(t) \phi_v(s) (1 - W) \rangle_0 \times \langle 1 - W \rangle_0^{-1}, \quad (4.26)$$

onde $\langle \cdot \rangle_0$ é a média com relação à medida $\mu_{\mathcal{C}}$. Expandindo o denominador e mantendo apenas termos de primeira ordem, encontramos

$$\langle \varphi_u(t) \varphi_v(s) \rangle = \langle \phi_u(t) \phi_v(s) \rangle_0 - \langle \phi_u(t) \phi_v(s); W \rangle_0 \quad (4.27)$$

onde $\langle \cdot; \cdot \rangle_0$ é a função de correlação truncada, i.e., $\langle A; B \rangle_0 = \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0$. Para o fluxo de calor no estado estacionário, queremos

$$\langle p_u q_v \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_u(t) q_v(t) \rangle. \quad (4.28)$$

Calculamos então cada termo. O termo $\langle p_u q_v \rangle_0$ é nulo. Para o próximo termo

$$I = \langle p_u(t) q_v(t); W_1 \rangle_0 = \left\langle p_u(t) q_v(t); \sum_{s,i,j} \varepsilon M \gamma_i^{-1} J_{ij} q_i(s) q_j(s) \right\rangle_0. \quad (4.29)$$

Usando o teorema de Wick e simplificando a expressão, obtemos

$$I = \sum_{s,i,j} \varepsilon M \gamma_i^{-1} J_{ij} [E_{vi}(t, s) G_{uj}(t, s) + E_{vj}(t, s) G_{ui}(t, s)] \quad (4.30)$$

$$= \sum_{n=0}^{\frac{t}{\varepsilon}-1} \varepsilon M J_{uv} E_{vv}(t, n\varepsilon) G_{uu}(t, n\varepsilon) (\gamma_u^{-1} + \gamma_v^{-1}). \quad (4.31)$$

Quando n varia entre 0 e $\frac{t}{\varepsilon} - 1$, $\tau = t - n\varepsilon$, varia de t até ε . Fazendo $\tau = m\varepsilon$, com $m \in \mathbb{N}$, no limite $t \rightarrow \infty$, podemos substituir o somatório por uma série em m

$$I = \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon M J_{uv} E_{vv}(\tau) G_{uu}(\tau) (\gamma_u^{-1} + \gamma_v^{-1}). \quad (4.32)$$

Substituindo as expressões de $E(\tau)$ e $G(\tau)$, calculamos a série. O resultado até primeira ordem em ε é

$$I = -\frac{J_{uv}}{4\zeta M}(T_u + T_v). \quad (4.33)$$

Fazemos procedimentos análogos para o cálculo dos outros termos.

Para W_2 :

$$\begin{aligned} II &= \langle p_u(t)q_v(t); W_2 \rangle_0 \\ &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{s,i,j} (\varepsilon\zeta - 1)\gamma_i^{-1} J_{ij} p_i(s)q_j(s) \right\rangle_0 \\ &= \sum_{s,i,j} (\varepsilon\zeta - 1)\gamma_i^{-1} J_{ij} [F_{vi}(t, s)G_{uj}(t, s) + E_{vj}(t, s)H_{ui}(t, s)] \\ &= \sum_{n=0}^{\frac{t}{\varepsilon}-1} (\varepsilon\zeta - 1) J_{uv} [\gamma_v^{-1} F_{vv}(t, n\varepsilon)G_{uu}(t, n\varepsilon) + \gamma_u^{-1} E_{vv}(t, n\varepsilon)H_{uu}(t, n\varepsilon)]. \end{aligned} \quad (4.34)$$

No limite de $t \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} II &= \langle p_u q_v; W_2 \rangle_0 \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} (\varepsilon\zeta - 1) J_{uv} [\gamma_v^{-1} F_{vv}(\tau)G_{uu}(\tau) + \gamma_u^{-1} E_{vv}(\tau)H_{uu}(\tau)] \\ &= \frac{J_{uv}}{4\zeta^2 M} (T_u - T_v) \frac{1}{\varepsilon} + \frac{J_{uv}}{4\zeta M} T_v + \frac{J_{uv}}{M} \left(\frac{5}{24} T_v - \frac{1}{4} T_u \right) \varepsilon; \end{aligned} \quad (4.35)$$

Para W_3 :

$$\begin{aligned} III &= \langle p_u(t)q_v(t); W_3 \rangle_0 \\ &= \left\langle p_u(t)q_v(t); \sum_{s,i,j} \gamma_i^{-1} J_{ij} p_i(s + \varepsilon)q_j(s) \right\rangle_0 \\ &= \sum_{s,i,j} \gamma_i^{-1} J_{ij} [F_{vi}(t, s + \varepsilon)G_{uj}(t, s) + E_{vj}(t, s)H_{ui}(t, s + \varepsilon)] \\ &= \sum_{n=0}^{\frac{t}{\varepsilon}-1} J_{uv} [\gamma_v^{-1} F_{vv}(t, (n+1)\varepsilon)G_{uu}(t, n\varepsilon) + \gamma_u^{-1} E_{vv}(t, n\varepsilon)H_{uu}(t, (n+1)\varepsilon)]. \end{aligned} \quad (4.36)$$

No limite de $t \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned}
 III &= \langle p_u q_v; W_3 \rangle_0 \\
 &= \sum_{m=1}^{\infty} J_{uv} [\gamma_v^{-1} F_{vv}(\tau - \varepsilon) G_{uu}(\tau) + \gamma_u^{-1} E_{vv}(\tau) H_{uu}(\tau - \varepsilon)] \\
 &= \frac{J_{uv}}{4\zeta^2 M} (T_v - T_u) \frac{1}{\varepsilon} + \frac{J_{uv}}{4\zeta M} (2T_v - T_u) + \\
 &\quad + J_{uv} \left[\frac{7}{24M} T_v + \frac{1}{8\zeta^2} (T_u - T_v) \right] \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

Como o termo associado com W_4 é de segunda ordem em J , temos

$$\begin{aligned}
 \langle p_u q_v \rangle &= -I - II - III \\
 &= \frac{J_{uv}}{2\zeta M} (T_u - T_v) + J_{uv} \left[\frac{1}{8\zeta^2} (T_v - T_u) + \frac{1}{4M} (T_u - 2T_v) \right] \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Usando (2.11), podemos calcular o fluxo de calor no estado estacionário a partir de (4.38):

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle &= \left\langle \sum_{l>j} \frac{J_{lj}}{2} (q_j - q_l) (p_j + p_l) \right\rangle \\
 &= \sum_{l>j} \left[\frac{J_{lj}^2}{2\zeta M} (T_l - T_j) + J_{lj}^2 \left(\frac{3}{4M} - \frac{1}{8\zeta^2} \right) \varepsilon (T_l - T_j) \right].
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

Se considerarmos apenas uma interação entre primeiros vizinhos $J_{lj} = J\delta_{|l-j|=1}$, obtemos

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \frac{J^2}{2\zeta M} (T_{j+1} - T_j) + J^2 \left(\frac{3}{4M} - \frac{1}{8\zeta^2} \right) \varepsilon (T_{j+1} - T_j) \tag{4.40}$$

Seguindo o mesmo procedimento do capítulo anterior, podemos verificar que a lei de Fourier continua válida, de modo que

$$\mathcal{F} = \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = -\frac{\kappa}{N-1} (T_N - T_1), \tag{4.41}$$

com a condutividade térmica

$$\kappa = \frac{J^2}{2\zeta M} + J^2 \left(\frac{3}{4M} - \frac{1}{8\zeta^2} \right) \varepsilon. \tag{4.42}$$

O resultado obtido, reduz-se para o caso do tempo contínuo, analisado anteriormente ao fazermos o limite $\varepsilon \rightarrow 0$, como era esperado. Esse estudo por sua vez, no regime considerado de interações fracas (J pequeno), coincide com o resultado exato do modelo feito em [3], como também foi mostrado. Pode se notar também que a correção no fluxo em primeira ordem em ε , não apresenta resultados inesperados, mas apenas uma mudança na condutividade em termos dos parâmetros do sistema. Portanto, tal análise fornece uma justificativa da razoabilidade das aproximações consideradas para o estudo de outros casos, além de ser necessária para o aprimoramento do tratamento rigoroso descrito nas próximas seções.

4.2 Discretização do tempo para o caso anarmônico

A partir do que foi exposto na seção anterior, considera-se então a discretização para o caso de sistemas com potenciais *on-site* anarmônicos. Esse caso foi considerado em [35], para o qual foi encontrada o fluxo de calor no estado estacionário e a condutividade térmica, no caso de alta anarmonicidade (λ grande) e pequena diferença de temperatura ($T_i = T + a_i$ com $a_i \ll T$). Apresentamos aqui o procedimento.

Estamos interessados em estudar as correlações cujas expressões são dadas pelo Teorema 2.2. Após a discretização, seguindo as mesmas substituições da seção anterior, obtemos uma nova expressão para as funções de

dois pontos dada por

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{u_1}(t_1) \varphi_{u_2}(t_2) \rangle = & \\
 & \int \phi_{u_1}(t_1) \phi_{u_2}(t_2) \exp \left\{ - \sum_{s,i,j,\dots} \varepsilon \left[\frac{1}{\gamma_i} \phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \phi_i(s + \varepsilon) + \right. \right. \\
 & + \frac{\lambda}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) \phi_i(s + \varepsilon) + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \frac{M_{i-N}}{\gamma_i} \phi_{i-N}(s) + \\
 & + \frac{\lambda_i}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) M_{i-N} \phi_{i-N}(s) + \frac{1}{2\gamma_i} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) + \\
 & \left. \left. + \frac{\lambda^2}{2\gamma_i} [P'(\phi_{i-N}(s))]^2 + \frac{\lambda}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) \right] \right\} \frac{d\mu_{\mathcal{C}_{\text{disc}}}}{\tilde{\mathcal{N}}}, \quad (4.43)
 \end{aligned}$$

onde, como anteriormente estabelecido, $s, s', t, \dots \in \{\varepsilon, 2\varepsilon, \dots, \mathfrak{T}\}$; $j, j' \in \{1, 2, \dots, N\}$; $i, i' \in \{N, N+1, \dots, 2N\}$; $k, k' \in \{1, 2, \dots, 2N\}$; o denominador $\tilde{\mathcal{N}}$ é igual ao numerador com $\phi_{u_1} = \phi_{u_2} = 1$ e foi introduzido para manter normalizada a medida quadrática discreta perturbada $\exp\{\dots\} d\mu_{\mathcal{C}_{\text{disc}}}$: a medida original dada por $Z(\mathfrak{T}) d\mu_{\mathcal{C}}$, que aparece anteriormente é normalizada.

Considerando o potencial anarmônico $P(\phi) = \phi^4$, para cálculos explícitos é implementada uma análise perturbativa, similar à descrita anteriormente para o caso harmônico, porém não mais sobre a medida quadrática, pois, como motivado anteriormente, a perturbação anarmônica na medida quadrática impossibilita uma expansão que pode ser rigorosamente justificada sobre a última, já que passa a ser dominante. Em resumo, nós reescrevemos $\exp[-W(\phi)] d\mu_{\mathcal{C}}$ como $\exp[-\tilde{W}(\phi)] d\nu$, onde $d\nu$ é uma *single spin distribution* (ssd) construída de maneira específica. Em vez de considerarmos os campos ϕ_j e ϕ_i separadamente, como seria usual, juntaremos em uma mesma célula pares da forma $\phi_j(s)$ e $\phi_i(s + \varepsilon)$ com $i = j + N$ (obviamente $\phi_j(\mathfrak{T})$ e $\phi_i(0)$ não possuem pares). Precisamente, nossa ssd é dada pela expressão

$$\begin{aligned}
 d\nu(\phi_j(s), \phi_{i=j+N}(s + \varepsilon)) = \exp \left\{ \varepsilon \left[-\frac{1}{2} \lambda^2 \gamma_j^{-1} \phi_j^6(s) - \right. \right. \\
 \left. \left. - \frac{1}{2T_i} \phi_i^2(s + \varepsilon) - \gamma_j^{-1} \lambda \phi_j^3(s) \phi_i(s + \varepsilon) + \dots \right] \right\} d\phi_j(s) d\phi_i(s + \varepsilon) / \tilde{\mathcal{N}}, \quad (4.44)
 \end{aligned}$$

onde as reticências indicam termos subdominantes, $\tilde{\mathcal{N}}$ é a normalização e

$\phi_i^2(s + \varepsilon)$ foi extraído de $(\phi, \mathcal{C}^{-1}\phi)$, que vem do potencial harmônico relacionado à medida Gaussiana. Além disso, $\tilde{W}(\phi)$ é dado pelos termos subdominantes que não entram na *ssd*, tanto de $\exp[-W(\phi)]$ quanto de $d\mu_{\mathcal{C}}$, i.e.

$$\begin{aligned} \tilde{W}(\phi) = & - \sum_{s,i,j,\dots} \varepsilon \left[\phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \gamma_i^{-1} \phi_i(s + \varepsilon) + \right. \\ & + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \frac{M_{i-N}}{\gamma_i} \phi_{i-N}(s) + \frac{1}{2\gamma_i} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) + \frac{\lambda}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) + \\ & \left. + \frac{1}{2} \phi_k(s) \tilde{\mathcal{C}}_{k,k'}^{-1}(s, s') \phi_{k'}(s') \right], \quad (4.45) \end{aligned}$$

onde $\tilde{\mathcal{C}}_{k,k'}^{-1}$ é a parte quadrática de $\mathcal{C}_{k,k'}^{-1}$ sem os termos já considerados na *ssd*.

Percebemos que, essencialmente, ϕ_i^2 e ϕ_j^6 dominam o comportamento da *ssd* acima e nas contas a seguir. Portanto, no formalismo aqui descrito, a representação integral para as funções de dois pontos é dado pelo produto dessa *ssd* e da exponencial envolvendo termos das interações fracas J , que acoplam diferentes células e os termos finais de $(\phi, \mathcal{C}^{-1}\phi)$, que também são pequenos no regime de anarmonicidade alta. Por exemplo, a parte envolvendo ϕ_j , ao reescalarmos o termo dominante $\lambda^2 \phi_j^6$ como $\tilde{\phi}_j^6$ na *ssd*, terá $\tilde{\phi}_j$ e potências de $1/\lambda$.

Agora executaremos uma análise perturbativa considerando apenas termos de primeira ordem em $\exp\{-\tilde{W}(\phi)\}$, i.e., tomaremos $\exp[-\tilde{W}(\phi)] \approx 1 - \tilde{W}(\phi)$. Temos então, como primeiro termo de contribuição importante

$$\begin{aligned} & \int (\phi_{i-N}(\mathfrak{I}) \phi_{i+1}(\mathfrak{I})) \cdot \varepsilon [\lambda \gamma_{i+1}^{-1} \phi_{i+1-N}^3(\mathfrak{I} - \varepsilon) \phi_{i+1}(\mathfrak{I})]_* \cdot \\ & \varepsilon [\lambda \gamma_{i+1}^{-1} \phi_{i+1-N}^3(\mathfrak{I} - 1) \mathcal{J}_{i+1,i-N} \phi_{i-N}(\mathfrak{I} - \varepsilon)]. \\ & \varepsilon [\phi_{i-N}(\mathfrak{I} - \varepsilon) \mathcal{C}_{i-N,i-N}^{-1}(\mathfrak{I} - \varepsilon, \mathfrak{I}) \phi_{i-N}(\mathfrak{I})] d\tilde{\nu}(\phi) \sim c'(\varepsilon) J \frac{1}{\lambda^{4/3}} \frac{T_{i+1}^{2/3}}{T_i}, \quad (4.46) \end{aligned}$$

onde $[\cdot]_*$ vem do “termo cruzado” da *ssd*, $d\tilde{\nu}$ é a parte principal da *ssd*, que envolve ϕ_i^2 e ϕ_j^6 e c' é uma constante. Uma segunda contribuição importante

vem de termos similares a

$$\int (\phi_{i-N}(\mathfrak{T})\phi_{i+1}(\mathfrak{T})) \cdot \varepsilon[\phi_{i-N}(\mathfrak{T} - \varepsilon)\mathcal{J}_{i-N,i+1}^\dagger\gamma_{i+1}^{-1}\phi_{i+1}(\mathfrak{T})] \cdot \varepsilon[\phi_{i-N}(\mathfrak{T} - \varepsilon)\mathcal{C}_{i-N,i-N}^{-1}(\mathfrak{T} - \varepsilon, \mathfrak{T})\phi_{i-N}(\mathfrak{T})]d\tilde{\nu}(\phi) \sim c''J\frac{1}{\lambda^{4/3}}\frac{1}{T_i^{1/3}}. \quad (4.47)$$

Portanto, somando todos os termos dominantes e tomando o limite de $\mathfrak{T} \rightarrow \infty$ teremos contribuições da forma $T^{-1/3}$. Para um cálculo explícito do fluxo de calor e da condutividade, consideramos a diferença de temperatura pequena entre sítios vizinhos, de modo que

$$T_{i+1}^\alpha - T_i^\alpha \approx \alpha T_i^{\alpha-1}(T_{i+1} - T_i), \quad (4.48)$$

e obtemos para o fluxo de calor dado por (2.10)

$$\mathcal{F}_{j,j+1} \approx -c\frac{J^2}{\lambda^{4/3}}\frac{1}{T_j^{4/3}}(T_{j+1} - T_j). \quad (4.49)$$

A partir do fluxo local $\mathcal{F}_{j,j+1}$ podemos seguir como anteriormente para o cálculo da condutividade. Pela condição de auto-consistência, não há fluxo líquido de calor entre os sítios e os reservatórios internos e temos

$$\mathcal{F}_{1,2} = \mathcal{F}_{2,3} = \dots = \mathcal{F}_{N-1,N} \equiv \mathcal{F}. \quad (4.50)$$

Essas equações junto com (4.49), nos dão

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\chi T_1^\alpha &= T_1 - T_2 \\ \mathcal{F}\chi T_2^\alpha &= T_2 - T_3 \\ &\vdots \\ \mathcal{F}\chi T_{N-1}^\alpha &= T_{N-1} - T_N, \end{aligned} \quad (4.51)$$

com $\chi = c\lambda^{4/3}/J^2$ e $\alpha = 4/3$. Somando todas as expressões acima, obtemos

$$\mathcal{F} = \kappa\frac{(T_1 - T_N)}{N - 1}, \quad (4.52)$$

onde

$$\kappa = \chi^{-1}(T_1^\alpha + \dots + T_{N-1}^\alpha)^{-1}(N - 1). \quad (4.53)$$

Para uma pequena diferença de temperatura entre as extremidades, podemos considerar $T_j \approx T$ na soma acima e vemos que vale a lei de Fourier com condutividade dada por

$$\kappa \approx \frac{cJ^2}{\lambda^{4/3}T^{4/3}}. \quad (4.54)$$

O resultado encontrado, condiz com resultados obtidos através de simulações numéricas encontrados em [1], com reservatórios apenas nas extremidades, o que indica que pelo menos no regime de alta anarmonicidade, sistemas com reservatórios térmicos internos na condição de auto-consistência se comportam como sistemas com reservatórios apenas nas extremidades.

4.3 Expansão em polímeros

A representação em séries de potências de grandezas observadas é uma ferramenta muito útil em mecânica estatística. A convergência uniforme no volume dessas expansões, dentro de certas condições para os parâmetros, permite definições matemáticas rigorosas das grandezas no limite termodinâmico. Elas são conhecidas em geral como expansões em clusters [16, 44]. Tais expansões originaram-se nos trabalhos de Mayer e Montroll [25] e Kirkwood e Salsburg [20] e foram generalizadas para diversas aplicações como, por exemplo, em teoria de campos.

A ideia básica pode ser ilustrada, considerando a seguinte expansão da medida de Gibbs

$$\begin{aligned} d\mu &= \prod_{i < j} e^{-\beta V(x_i - x_j)} dx = \prod_{i < j} [1 + (e^{-\beta V(x_i - x_j)} - 1)] dx \\ &= \sum_{\Gamma} \prod_{(i,j) \in \Gamma} (e^{-\beta V(x_i - x_j)} - 1) dx, \end{aligned}$$

onde Γ é o conjunto de pares não-ordenados (i, j) , i.e. grafos de Mayer, e a soma é feita em todos os grafos. Essa fórmula expressa a interação entre partículas i e j distintas, $e^{-\beta V(x_i - x_j)}$, como uma soma entre o termo

de interação nula, 1, e uma perturbação $e^{-\beta V(x_i - x_j)} - 1$ que é pequena para pequenas temperaturas β^{-1} .

Apesar de serem usadas em diversas aplicações distintas e empregarem fundamentalmente as mesmas ideias, em geral há a presença de especificações especiais e *ad hoc*, de modo que a teoria tem que ser desenvolvida separadamente em cada caso. A ideia da noção de polímeros unifica essas várias expansões. Isso é feito através de uma certa definição e axiomatização separada da teoria em geral, de modo que para casos específicos, basta ser feita a verificação dos axiomas. Além do mais, tal ferramenta faz uma separação clara da teoria em duas componentes distintas: combinatória para a contagem do número de grafos e análise para estimar a contribuição de cada grafo.

Faremos a seguir, de modo a manter o texto auto-contido, uma apresentação básica das definições, fórmulas e resultados da teoria geral de polímeros, que serão depois utilizados especificamente para o nosso caso. Omitiremos as demonstrações, citando apenas referências. A exposição é baseada em [37] e [46].

Seja A um conjunto finito. Denotaremos por $|A|$ o número de elementos de A .

Definição 4.1 (Grafo). Um grafo g em A é uma coleção $\{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}$ de pares distintos de elementos de A , isto é, $\gamma_i = \{x_i, y_i\} \subset A$ com $x_i \neq y_i$. Os elementos de A são chamados de vértices de g e os elementos γ_i são chamados de ligações (ou arestas) de g .

Definição 4.2 (Grafo conexo). Um grafo $g = \{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}$ em A é dito conexo se para quaisquer $B, C \subset A$, tais que $B \cup C = A$ e $B \cap C = \emptyset$, existe uma ligação γ_i de g tal que $\gamma_i \cap B \neq \emptyset$ e $\gamma_i \cap C \neq \emptyset$.

Definição 4.3 (Árvore). Uma árvore τ em A é um grafo conexo tal que $|\tau| = |A| - 1$.

Definição 4.4 (Número de incidência). O número de incidência (ou grau) d_x do vértice x do grafo g é o número de ligações $\gamma \in g$, tais que $x \in \gamma$.

Definição 4.5 (Polímero). Um polímero é um elemento R de um conjunto P cujos elementos têm a propriedade de se interceptarem ou não, i.e., se $R_i, R_j \in P$ então $R_i \cap R_j \neq \emptyset$ (eles se interceptam) ou $R_i \cap R_j = \emptyset$ (eles não se interceptam).

Denotaremos por Γ_A o conjunto de todos os grafos em A , por G_A o conjunto de todos os grafos conexos em A e por T_A o conjunto de todas as árvores em A . Portanto $T_A \subset G_A \subset \Gamma_A$.

Denotaremos ainda por Γ_n o conjunto de todos os grafos padrões em $I_n = \{1, 2, \dots, n\}$, por G_n o conjunto de todos os grafos padrões conexos em I_n e por T_n o conjunto de todas as árvores em n . Portanto $T_n \subset G_n \subset \Gamma_n$.

Começamos com um lema relacionado à contagem de árvores.

Lema 4.6 (Fórmula de Cayley). *O número de árvores $\tau \in T_n$ que possuem números de incidência fixos e iguais a d_1, d_2, \dots, d_n é dado por*

$$\tau(n; d_1, \dots, d_n) = \sum_{\substack{\tau \in T_n: \\ \tau \approx \{d_1, \dots, d_n\}}} 1 = \frac{(n-2)!}{n \prod_{i=1}^n (d_i - 1)!}. \quad (4.55)$$

Além disso, a quantidade de árvores de n vértices é

$$|T_n| = \sum_{\tau \in T_n} 1 = n^{n-2} \quad (4.56)$$

Demonstração: Lema 3.1 da Seção 3.1 de [37]. □

Estudaremos agora como o desenvolvimento da expansão em polímeros pode ser aplicada a uma grande classe de sistemas de spin na rede \mathbb{Z}^d de dimensão d . Seja $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$. Em cada sítio $x \in \Lambda$ definimos uma variável aleatória ϕ_x , denominada spin ou variável de spin do sítio x , que assume valores em algum espaço de probabilidades $(\Omega_x, d\mu(\phi_x))$. Vamos assumir que $(\Omega_x, d\mu(\phi_x))$ não depende do sítio x , ou seja, é invariante por translação. Uma configuração do sistema ϕ é dada quando são especificados os valores $\phi_x \in \Omega_x$ para todo $x \in \Lambda$, i.e., $\phi = \{\phi_x\}_{x \in \Lambda}$.

A energia de interação do sistema é dada pelo Hamiltoniano

$$H = \sum_{\{i,j\} \subset \Lambda} \Phi(\{i,j\}, \phi), \quad (4.57)$$

onde $\Phi(\{i,j\}, \phi)$ é uma interação de dois corpos, ou seja, é uma função real que depende dos sítios i e j e da configuração ϕ do sistema.

Definimos então o *ensemble* canônico para o sistema. A medida de probabilidade de encontrarmos o sistema em uma dada configuração ϕ com energia H e na temperatura β^{-1} é dada por

$$\text{Prob}(\phi) = \frac{e^{-\beta H} d\mu(\phi)}{Z_\Lambda(\beta)}, \quad (4.58)$$

onde $d\mu(\phi)$ é a medida produto

$$d\mu(\phi) = \prod_{x \in \Lambda} d\mu(\phi_x) \quad (4.59)$$

e $Z_\Lambda(\beta)$ é a função partição do sistema

$$\begin{aligned} Z_\Lambda(\beta) &= \int d\mu(\phi) e^{-\beta H} \\ &= \int d\mu(\phi) \exp \left[-\beta \sum_{\{i,j\} \subset \Lambda} \Phi(\{i,j\}, \phi) \right]. \end{aligned} \quad (4.60)$$

A função partição $Z_\Lambda(\beta)$ é a principal função no estudo das propriedades termodinâmicas do sistema, pois a partir dela podemos obter outras propriedades do mesmo.

Se P é o conjunto das partes de Λ , i.e., $P = \{R : R \subset \Lambda\}$, através da noção usual de interseção de conjuntos de dois elementos $R_i, R_j \in P$, P é um conjunto de polímeros. Através de uma expansão em série de Mayer, podemos reescrever a função partição $Z_\Lambda(\beta)$ como um expansão em polímeros.

Para isso, faremos o uso de duas identidades algébricas. A primeira é uma expansão em grafos de Mayer. Seja $f_{\{i,j\}}$ uma função real que depende do par não ordenado $\{i,j\} \subset \Lambda$. Observamos que

$$\prod_{\{i,j\} \subset \Lambda} (1 + f_{\{i,j\}}) = 1 + \sum_{g \in \Gamma_\Lambda} \prod_{\{i,j\} \in g} f_{\{i,j\}}. \quad (4.61)$$

A segunda identidade separa o somatório $\sum_{g \in \Gamma_\Lambda}$ em suas componentes conexas, i.e.,

$$\sum_{g \in \Gamma_\Lambda} 1 = \sum_{\substack{\{R_1, \dots, R_n\}: \\ R_i \subset \Lambda, R_i \cap R_j = \emptyset, |R_i| \geq 2}} \prod_{k=1}^n \sum_{g \in G_{R_k}} 1, \quad (4.62)$$

onde a primeira soma é feita sobre coleções $\{R_1, \dots, R_n\}$ não ordenadas com n subconjuntos $R_i \subset \Lambda$, que não se interceptam e com $|R_i| \geq 2$ e G_{R_k} é conjunto de todos os grafos conexos em R_k .

Podemos então obter o seguinte

Lema 4.7 (Expansão em polímeros de $Z_\Lambda(\beta)$). *A função partição canônica $Z_\Lambda(\beta)$ definida em (4.60) pode ser escrita como*

$$Z_\Lambda(\beta) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\{R_1, \dots, R_n\}: \\ R_i \subset \Lambda, R_i \cap R_j = \emptyset, |R_i| \geq 2}} \rho(R_1) \cdots \rho(R_n), \quad (4.63)$$

onde $\rho(R)$ é denominada atividade do polímero R e é dada por

$$\rho(R) = \prod_{x \in R} \int d\mu(\phi_x) \sum_{g \in G_R} \prod_{\{i,j\} \in g} (e^{-\beta\Phi(\{i,j\}, \phi)} - 1), \quad (4.64)$$

onde $\sum_{g \in G_R}$ é a soma sobre todos os grafos generalizados conexos em R .

Demonstração: A ideia básica da demonstração é escrever $e^{-\beta\Phi} = 1 + (e^{-\beta\Phi} - 1)$ e em seguida aplicar essa expressão em $Z_\Lambda(\beta)$ juntamente com as identidades (4.61) e (4.62) com $f_{\{i,j\}} = e^{-\beta\Phi(\{i,j\})} - 1$. Detalhes podem ser vistos na seção 4.2 de [37]. \square

Podemos perceber que toda a informação do sistema original está contida na atividade $\rho(R)$. Além disso $\rho(R) \rightarrow 0$ quando $\beta \rightarrow 0$, de modo que é razoável se esperar a convergência dessa expansão quando o parâmetro β é suficientemente pequeno.

O próximo passo é considerar a expansão anterior como a função grand-canônica de um gás de polímeros abstratos $R \in \Lambda$ cuja interação entre

os polímeros é apenas uma interação do tipo “caroço duro repulsivo”, ou seja, a interação entre um par de polímeros $R_i, R_j \in P$ é dada por

$$U(R_i, R_j) = \begin{cases} 0, & \text{se } R_i \cap R_j = \emptyset \\ +\infty, & \text{se } R_i \cap R_j \neq \emptyset \end{cases}. \quad (4.65)$$

Através desse potencial podemos escrever a função partição anterior $Z_\Lambda(\beta)$ como uma função grand-canônica Ξ_Λ dada por

$$\Xi_\Lambda = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\{R_1, \dots, R_n\}: \\ R_i \subset \Lambda, |R_i| \geq 2}} \rho(R_1) \cdots \rho(R_n) e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq n} U(R_i, R_j)}, \quad (4.66)$$

visto que quando os polímeros R_i e R_j se interceptam eles dão contribuição nula para a exponencial, devido ao potencial $U(R_i, R_j)$ ser infinito.

Com essa expansão obtemos claramente a separação entre a teoria geral da expansão de polímeros e as características específicas de cada modelo ao qual será aplicada a teoria. Tais características entram na definição do polímero e da atividade e na verificação das condições necessárias para a convergência da expansão.

Enunciaremos agora um lema para a expansão do logaritmo da função partição em polímeros.

Lema 4.8. *O logaritmo da função partição grand-canônica Ξ_Λ dada por (4.66) é dado pela série*

$$\log \Xi_\Lambda = \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\{R_1, \dots, R_n\}: \\ R_i \subset \Lambda, |R_i| \geq 2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \rho(R_1) \cdots \rho(R_n), \quad (4.67)$$

onde

$$\phi^T(R_1, \dots, R_n) = \begin{cases} 1, & \text{se } n = 1 \\ \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i, j\} \in g} (e^{-U(R_i, R_j)} - 1), & \text{se } n \geq 2 \end{cases}, \quad (4.68)$$

onde G_n é o conjunto dos grafos conexos em $\{1, 2, \dots, n\}$.

Demonstração: Seção 4.4 de [37]. \square

Os valores da função $\phi^T(R_1, \dots, R_n)$ dados por (4.68) são chamados de coeficientes de Ursell. Eles podem ser escritos de uma maneira diferente mais útil para aplicações:

$$\phi^T(R_1, \dots, R_n) = \begin{cases} 1, & \text{se } n = 1 \\ \sum_{\substack{f \in G_n: \\ f \subset g(R_1, \dots, R_n)}} (-1)^{|f|}, & \text{se } n \geq 2 \text{ e } g(R_1, \dots, R_n) \in G_n \\ 0, & \text{se } n \geq 2 \text{ e } g(R_1, \dots, R_n) \notin G_n \end{cases}. \quad (4.69)$$

A demonstração dessa forma de representação pode ser encontrada na Seção 4.4 de [37].

Listaremos agora algumas desigualdades envolvendo grafos árvores importantes para determinações de cotas.

Lema 4.9. *Seja $V_{ij} \geq 0, \forall i, j \in \{1, \dots, n\}$. Então, a seguinte desigualdade vale*

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in \tau} |e^{-V_{ij}} - 1|. \quad (4.70)$$

Demonstração: Corolário 3.3 da Seção 3.6 de [37]. \square

Lema 4.10 (Brydges-Battle-Federbush). *Seja R um conjunto de cardinalidade finita $|R| = n$, $\{V_{xy} : \{x, y\} \subset R\}$ um conjunto com $n(n-1)/2$ números reais e V_x com $x \in R$ um conjunto de n números reais. Se para qualquer $S \subset R$,*

$$\sum_{x \in S} V_x + \sum_{\{x,y\} \subset S} V_{xy} \geq 0, \quad (4.71)$$

então vale a desigualdade

$$\left| \sum_{g \in G_n} \prod_{\{i,j\} \in g} (e^{-V_{ij}} - 1) \right| \leq e^{\sum_{x \in R} V_x} \sum_{\tau \in T_R} \prod_{\{i,j\} \in \tau} |e^{-V_{ij}}|, \quad (4.72)$$

onde T_R é o conjunto das árvores em R .

Demonstração: Corolário 3.1 da Seção 3.6 de [37]. \square

Lema 4.11 (Desigualdade de Rota). *Seja $g \in G_n$ um grafo conexo. Então*

$$\left| \sum_{f \in G_n: f \subset g} (-1)^{|f|} \right| \leq \sum_{\tau \in T_n: \tau \subset g} 1 = N(g), \quad (4.73)$$

onde $N(g)$ é o número de árvores $\tau \in T_n$ contidas no grafo conexo $g \in G_n$.

Demonstração: Proposição 20.3.5 de [16]. \square

Enunciaremos agora o teorema que garante que a série formal dada pelo Lema 4.8 seja absolutamente convergente uniformemente no volume $|\Lambda|$.

Teorema 4.12 (Kotecký-Preiss). *Seja $a > 0$. Se*

$$\sup_{x \in \Lambda} \sum_{R \subset \Lambda: x \in R} |\rho(R)| e^{a|R|} < a, \quad (4.74)$$

então

$$|\log \Xi_\Lambda| \leq \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\{R_1, \dots, R_n\}: \\ R_i \subset \Lambda, |R_i| \geq 2}} |\phi^T(R_1, \dots, R_n) \rho(R_1) \cdots \rho(R_n)| \leq E_a |\Lambda|, \quad (4.75)$$

onde E_a é uma constante independente de Λ .

Demonstração: O resultado foi mostrado originalmente em [21] de uma maneira abstrata usando a fórmula de inversão de Möbius. Para uma demonstração direta, ver Teorema 4.1 da Seção 4.5 de [37]. \square

O teorema já havia sido demonstrado anteriormente com condições de decaimento da atividade mais fortes que (4.74) por Cammarota em [10] assumindo

$$\sup_{x \in \Lambda} \sum_{R \subset \Lambda: x \in R} |\rho(R)| < 6^{-n} \quad (4.76)$$

e por Brydges em [9] assumindo

$$\sum_{R \subset \Lambda: R \ni 0} |\rho(R)| e^{|R|} < 1 \quad (4.77)$$

e invariância translacional. É importante notar que no caso da condição de Kotecký-Preiss a atividade $\rho(R)$ pode ter decaimento exponencial arbitrariamente lento com $|R|$ suficientemente pequeno, enquanto que as condições de Cammarota e Brydges exigem decaimento de $\rho(R)$ com pelo menos $e^{-|R|}$.

Com o Teorema 4.12, para garantir a convergência da expansão em polímeros do Lema 4.8, basta verificar que as condições do teorema são satisfeitas. Essa será a estratégia usada para a demonstração no modelo específico considerado.

4.4 Expansão em polímeros no modelo

Analisemos então a expansão em polímeros discutida na seção anterior para o caso descrito na Seção 4.2 de potencial anarmônico quártico, o que justifica rigorosamente a análise perturbativa feita.

Precisamente, consideraremos o modelo descrito no Capítulo 2 do cristal homogêneo com massa unitária ($m_j = 1, M_j = M, \zeta_j = \zeta$) e faremos as seguintes aproximações. Inicialmente, introduziremos a discretização no tempo da representação integral do Teorema 2.2, com $t = \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, \mathfrak{T}$. Além disso, para evitar dificuldades técnicas não relevantes e expressões grandes para termos subdominantes que serão facilmente controlados, simplificaremos a expressão para a covariância \mathcal{C} da medida gaussiana associado ao processo ϕ dada por (2.23). Como discutido anteriormente, a substituição de $\mathcal{C}(t, t)$ por $C = \mathcal{C}(\infty, \infty)$ não altera o comportamento do sistema no limite $t \rightarrow \infty$. Analisando a transformada de Fourier $\hat{\mathcal{C}}_*(p_0)$, onde

$$\mathcal{C}_*(t, s) = \begin{cases} e^{-A^0(t-s)}C, & t \geq s, \\ Ce^{-A^{0\dagger}(s-t)}, & t < s \end{cases}, \quad (4.78)$$

podemos obter uma expressão para a transformada de Fourier inversa de $\hat{\mathcal{C}}_*^{-1}(p_0)$. Entretanto a expressão é grande e não muito clara. Consideramos então o regime de acoplamento forte $M > \zeta^2/4$ de modo que as funções

hiperbólicas de (2.25) se tornam trigonométricas com $\cosh(\rho\tau) = \cos(\tilde{\rho}\tau)$ e $\sinh(\rho\tau)/\rho = \sin(\tilde{\rho}\tau)/\tilde{\rho}$, com $\tilde{\rho} = (M - \alpha^2)^{1/2}$ e $\alpha = \zeta/2$. Temos então

$$\mathcal{F}\{\exp(-\alpha|\tau|)\cos(\tilde{\rho}\tau)\} = 2\alpha \left\{ \frac{M + p_0}{(M + p_0^2)^2 - 4(M - \alpha^2)p_0^2} \right\} = \hat{D}(p_0), \quad (4.79)$$

onde usamos tempos contínuos acima para simplificações de cálculos. Tempos discretos levam a uma expressão similar com $1 - \cos(p_0)$ no lugar de p_0^2 . A segunda parte de $\exp(-A^0|\tau|)$, com $\sin(\tilde{\rho}\tau)/\tilde{\rho}$, envolve uma matriz cujos termos diagonais serão muito pequenos para $\tilde{\rho}$ grande. Devido a M , os termos fora da diagonal, não são pequenos a princípio, mas estão relacionados à parte “cruzada” qp . Esses termos serão desprezíveis no modelo interagente controlado pela expansão em polímeros com λ grande. Por simplicidade, ignoraremos esses termos. Escolhendo, por exemplo $M = 3\alpha^2$, temos $\hat{D}^{-1}(p_0) \approx \frac{M}{2\alpha} + \frac{c}{\alpha}p_0^2$, onde c é fator numérico. Em resumo, podemos considerar então a aproximação que descreve a parte principal da covariância \mathcal{C}

$$d\mu_{\mathcal{C}} \mapsto \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{k,k',t,t'} \phi_k(t) \varepsilon \mathcal{D}^{-1}(t-t') \phi_{k'}(t')\right) \prod_{k,t} d\phi_k(t) / \mathcal{N}, \quad (4.80)$$

$$\mathcal{D}^{-1} = C^{-1} \left(\frac{M}{\zeta} \delta_{t,t'} + c_1 [-\Delta(t,t')] \right), \quad (4.81)$$

onde \mathcal{N} é a normalização, $-\Delta(t,s) = 2\delta_{t,s} - \delta_{|t-s|,1}$ é o Laplaciano discreto e $c_1 = \mathcal{O}(\alpha^{-1})$ é um parâmetro pequeno, assumindo ζ grande. Como última simplificação técnica, tomaremos $\varepsilon = 1/\zeta$. Obtemos então para as funções

de dois pontos

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{\ell_1}(t_1) \varphi_{\ell_2}(t_2) \rangle &\simeq \int \phi_{\ell_1}(t_1) \phi_{\ell_2}(t_2) \exp \left\{ - \sum_{s,i,j,\dots} \varepsilon \left[\phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \gamma_i^{-1} \phi_i(s + \varepsilon) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\lambda}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) \phi_i(s + \varepsilon) + \phi_j(s) \mathcal{J}_{ji}^\dagger \frac{M_{i-N}}{\gamma_i} \phi_{i-N}(s) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\lambda_i}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) M_{i-N} \phi_{i-N}(s) + \frac{1}{2\gamma_i} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j'i}^\dagger \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) + \frac{\lambda^2}{2\gamma_i} [P'(\phi_{i-N}(s))]^2 + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\lambda}{\gamma_i} P'(\phi_{i-N}(s)) \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) + \frac{1}{2} \phi_k(s) \mathcal{D}_{k,k'}^{-1}(s, s') \phi_{k'}(s') \right] \right\} \prod_{s,k} d\phi_k(s) / \tilde{\mathcal{N}},
 \end{aligned} \tag{4.82}$$

onde o denominador $\tilde{\mathcal{N}}$ é igual ao numerador com $\phi_{\ell_1} = \phi_{\ell_2} = 1$ e foi introduzido apenas para manter a medida $\exp\{\dots\} \prod d\phi_k(s)$ normalizada (a medida original $Z(\tau) d\mu_C$ já era normalizada).

Consideramos o caso específico do potencial anarmônico $P(\phi) = \phi^4$. É utilizada como *single spin distribution* (ssd) uma medida envolvendo as maiores potências na exponencial de ϕ_j e ϕ_i , mas em vez de células separadas para cada ϕ_k , são usadas células de ψ_x , onde $\psi_x = (q_x, p_x)$, com $q_x = \lambda^{1/3} \phi_{\vec{x}}(x_0)$ e $p_x = \phi_{\vec{x}+N}(x_0 + \varepsilon)$, $(x_0, \vec{x}) \in \Lambda = \{\varepsilon, 2\varepsilon, \dots, \mathfrak{T}\} \times \{1, 2, \dots, N\} \subset \mathbb{Z}_*^2 \equiv \varepsilon\mathbb{Z} \times \mathbb{Z}$. Ou seja, a ssd envolve posição e momento com coordenadas espaciais do mesmo sítio (\vec{x}), mas coordenadas temporais de “primeiros vizinhos” (x_0). Precisamente, a medida local para a ssd é então

$$d\nu(\psi_x) = \frac{e^{-U(\psi_x)}}{C_x} d\psi_x, \quad C_x = \int e^{-U(\psi_x)} d\psi_x, \tag{4.83}$$

e

$$U(\psi_x) = \varepsilon \gamma_x^{-1} \left(\frac{1}{2} q_x^6 + q_x^3 p_x + [M + 2\zeta c_1] p_x^2 + \lambda^{-1/3} M q_x^4 \right). \tag{4.84}$$

Para ser preciso e detalhar os sítios das “extremidades” temporais, para $x_0 =$

ε e $x_0 = \mathfrak{T}$, definimos

$$\begin{aligned} d\nu(\psi_x(x_0 = \varepsilon)) &= \exp \left\{ -U_x(x_0 = \varepsilon) - \varepsilon\gamma_x^{-1} [M + 2\zeta c_1] p_{\vec{x}}^2(x_0 = \varepsilon) \right\} \times \\ &\quad \times d\psi_x(x_0 = \varepsilon) dp_{\vec{x}}(x_0 = \varepsilon) / \text{norm}. \end{aligned} \quad (4.85)$$

$$\begin{aligned} d\nu(\psi_x(x_0 = \mathfrak{T})) &= \exp \left\{ -\varepsilon\gamma_x^{-1} [q_{\vec{x}}^6(x_0 = \mathfrak{T}) + \lambda^{-1/3} M q_{\vec{x}}^4(x_0 = \mathfrak{T})] \right\} \times \\ &\quad \times dq_{\vec{x}}(x_0 = \mathfrak{T}) / \text{norm}. \end{aligned} \quad (4.86)$$

A partir de (4.82) e (4.83), podemos introduzir a função partição Z_Λ dada por

$$Z_\Lambda = C^\Lambda \prod_{x \in \Lambda} \left(\int d\nu(\psi_x) \prod_{\{x,y\} \subset \Lambda} e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} \right), \quad (4.87)$$

onde, $C^\Lambda = \prod_{x \in \Lambda} C_x$, e

$$\begin{aligned} G_{xy} &= - \sum_{k=1}^6 G_{xy}^{(k)}, \\ G_{xy}^{(1)} &= A_{xy}^{(1)} q_x p_y = \varepsilon\gamma_x^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}} (1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}) \lambda^{-1/3} \delta_{x_0, y_0} q_x p_y, \\ G_{xy}^{(2)} &= A_{xy}^{(2)} q_x q_y = \varepsilon\gamma_x^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}} (1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}) \lambda^{-2/3} M \delta_{x_0, y_0} q_x q_y, \\ G_{xy}^{(3)} &= A_{xy}^{(3)} q_x q_y = \varepsilon \sum_{\vec{k} \neq \vec{x}, \vec{y}} \frac{\gamma_k^{-1} \lambda^{-2/3}}{4} J_{\vec{x}\vec{k}} J_{\vec{k}\vec{y}} \delta_{x_0, y_0} q_x q_y, \\ G_{xy}^{(4)} &= A_{xy}^{(4)} q_x^3 q_y = \varepsilon\gamma_x^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}} (1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}) \lambda^{-1/3} \delta_{x_0, y_0} q_x^3 q_y, \\ G_{xy}^{(5)} &= A_{xy}^{(5)} q_x q_y = 2\varepsilon\gamma_x^{-1} \lambda^{-2/3} M \delta_{\vec{x}\vec{y}} [\delta_{x_0, y_0} - c_1(\Delta(x_0, y_0))] q_x q_y, \\ G_{xy}^{(6)} &= A_{xy}^{(6)} p_x p_y = -\varepsilon\gamma_x^{-1} \zeta c_1 \delta_{|x_0 - y_0|, \varepsilon} \delta_{\vec{x}\vec{y}} p_x p_y, \end{aligned} \quad (4.88)$$

São as “interações” entre células da SSD.

Como descrito na seção anterior, reescrevemos então a função partição como

$$Z_\Lambda = C^\Lambda \prod_{x \in \Lambda} \int d\nu(\psi_x) \prod_{\{x,y\} \subset \Lambda} (e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} - 1 + 1) = C^\Lambda \Xi_\Lambda, \quad (4.89)$$

com

$$\Xi_\Lambda = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda \\ R_i \cap R_j = \emptyset, |R_i| \geq 2}} \rho(R_1) \dots \rho(R_n), \quad (4.90)$$

onde $R_1, \dots, R_n \subset \Lambda$ é uma coleção de subconjuntos de Λ com cardinalidade maior que 1 e atividades associadas $\rho(R)$ dadas por

$$\rho(R) = \prod_{x \in R} \int d\nu(\psi_x) \sum_{g \in G_R} \prod_{\{x, y\} \subset \Lambda} (e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} - 1), \quad (4.91)$$

onde $\sum_{g \in G_R}$ é a soma sobre todos os grafos conexos do conjunto R .

Pelo [Lema 4.8](#), podemos expandir $\log \Xi_\Lambda$ como

$$\log \Xi_\Lambda = \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda \\ |R_i| \geq 2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \rho(R_1) \dots \rho(R_n), \quad (4.92)$$

com ϕ^T dado por [\(4.69\)](#).

A conexão entre a expansão em polímeros e a série perturbativa é clara pelas expressões [\(4.89\)](#), [\(4.90\)](#) e [\(4.92\)](#) acima. Para deixar explícito e transparente, note que ao escrevermos G_{xy} como βG_{xy} , então $\rho = \mathcal{O}(\beta)$ (que envolve $\exp[\beta G_{xy} - 1]$), e a expansão em polímeros acima nos dá a série de potências em β .

Com relação à função de dois pontos [\(4.82\)](#), podemos reescrevê-la como

$$S_2(x_1; x_2) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_2} \log \tilde{\Xi}_\Lambda(\alpha_1, \alpha_2) \Big|_{\alpha=0}, \quad (4.93)$$

com

$$\tilde{\Xi}_\Lambda(\alpha_1, \alpha_2) = \prod_{x \in \Lambda} \int d\nu(\psi_x) e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} (1 + \alpha_1 \psi_x^{(c)}) (1 + \alpha_2 \psi_x^{(c)}), \quad (4.94)$$

onde $\psi_x^{(c)} = q_{\bar{x}}(x_0)$ ou $p_{\bar{x}}(x_0)$. Perceba que $\tilde{\Xi}_\Lambda(\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 0) = \Xi_\Lambda$. Novamente, expandimos $\tilde{\Xi}_\Lambda(\alpha_1, \alpha_2)$ em termos de polímeros. Para qualquer $R \subset \Lambda$, denotamos I_R o subconjunto (possivelmente vazio) de $\{1, 2\}$ tal que $i \in I_R$ se e somente se $x_i \in R$, onde $i = 1, 2$. Temos

$$\tilde{\Xi}_\Lambda(\alpha_1, \alpha_2) = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda \\ R_i \cap R_j = \emptyset, |R_i| \geq 1}} \tilde{\rho}(R_1, \alpha) \dots \tilde{\rho}(R_n, \alpha), \quad (4.95)$$

onde

$$\tilde{\rho}(R, \alpha) = \begin{cases} \prod_{x \in R} \int d\nu(\psi_x) \prod_{i \in I_R} (1 + \alpha_i \psi_{x_i}^{(c)}) \times \\ \quad \times \sum_{g \in G_R} \prod_{\{x,y\} \in g} (e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} - 1) & , \text{ se } |R| \geq 2 \\ \prod_{x \in R} \int d\nu(\psi_x) \prod_{i \in I_R} \alpha_i \psi_{x_i}^{(c)}, & \text{ se } I_R \neq \emptyset, |R| = 1, \\ 0, & \text{ se } I_R = \emptyset, |R| = 1. \end{cases} \quad (4.96)$$

Se tomarmos o log de (4.95) e percebermos que apenas os termos proporcionais a $\alpha_1 \alpha_2$ contribuem para a função de dois pontos truncada, obtemos

$$S_2(x_1; x_2) = \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2=1}^n \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda, |R_j| \geq 2 \\ R_{i_1} \ni x_1, R_{i_2} \ni x_2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \tilde{\rho}(R_1) \dots \tilde{\rho}(R_n), \quad (4.97)$$

onde

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(R_i) &= \prod_{x \in R_i} \int d\nu(\psi_x) \left[(\psi_{x_1}^{(c)})^{\beta_i^1} + \beta_i^1 l_1 \right] \left[(\psi_{x_2}^{(c)})^{\beta_i^2} + \beta_i^2 l_2 \right] \times \\ &\quad \times \sum_{g \in G_R} \prod_{\{x,y\} \in g} (e^{G_{xy}(\psi_x, \psi_y)} - 1), \end{aligned} \quad (4.98)$$

com $\beta_i^j = 0$ se $i \neq i_j$, ou 1 se $i = i_j$ e $l_k = \int d\nu(\psi) \psi_{x_k}^{(c)}$.

4.5 Convergência da expansão em polímeros

Descreveremos em detalhe o caso em que a interação entre sítios $J_{\vec{x}, \vec{y}}$ tem um decaimento polinomial integrável (casos com decaimento exponencial ou finito podem ser tratados de maneira similar, porém mais simples). Precisamente, assumiremos que para $\vec{x} \neq \vec{y}$

$$\frac{J'}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \leq J_{\vec{x}, \vec{y}} \leq \frac{J}{|\vec{x} - \vec{y}|^p}, \quad (4.99)$$

onde J, J' são constantes reais $p \geq 1 + \delta$ com $\delta > 0$.

No que se segue, assumiremos regime de dissipação alta, ou seja, ζ grande (e portanto, α grande) e acoplamento harmônico M grande. Além disso e mais importante, assumiremos o regime de alta anarmonicidade, i.e., tomaremos λ tão grande quanto necessário. Nossa estratégia é provar que a condição de Kotecký-Preiss do Teorema 4.12 é satisfeita para a nossa expansão em polímeros específica. Para isso, encontraremos uma cota para o fator

$$\varepsilon_n(z, z') = \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R|=n \\ z, z' \in R}} |\rho(R)|, \quad (4.100)$$

e mostrar que $\varepsilon_n(z, z') \leq [f(J, \lambda^{-1}, c_1)]^n$, onde $f(J, \lambda c_1) \rightarrow 0$ quando $\lambda^{-1}, J, c_1 \rightarrow 0$.

Notemos as seguintes desigualdades, para $\varphi, \psi \in \mathbb{R}$, $x \in \Lambda$ e $a, b \geq 0$:

$$2|\varphi||\psi| \leq \varphi^2 + \psi^2 \quad (4.101)$$

$$|\varphi|^a |\psi|^b \leq |\varphi|^{a+b} + |\psi|^{a+b} \quad (4.102)$$

$$\sum_{y \in \Lambda} \delta_{|x_0 - y_0|, \varepsilon} \delta_{\vec{x}\vec{y}} \leq \sum_{y_0 \in \mathbb{Z}} \delta_{|x_0 - y_0|, \varepsilon} \leq 2, \quad (4.103)$$

$$\sum_{y \in \Lambda} J_{\vec{x}\vec{y}} \delta_{x_0, y_0} \leq \sup_{\vec{x} \in \mathbb{Z}} \sum_{\vec{y} \in \mathbb{Z}} |J_{\vec{x}\vec{y}}| \leq J_M, \quad (4.104)$$

$$\sum_{\substack{\vec{k} \in \mathbb{Z} \\ \vec{k} \neq \vec{x}, \vec{y}}} J_{\vec{x}\vec{k}} J_{\vec{k}\vec{y}} \leq \sum_{\substack{\vec{k} \in \mathbb{Z} \\ \vec{k} \neq \vec{x}, \vec{y}}} \frac{J}{|\vec{x} - \vec{k}|^p} \frac{J}{|\vec{k} - \vec{y}|^p} \leq \frac{J^2 \mathcal{O}(1)}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} (1 - \delta_{\vec{x}, \vec{y}}) \quad (4.105)$$

Usando a cota $\gamma_x^{-1} \leq \gamma^{-1} = (2\zeta T_{\min})^{-1}$, onde $T_{\min} = \min_x \{T_x\}$, obtemos

$$\begin{aligned} \left| \sum_{\{x, y\} \subset R} G_{xy}^{(k)} \right| &\leq \sum_{\{x, y\} \subset R} |G_{xy}^{(k)}| \\ &\leq \sum_{\{x, y\} \subset R} |A_{xy}^{(k)}| |\varphi_x|^a |\psi_y|^b \leq \sum_{\{x, y\} \subset R} |A_{xy}^{(k)}| (|\varphi_x|^{a+b} + |\psi_y|^{a+b}) \\ &\leq \sum_{x \in R} (|\varphi_x|^{a+b} + |\psi_x|^{a+b}) \sum_{y \in R} |A_{xy}^{(k)}|. \end{aligned} \quad (4.106)$$

Portanto

$$\begin{aligned}
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(1)} \right| &\leq \sum_{x \in R} \varepsilon \gamma^{-1} J_M \lambda^{-1/3} \frac{q_x^2 + p_x^2}{2}, \\
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(2)} \right| &\leq \sum_{x \in R} \varepsilon M \gamma^{-1} J_M \lambda^{-2/3} q_x^4, \\
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(3)} \right| &\leq \sum_{x \in R} \varepsilon \gamma^{-1} J_M^2 \lambda^{-2/3} \mathcal{O}(1) q_x^2, \\
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(4)} \right| &\leq \sum_{x \in R} 2\varepsilon \gamma^{-1} J_M^2 \lambda^{-1/3} q_x^4, \\
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(5)} \right| &\leq \sum_{x \in R} \varepsilon M \gamma^{-1} J_M^2 \lambda^{-2/3} (1 + 4c_1) \frac{q_x^2}{2}, \\
 \left| \sum_{x,y \in \Lambda} G_{xy}^{(6)} \right| &\leq \sum_{x \in R} 2\varepsilon \gamma_x^{-1} \zeta c_1 p_x^2.
 \end{aligned} \tag{4.107}$$

Então,

$$\left| \sum_{\{x,y\} \subset R} G_{xy} \right| \leq \sum_{x \in R} \mathcal{P}(q_x, p_x), \tag{4.108}$$

onde $\mathcal{P}(q_x, p_x)$ é um polinômio de grau 4 em q_x e 2 em p_x e limitando inferiormente. Portanto, existem constantes C_1 , C_2 e C_3 dependendo de ε , λ , J , M , γ , tais que

$$\mathcal{P}(q_x, p_x) \leq C_1 q_x^4 + (C_2 + 2\varepsilon \gamma_x^{-1} \zeta c_1) p_x^2 + C_3. \tag{4.109}$$

Usando o [Lema 4.10](#), obtemos

$$\left| \sum_{g \in G_R} \prod_{\{x,y\} \in g} (e^{G_{xy}} - 1) \right| \leq \prod_{x \in R} e^{\mathcal{P}(q_x, p_x)} \sum_{\tau \in T_R} \prod_{\{x,y\} \in \tau} |G_{xy}|. \tag{4.110}$$

Consequentemente,

$$\begin{aligned}
 \sum_{\substack{R \subset \Lambda; |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} &= \sum_{n \geq 2} e^n \sum_{\substack{R \subset \Lambda; |R|=n \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| \\
 &= \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} |\rho(R = \{x_1, \dots, x_n\})| \\
 &\leq \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \int \prod_{i=1}^n d\nu(\psi_{x_i}) e^{\mathcal{P}(q_x, p_x)} \times \\
 &\quad \times \sum_{\tau \in T_n} \prod_{\{i,j\} \in \tau} |G_{x_i y_j}|.
 \end{aligned} \tag{4.111}$$

Lembremos agora que, para uma árvore de n vértices, $|\tau| = n - 1$. Portanto, fixando $\tau \in T_n$, temos

$$\begin{aligned}
 \prod_{\{i,j\} \in \tau} |G_{x_i y_j}| &\leq \prod_{\{i,j\} \in \tau} \sum_{s=1}^6 |A_{x_i x_j}^{(s)}| |q_{x_i}^{a_s^{(i)}}| |p_{x_i}^{b_s^{(i)}}| |q_{x_i}^{a_s^{(j)}}| |p_{x_j}^{b_s^{(j)}}| \\
 &\leq \sum_{\{i,j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 \prod_{k=1}^n |q_{x_k}|^{n_k(s)} |p_{x_k}|^{m_k(s)} \prod_{\{i,j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}|,
 \end{aligned} \tag{4.112}$$

onde $\{s_{ij}\}_{\{i,j\} \in \tau}$ é uma sequência de possíveis escolhas de valores de s (de 1 a 6), para cada linha $\{i, j\} \in \tau$. Os expoentes $n_k(s)$ e $m_k(s)$ dependem de tal sequência e dependem também dos expoentes a_s e b_s de q_{x_i} e p_{x_i} em cada $G_{xy}^{(s)}$. Em qualquer caso, temos as cotas $0 \leq n_k(s) \leq d_k \cdot \max\{a_s\} \leq 3d_k$ e $0 \leq m_k(s) \leq d_k \cdot \max\{b_s\} \leq d_k$, onde $\{d_k\}_{k=1}^n$ são os números de incidência

$\tau \in T_n$, com $1 \leq d_k \leq n-1$ e $\sum_{k=1}^n d_k = 2n-2$. Então,

$$\begin{aligned}
 \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} &\leq \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \int \prod_{i=1}^n d\nu(\psi_{x_i}) e^{\mathcal{P}(q_{x_i}, p_{x_i})} \times \\
 &\times \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i, j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 \prod_{k=1}^n |q_{x_k}|^{n_k(s)} |p_{x_k}|^{m_k(s)} \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \\
 &\leq \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i, j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 \prod_{k=1}^n \\
 &\quad \left(\int d\nu(\psi_{x_k}) e^{\mathcal{P}(q_{x_k}, p_{x_k})} |q_{x_k}|^{n_k(s)} |p_{x_k}|^{m_k(s)} \right) \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}|.
 \end{aligned} \tag{4.113}$$

Podemos enunciar agora o

Lema 4.13. $\forall \alpha, \beta > 0$, $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$, $C_1 < \frac{\varepsilon \gamma^{-1}}{6}$ e $C_2 < \frac{\varepsilon \gamma^{-1}}{4}$, temos

$$\int d\nu(\psi) |q|^\alpha |p|^\beta e^{\mathcal{P}(q, p)} \leq \frac{\gamma^{-\frac{1}{2}} e^{K_5 - K_2} K_1^{\frac{1}{6}} (1 + c_1)^{\frac{1}{2}}}{3 K_3^{\frac{1+\alpha}{6}} K_4^{\frac{1+\beta}{2}}} \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{6}\right) \Gamma\left(\frac{1+\beta}{2}\right), \tag{4.114}$$

onde K_1, \dots, K_5 , são constantes tais que, $\forall q, p \in \mathbb{R}$,

$$\gamma^{-1} \left\{ \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4(M + 2\zeta c_1)} \right] q^6 + \lambda^{-1/3} M q^4 \right\} \leq K_1 q^6 + K_2, \tag{4.115}$$

e

$$U(q, p) - \mathcal{P}(q, p) \geq K_3 q^6 + K_4 p^2 + K_5. \tag{4.116}$$

Demonstração: Temos que

$$\begin{aligned}
 U(q, p) &= \varepsilon \gamma^{-1} \left(\frac{1}{2} q^6 + q^3 p + (M + 2\zeta c_1) p^2 + \lambda^{-1/3} M q^4 \right) \\
 &= \varepsilon \gamma^{-1} \left\{ \left[\frac{q^3}{2(M + 2\zeta c_1)^{1/2}} + (M + 2\zeta c_1)^{1/2} p \right]^2 - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{q^6}{4(M + 2\zeta c_1)} + \frac{q^6}{2} + \lambda^{-1/3} M q^4 \right\} \\
 &\leq \varepsilon \gamma^{-1} \left[\frac{q^3}{2(M + 2\zeta c_1)^{1/2}} + (M + 2\zeta c_1)^{1/2} p \right]^2 + K_1 q^6 + K_2.
 \end{aligned} \tag{4.117}$$

Também segue que

$$\begin{aligned}
 U(q, p) &= \varepsilon\gamma^{-1} \left(\frac{1}{2}q^6 + q^3p + (M + 2\zeta c_1)p^2 + \lambda^{-1/3}Mq^4 \right) \\
 &\geq \varepsilon\gamma^{-1} \left(\frac{1}{2}q^6 + q^3p + (1 + 2\zeta c_1)p^2 + \lambda^{-1/3}Mq^4 \right) \\
 &= \varepsilon\gamma^{-1} \left[\frac{q^6}{6} + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}q^3 + \frac{\sqrt{3}}{2}p \right)^2 + \frac{p^2}{4} + 2\zeta c_1p^2 \right] \\
 &\geq \varepsilon\gamma^{-1} \left[\frac{q^6}{6} + \frac{p^2}{4} + 2\zeta c_1p^2 \right].
 \end{aligned} \tag{4.118}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 U(q, p) - \mathcal{P}(q, p) &\geq \left(\frac{\varepsilon\gamma^{-1}}{6} - C_1 \right) q^6 + \varepsilon\lambda^{-1/3}Mq^4 + \left(\frac{\varepsilon\gamma^{-1}}{4} - C_2 \right) p^2 - C_3 \\
 &\geq K_3q^6 + K_4p^2 + K_5,
 \end{aligned} \tag{4.119}$$

com $K_3, K_4 > 0$, já que podemos tomar $C_1 < \frac{\varepsilon\gamma^{-1}}{6}$ e $C_2 < \frac{\varepsilon\gamma^{-1}}{4}$. Da definição da ssd , nós temos

$$\int d\nu(\psi) |q|^\alpha |p|^\beta e^{\mathcal{P}(q,p)} = \frac{1}{C_I} \int d\psi |q|^\alpha |p|^\beta e^{\mathcal{P}(q,p) - U(q,p)}. \tag{4.120}$$

E, portanto,

$$\begin{aligned}
 C_I &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(q,p)} dpdq \\
 &\geq \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\varepsilon\gamma^{-1} \left[\frac{q^3}{2(M + 2\zeta c_1)^{1/2}} + (M + 2\zeta c_1)^{1/2}p \right]^2 - \right. \\
 &\quad \left. - K_1q^6 - K_2 \right\} dpdq \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{\pi\gamma}{\varepsilon(M + 2\zeta c_1)}} e^{-K_1q^6 - K_2} dq \\
 &= 2\sqrt{\frac{\pi\gamma}{\varepsilon(M + 2\zeta c_1)}} e^{-K_2} K_1^{-1/6} \Gamma\left(\frac{7}{6}\right) \\
 &\geq \sqrt{\frac{\gamma}{\varepsilon(M + 2\zeta c_1)}} e^{-K_2} K_1^{-1/6},
 \end{aligned} \tag{4.121}$$

onde, $\Gamma(x)$ é a função gamma de Euler a última desigualdade vem de $2\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{7}{6}\right) \approx 3.3 > 1$. Ainda temos

$$\begin{aligned} \int d\psi |q|^\alpha |p|^\beta e^{\mathcal{P}(q,p)-U(q,p)} &\leq \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{K_3 q^6 + K_4 p^2 + K_5} dp dq \\ &= \frac{1}{3} e^{-K_5} K_3^{-\frac{1+\alpha}{6}} K_4^{-\frac{1+\beta}{2}} \Gamma\left(\frac{\alpha+1}{6}\right) \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right), \end{aligned} \quad (4.122)$$

e o lema segue dessas duas cotas. \square

Usando o fato que para x, y grande, existe uma constante c , tal que $\Gamma(x)\Gamma(y) \leq c\Gamma(x+y-1)$, segue que

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1+n(k)}{6}\right) \Gamma\left(\frac{1+m(k)}{2}\right) &\leq K_6 \Gamma\left(\frac{1+n(k)}{6} + \frac{1+m(k)}{2} - 1\right) \\ &\leq K_6 \Gamma(d_k), \end{aligned} \quad (4.123)$$

para uma constante positiva K_6 , escolhida de modo a lidar com os possíveis valores pequenos de x, y em $\Gamma(x)\Gamma(y)$. Seja $\tilde{K}_3 = \min\{1, K_3^{1/2}\}$ e $\tilde{K}_4 = \min\{1, K_4^{1/2}\}$. Então, $K_3^{\frac{n(k)}{6}} \geq \tilde{K}_3^{d_k}$ e $K_4^{\frac{m(k)}{2}} \geq \tilde{K}_4^{d_k}$. Usando isso, junto com

o lema, obtemos

$$\begin{aligned}
 \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} &\leq \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i, j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 \prod_{k=1}^n \\
 &\left[\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \gamma^{-\frac{1}{2}} e^{K_5 - K_2} K_1^{\frac{1}{6}} (M + 2\zeta c_1)^{\frac{1}{2}}}{3K_3^{\frac{1}{6}} K_4^{\frac{1}{2}}} \tilde{K}_3^{-d_k} \tilde{K}_4^{-d_k} K_6 \Gamma(d_k) \right] \\
 &\times \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \\
 &\leq \sum_{n \geq 2} \frac{e^n}{(n-2)!} \left(\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \gamma^{-\frac{1}{2}} e^{K_5 - K_2} K_1^{\frac{1}{6}} (M + 2\zeta c_1)^{\frac{1}{2}} K_6}{3K_3^{\frac{1}{6}} K_4^{\frac{1}{2}}} \right)^n \\
 &\times \tilde{K}_3^{-2n+2} \tilde{K}_4^{-2n+2} \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i, j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 \prod_{k=1}^n \Gamma(d_k) \\
 &\times \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}|,
 \end{aligned} \tag{4.124}$$

onde usamos $\prod_{k=1}^n \phi^{d_k} = \phi^{d_1 + d_2 + \dots + d_n} = \phi^{2n-2}$.

Notamos que para qualquer $\tau \in T_n$, há um único caminho $\bar{\tau}$ em τ que liga o vértice 1 ao vértice 2, já que τ é uma árvore e não possui ciclos. Fixando $\tau \in T_n$, seja $\bar{\tau} = \{\{1, i_1\}, \{i_1, i_2\}, \dots, \{i_{k-1}, i_k\}, \{i_k, 2\}\}$ esse caminho e $I_\tau = \{1, i_1, i_2, \dots, i_k, 2\}$ o subconjunto de I_n com os vértices de $\bar{\tau}$. Temos $|\tau| = n - 1$, $|\bar{\tau}| = k + 1$ e $|\tau \setminus \bar{\tau}| = n - k - 2$.

Pelas definições (4.88) de $A_{xy}^{(s)}$, com $s = 1, \dots, 6$, segue que todos os termos somem se $|x_0 - y_0| > \varepsilon$. Portanto, fixando $\tau \in T_n$, se $\exists \{i, j\} \in \tau$, tal que $|(x_i)_0 - (x_j)_0| > \varepsilon$, temos que $|A_{x_i x_j}^{(s)}| = 0$, $\forall s = 1, \dots, 6$, e então a árvore τ não contribui para a soma (4.124). Assim, dado $|(x_1)_0 - (x_2)_0|$, como $|\bar{\tau}| = k + 1$, se $|(x_1)_0 - (x_2)_0| > (k + 1)\varepsilon$, então $\exists \{i, j\} \in \bar{\tau}$, tal que $|(x_i)_0 - (x_j)_0| > \varepsilon$ e τ não contribui. Como $\bar{\tau} \subset \tau$, $n - 1 \geq k + 1$. Portanto, qualquer árvore $\tau \in T_n$ tal que $|(x_1)_0 - (x_2)_0| > (n - 1)\varepsilon \geq (k + 1)\varepsilon$ não contribui para (4.124), ou seja, $\rho(R)$ se anula se $|(x_1)_0 - (x_2)_0| > (|R| - 1)\varepsilon$,

i.e., se $|R| < \frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon} + 1$. Definindo $\mathcal{N}' = \max \left\{ \frac{z_0 - z'_0}{\varepsilon} + 1, 2 \right\}$, temos

$$\sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} = \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq \mathcal{N}' \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|}. \quad (4.125)$$

Notando que

$$\begin{aligned} \delta_{\vec{x}, \vec{y}} \delta_{|x_0 - y_0|, \varepsilon} &\leq \delta_{\vec{x}, \vec{y}} e^{-\frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon} + 1}, \\ \delta_{x_0, y_0} &\leq e^{-\frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon} + 1}, \end{aligned} \quad (4.126)$$

temos

$$\begin{aligned}
 |A_{xy}^{(1)}| &= \varepsilon\gamma^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}}(1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}})\lambda^{-1/3}\delta_{x_0,y_0} \\
 &\leq \varepsilon\gamma^{-1} J\lambda^{-1/3} e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right) \\
 &= A_1 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right), \\
 |A_{xy}^{(2)}| &= \varepsilon\gamma^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}}(1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}})\lambda^{-2/3} M\delta_{x_0,y_0} \\
 &\leq \varepsilon\gamma^{-1} J\lambda^{-2/3} M e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right) \\
 &= A_2 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right), \\
 |A_{xy}^{(3)}| &= \sum_{\vec{k} \neq \vec{x}, \vec{y}} \frac{\varepsilon\gamma^{-1}\lambda^{-2/3}}{4} J_{\vec{x}\vec{k}} J_{\vec{k}\vec{y}} (1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}})\delta_{x_0,y_0} \\
 &\leq \frac{\varepsilon\gamma^{-1}\lambda^{-2/3}}{4} J J_M \mathcal{O}(1) e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right) \\
 &= A_3 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right), \\
 |A_{xy}^{(4)}| &= \varepsilon\gamma^{-1} J_{\vec{x}\vec{y}}(1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}})\lambda^{-1/3}\delta_{x_0,y_0} \\
 &\leq \varepsilon\gamma^{-1} J\lambda^{-1/3} e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right) \\
 &= A_4 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} \right), \\
 |A_{xy}^{(5)}| &= 2\varepsilon\gamma^{-1}\lambda^{-2/3} M\delta_{\vec{x}\vec{y}}|\delta_{x_0,y_0} - c_1\Delta(x_0, y_0)| \\
 &\leq 2\varepsilon\gamma^{-1}\lambda^{-2/3} M(1 + 3c_1) e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \delta_{\vec{x}\vec{y}} \\
 &= A_5 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \delta_{\vec{x}\vec{y}}, \\
 |A_{xy}^{(6)}| &= \varepsilon\gamma^{-1}\zeta c_1 \delta_{|x_0-y_0|,1} \delta_{\vec{x}\vec{y}} \\
 &\leq \varepsilon\gamma^{-1}\zeta c_1 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \delta_{\vec{x}\vec{y}} \\
 &= A_6 e^{-\frac{|x_0-y_0|}{\varepsilon}+1} \delta_{\vec{x}\vec{y}}
 \end{aligned} \tag{4.127}$$

Portanto, para $s = 1, \dots, 6$,

$$\begin{aligned} |A_{xy}^{(s)}| &\leq A_s e^{-\frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon} + 1} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}\vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} + \delta_{\vec{x}\vec{y}} \right) \\ &\leq eKF_{xy}^{(1)} \sup_{x \in \Lambda} \sum_{y \in \Lambda} |A_{xy}^{(s)}| \\ &\leq e\mathcal{O}(1)K, \end{aligned} \quad (4.128)$$

onde definimos $K = \max\{A_1, A_2, \dots, A_6\}$ e para $w > 0$,

$$F_{xy}^{(w)} = e^{-w \frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon}} \left[\frac{(1 - \delta_{\vec{x}, \vec{y}})}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} + \delta_{\vec{x}, \vec{y}} \right]. \quad (4.129)$$

Então, fixando $\tau \in T_n$ e a sequência $\{s_{ij}\}$, temos

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| &= \sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \prod_{\{i, j\} \in \tau \setminus \bar{\tau}} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \prod_{\{i, j\} \in \bar{\tau}} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \\ &\leq [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-k-2)} \sum_{\substack{x_{i_1}, \dots, x_{i_k} \in \Lambda: \\ x_{i_r} \neq x_{i_q} \forall r, q = 1, \dots, k}} \prod_{\{i, j\} \in \bar{\tau}} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \\ &\leq [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-k-2)} \times \\ &\quad \sum_{\substack{x_{i_1}, \dots, x_{i_k} \in \Lambda: \\ x_{i_r} \neq x_{i_q} \forall r, q = 1, \dots, k}} eKF_{x_1 x_{i_1}}^{(1)} eKF_{x_{i_1} x_{i_2}}^{(1)} \cdots eKF_{x_{i_k} x_2}^{(1)}. \end{aligned} \quad (4.130)$$

A desigualdade

$$\sum_{\substack{x_i \in \Lambda: \\ x_i \neq x, y}} F_{xx_i}^{(w_1)} F_{x_i y}^{(w_2)} \leq \mathcal{O}(1) F_{xy}^{(w_1)}, \quad (4.131)$$

para $w_1 < w_2$ segue de

$$\sum_{\substack{\vec{x}_i \in \mathbb{Z}^d: \\ \vec{x}_i \neq \vec{x}, \vec{y}}} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_i|^p} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{y}|^p} \leq \frac{\mathcal{O}(1)}{|\vec{x} - \vec{y}|^p}, \quad (4.132)$$

e

$$\sum_{z_0 \in \mathbb{R}: z_0 \neq x_0, y_0} e^{-w_1 \frac{|x_0 - z_0|}{\varepsilon}} e^{-w_2 \frac{|z_0 - y_0|}{\varepsilon}} \leq \mathcal{O}(1) e^{-w_1 \frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon}}. \quad (4.133)$$

Tomando por exemplo $w_1 = 2/3$ e $w_2 = 1$, podemos aplicar iterativamente (4.131) em (4.130), obtendo

$$\sum_{\substack{x_1, \dots, x_n \in \Lambda: \\ x_1 = z, x_2 = z', x_i \neq x_j}} \prod_{\{i, j\} \in \tau} |A_{x_i x_j}^{(s_{ij})}| \leq [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-1)} F_{zz'}^{(2/3)}. \quad (4.134)$$

Notemos que podemos escrever

$$\sum_{\tau \in T_n} 1 = \sum_{\substack{d_1 + \dots + d_n = 2n-2 \\ d_i \geq 1}} \sum_{\substack{\tau \in T_n: \\ \tau \approx (d_1, \dots, d_n)}} 1, \quad (4.135)$$

onde a notação $\tau \approx (d_1, \dots, d_n)$ significa que a soma é realizada sobre as árvores $\tau \in T_n$ que tem números de incidência (d_1, \dots, d_n) . Da fórmula de Cayley no Lema 4.6, temos

$$\sum_{\substack{\tau \in T_n: \\ \tau \approx (d_1, \dots, d_n)}} 1 = \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i - 1)!}, \quad (4.136)$$

e, fixando $\tau \in T_n$,

$$\sum_{\{i, j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1}^6 1 = 6^{n-1}. \quad (4.137)$$

Definindo

$$c = \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \gamma^{-\frac{1}{2}} e^{1+K_5-K_2} K_1^{\frac{1}{5}} (M + 2\zeta c_1)^{\frac{1}{2}} K_6}{3K_3^{\frac{1}{6}} K_4^{\frac{1}{2}}} \quad (4.138)$$

e usando (4.124) e (4.125), temos

$$\begin{aligned}
 \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} &\leq \sum_{n \geq \mathcal{N}'} \frac{c^n}{(n-2)!} \tilde{K}_3^{-2n+2} \tilde{K}_4^{-2n+2} s \\
 &\times \sum_{\tau \in T_n} \sum_{\{i,j\} \in \tau} \sum_{s_{ij}=1} \prod_{k=1}^6 \Gamma(d_k) [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-1)} F_{zz'}^{(2/3)} \\
 &\leq \sum_{n \geq \mathcal{N}'} \frac{c^n}{(n-2)!} \tilde{K}_3^{-2n+2} \tilde{K}_4^{-2n+2} [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-1)} F_{zz'}^{(2/3)} 6^{n-1} \\
 &\times \sum_{\substack{d_1 + \dots + d_n = 2n-2 \\ d_i \geq 1}} \prod_{k=1}^n (d_k - 1)! \frac{(n-2)!}{\prod_{i=1}^n (d_i - 1)!} \\
 &\leq \sum_{n \geq \mathcal{N}'} c^n \tilde{K}_3^{-2n+2} \tilde{K}_4^{-2n+2} [e\mathcal{O}(1)K]^{(n-1)} F_{zz'}^{(2/3)} 6^{n-1} 4^n,
 \end{aligned} \tag{4.139}$$

onde usamos a desigualdade

$$\sum_{\substack{d_1 + \dots + d_n = 2n-2 \\ d_i \geq 1}} 1 = \sum_{\substack{y_1 + \dots + y_n = n-2 \\ y_i \geq 0}} 1 = \binom{2n-3}{n-2} \leq 2^{2n-3} < 4^n, \tag{4.140}$$

com $y_i = d_i - 1$. Portanto,

$$\begin{aligned}
 \sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} &\leq c F_{zz'}^{(2/3)} \sum_{n \geq \mathcal{N}^*} \varepsilon(K)^n \\
 &= c \varepsilon(K)^{\mathcal{N}^*} F_{zz'}^{(2/3)} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon(K)^n
 \end{aligned} \tag{4.141}$$

onde $\mathcal{N}^* = \mathcal{N}' - 1$ e

$$\varepsilon(K) = \frac{8\varepsilon^{1/2} \gamma^{-1/2} e^{2+K_5-K_2} K_1^{1/6} (M + 2\zeta c_1)^{1/2} K_6 \mathcal{O}(1)}{K_3^{1/6} K_4^{1/2} \tilde{K}_3^2 \tilde{K}_4^2} K \tag{4.142}$$

Em resumo, provamos o seguinte resultado.

Lema 4.14. *Se $K = \max\{A_1, A_2, \dots, A_6\}$ é suficientemente pequeno, então*

$\varepsilon(K)$ acima definido é uma função positiva e $\forall z, z' \in \Lambda$, com $z \neq z'$

$$\sum_{\substack{R \subset \Lambda: |R| \geq 2 \\ z, z' \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} \leq c[\varepsilon(K)]^{N^*} F_{zz'}^{(2/3)} = c[\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|z_0 - z'_0|}{\varepsilon}, 1\right\}} F_{zz'}^{(2/3)}. \quad (4.143)$$

Esse lema permite obter como corolário a condição de Kotecký-Preiss (4.74)

Corolário 4.15. *Se $\varepsilon(K)$ é pequeno o suficiente tal que $c\mathcal{O}(1)\varepsilon(K) < 1$, então*

$$\sup_{x \in \mathbb{Z}^2} \sum_{R: x \in R} |\rho(R)| e^{|R|} \leq 1. \quad (4.144)$$

Demonstração: Com efeito, como $\rho(R) = 0$ se $|R| = 1$, temos

$$\begin{aligned} \sup_{x \in \mathbb{Z}^2} \sum_{R: x \in R} |\rho(R)| e^{|R|} &= \sup_{x \in \mathbb{Z}^2} \sum_{\substack{R: x \in R \\ |R| \geq 2}} |\rho(R)| e^{|R|} \\ &\leq \sup_{x \in \mathbb{Z}^2} \sum_{\substack{z \in \mathbb{Z}^2: z \neq x \\ z \neq x}} \sum_{\substack{R: |R| \geq 2 \\ x, z \in R}} |\rho(R)| e^{|R|} \\ &\leq \sup_{x \in \mathbb{Z}^2} \sum_{z \in \mathbb{Z}^2: z \neq x} c[\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|x_0 - z_0|}{\varepsilon}, 1\right\}} F_{xz}^{(2/3)} \\ &\leq c\mathcal{O}(1)\varepsilon(K) \end{aligned} \quad (4.145)$$

já que, para $w > 0$,

$$\sum_{z \in \mathbb{Z}^2: z \neq x} e^{-w \frac{|x_0 - z_0|}{\varepsilon}} \left[\frac{(1 - \delta_{\vec{x}, \vec{z}})}{|\vec{x} - \vec{z}|^p} + \delta_{\vec{x}, \vec{z}} \right] = \mathcal{O}(1), \quad (4.146)$$

portanto,

$$\sum_{z \in \mathbb{Z}^2: z \neq x} F_{xz}^{(2/3)} \leq \mathcal{O}(1), \quad (4.147)$$

e o resultado segue. \square

Os resultados acima estabelecem a convergência da expansão em polímeros para $\varepsilon(K)$ pequeno o suficiente, i.e., para ζ , M e, principalmente, λ grandes.

4.6 Decaimento da função de dois pontos

A convergência da expansão em polímeros garante o decaimento das funções de correlação e permite estimativas diretas. Apresentaremos nessa seção os detalhes técnicos relacionados ao comportamento da função de dois pontos truncada.

Estaremos interessados principalmente em funções de dois pontos do tipo $\langle q_j p_i \rangle$, já que elas estão relacionadas com o fluxo de calor no estado estacionário. Para isso, consideraremos esse caso em (4.98):

$$\tilde{\rho}(R_i) = \prod_{x \in R_i} \int d\nu(\phi_x) (q_{x_1}^{\beta_i^1} + \beta_i^1 l_q) (p_{x_2}^{\beta_i^2} + \beta_i^2 l_p) \sum_{g \in G_R} \prod_{\{x,y\} \in g} (e^{G_{xy}(\phi_x, \phi_y)} - 1), \quad (4.148)$$

que define $\tilde{\rho}(R_i)$, com $\beta_i^j = 0$ se $i \neq i_j$, ou 1 se $i = i_j$, $l_q = \int q d\nu(\psi)$ e $l_p = \int p d\nu(\psi)$. Percebemos que o índice i do termo β_i^j é o mesmo do polímero R_i , então $i \in \{1, 2, 3, \dots, n\}$, enquanto $j \in \{1, 2\}$. Considerando a expressão (4.97) para $S_2(x_1; x_2)$ e lembrando que $i_1, i_2 \in \{1, 2, 3, \dots, n\}$, temos dois casos distintos: $i_1 = i_2$ ou $i_1 \neq i_2$. Se $i_1 = i_2$, então $\{x_1, x_2\} \subset R_{i_1}$, $\{x_1, x_2\} \cap R_i = \emptyset$, $\forall i \neq i_1$ e $\beta_{i_1}^1 = \beta_{i_1}^2 = \beta_{i_2}^1 = \beta_{i_2}^2 = 1$. Se $i_1 \neq i_2$, então $x_1 \in R_{i_1}$, $x_1 \notin R_{i_2}$, $x_2 \in R_{i_2}$, $x_2 \notin R_{i_1}$, $\{x_1, x_2\} \cap R_i = \emptyset$, $\forall i \notin \{i_1, i_2\}$, $\beta_{i_1}^1 = \beta_{i_2}^2 = 1$ e $\beta_{i_1}^2 = \beta_{i_2}^1 = 0$.

Assim, como $1 = (1 - \delta_{i_1, i_2}) + \delta_{i_1, i_2}$ podemos reescrever

$$S_2(x_1; x_2) = D_1(x_1, x_2) + D_2(x_1, x_2), \quad (4.149)$$

onde

$$\begin{aligned}
 D_1(x_1, x_2) &= \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2=1}^n (1 - \delta_{i_1, i_2}) \times \\
 &\quad \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda, |R_j| \geq 2 \\ R_{i_1} \ni x_1, R_{i_2} \ni x_2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \tilde{\rho}(R_1) \dots \tilde{\rho}(R_n) \\
 &= \sum_{n \geq 2} \frac{1}{(n-2)!} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda, |R_j| \geq 2 \\ R_1 \ni x_1, R_2 \ni x_2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \tilde{\rho}(R_1) \dots \tilde{\rho}(R_n), \\
 D_2(x_1, x_2) &= \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2=1}^n \delta_{i_1, i_2} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda, |R_j| \geq 2 \\ R_{i_1} \ni x_1, R_{i_2} \ni x_2}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \tilde{\rho}(R_1) \dots \tilde{\rho}(R_n) \\
 &= \sum_{n \geq 1} \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda, |R_j| \geq 2 \\ R_1 \supset \{x_1, x_2\}}} \phi^T(R_1, \dots, R_n) \tilde{\rho}(R_1) \dots \tilde{\rho}(R_n),
 \end{aligned} \tag{4.150}$$

já que, em $D_1(x_1, x_2)$ quando $n = 1$ temos $\sum_{i_1, i_2=1}^1 (1 - \delta_{i_1, i_2}) = 0$ e para $n > 2$ a soma $\sum_{i_1, i_2=1}^n (1 - \delta_{i_1, i_2})$ leva a $n(n-1)$ termos iguais. E, em $D_2(x_1, x_2)$ a soma $\sum_{i_1, i_2=1}^n \delta_{i_1, i_2}$ nos dá n termos iguais. Temos ainda,

$$|S_2(x_1; x_2)| \leq |D_1(x_1, x_2)| + |D_2(x_1, x_2)|. \tag{4.151}$$

Comparando (4.148) com (4.91), notamos que se $R_i \cap \{x_1, x_2\} = \emptyset$, então $\tilde{\rho}(R_i) = \rho(R_i)$. Se $R_i \cap \{x_1, x_2\} \neq \emptyset$, podemos obter o resultado (4.143) do Lema 4.14 para $\tilde{\rho}(R_i)$ trocando $n_k(s)$ e $m_k(s)$ por $n_k(s) + 1$ e $m_k(s) + 1$. Com esse resultado, trocamos $\Gamma(d_k)$ por $\Gamma(d_k + 1)$ em (4.124) e obtemos um $\prod_{k=1}^n d_k$ extra, que é cotado por $e^{2(n-1)}$. Podemos usar o Lema 4.13 com $\alpha = \beta = 1$ para cotar os termos l_q e l_p em (4.98). Assim, podemos aplicar o Lema 4.14 e o Corolário 4.15 para estimar $\tilde{\rho}(R_i)$ (alterando apenas algumas constantes multiplicativas).

Agora, vamos encontrar uma cota superior para o termo $|D_1(x_1, x_2)|$.

Temos

$$|D_1(x_1, x_2)| \leq \sum_{n \geq 2} \frac{1}{(n-2)!} B_n(x_1, x_2), \quad (4.152)$$

onde

$$B_n(x_1, x_2) = \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda \\ |R_i| \geq 2, x_1 \in R_1, x_2 \in R_2}} |\phi^T(R_1, \dots, R_n)| \tilde{\rho}(R_1) \cdots \tilde{\rho}(R_n). \quad (4.153)$$

Note que em (4.68), para $n \geq 2$, $\phi^T(R_1, \dots, R_n) > 0$ apenas se $g(R_1, \dots, R_n) \in G_n$. Assim,

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda \\ |R_i| \geq 2, x_1 \in R_1, x_2 \in R_2}} |\phi^T(R_1, \dots, R_n)| [\cdot] = \\ \sum_{g \in G_n} \left| \sum_{f \in G_n: f \subset g} (-1)^{|f|} \right| \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda: |R_i| \geq 2 \\ g(R_1, \dots, R_n) = g, x_1 \in R_1, x_2 \in R_2}} [\cdot]. \end{aligned} \quad (4.154)$$

Observamos ainda que

$$\sum_{g \in G_n} [\cdot] = \sum_{\tau \in T_n} \sum_{g: \tau \subset g} \frac{1}{N(g)} [\cdot], \quad (4.155)$$

já que na soma dupla $\sum_{\tau} \sum_{g \supset \tau}$ cada g será repetido exatamente $N(g)$ vezes.

Aplicando a fórmula de Rota (4.73) nas relações acima, obtemos

$$B_n(x_1, x_2) \leq \sum_{\tau \in T_n} w_n(\tau, x_1, x_2), \quad (4.156)$$

onde

$$w_n(\tau, x_1, x_2) = \sum_{\substack{R_1, \dots, R_n \subset \Lambda: |R_i| \geq 2 \\ g(R_1, R_2, \dots, R_n) \supset \tau, x_1 \in R_1, x_2 \in R_2}} |\tilde{\rho}(R_1) \cdots \tilde{\rho}(R_n)|. \quad (4.157)$$

Usando agora a relação direta

$$\sum_{R: R \cap R' \neq \emptyset} |\cdot| \leq |R'| \sup_{x \in R'} \sum_{R: x \in R} |\cdot|, \quad (4.158)$$

e chamando novamente $\bar{\tau}$ o caminho em τ que é o único que liga o vértice 1 ao 2 e denotando como $I_\tau = \{1, i_1, \dots, i_k, 2\}$ o conjunto ordenado de vértices de $\bar{\tau}$, é possível verificar que

$$\begin{aligned}
 w_n(\tau, x_1, x_2) &\leq \prod_{i \notin I_\tau}^n \left[\sup_{x \in \mathbb{Z}} \sum_{R_i: x \in R_i} |R_i|^{d_i-1} |\tilde{\rho}(R_i)| \right] \times \\
 &\quad \sum_{\substack{R_1, R_{i_1}, \dots, R_{i_k}, R_2: x_1 \in R_1, x_2 \in R_2 \\ R_1 \cap R_{i_1} \neq \emptyset, \dots, R_{i_k} \cap R_2 \neq \emptyset}} \prod_{i \in I_\tau} |R_i|^{d_i-2} |\tilde{\rho}(R_i)| \\
 &\leq \prod_{i \notin I_\tau}^n \left[\sup_{x \in \Lambda} \sum_{R_i: x \in R_i} (d_i - 1)! |\tilde{\rho}(R_i)| e^{|R_i|} \right] (d_1 - 1)! (d_2 - 1)! \times \\
 &\quad \sum_{\substack{R_1, R_{i_1}, \dots, R_{i_k}, R_2: x_1 \in R_1, x_2 \in R_2 \\ R_1 \cap R_{i_1} \neq \emptyset, \dots, R_{i_k} \cap R_2 \neq \emptyset}} |\tilde{\rho}(R_1)| e^{|R_1|} |\tilde{\rho}(R_2)| e^{|R_2|} \times \\
 &\quad \prod_{\substack{i \in I_\tau \\ i \neq 1, 2}} (d_i - 2)! |\tilde{\rho}(R_i)| e^{|R_i|},
 \end{aligned} \tag{4.159}$$

já que $|R|^n \leq n! e^{|R|}$. Além disso,

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\substack{R_1, R_{i_1}, \dots, R_{i_k}, R_2: x_1 \in R_1, x_2 \in R_2 \\ R_1 \cap R_{i_1} \neq \emptyset, \dots, R_{i_k} \cap R_2 \neq \emptyset}} 1 \leq \\
 &\sum_{x_{i_0} \in \Lambda} \sum_{x_{i_1} \in \Lambda} \cdots \sum_{x_{i_k} \in \Lambda} \sum_{\substack{R_1 \\ x_1, x_{i_0} \in R_1}} \sum_{\substack{R_{i_1} \\ x_{i_0}, x_{i_1} \in R_{i_1}}} \cdots \sum_{\substack{R_{i_k} \\ x_{i_{k-1}}, x_{i_k} \in R_{i_k}}} \sum_{\substack{R_2 \\ x_{i_k}, x_2 \in R_2}} 1.
 \end{aligned} \tag{4.160}$$

Portanto, retomando (4.143) e aplicando iterativamente a desigualdade (4.131) com $w_1 = 1/2$ e $w_2 = 2/3$,

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\substack{R_1, R_{i_1}, \dots, R_{i_k}, R_2: x_1 \in R_1, x_2 \in R_2 \\ R_1 \cap R_{i_1} \neq \emptyset, \dots, R_{i_k} \cap R_2 \neq \emptyset}} |\tilde{\rho}(R_1)| e^{|R_1|} |\tilde{\rho}(R_2)| e^{|R_2|} \prod_{i \in I_\tau} |\tilde{\rho}(R_i)| e^{|R_i|} \\
 &\leq \sum_{x_{i_0} \in \Lambda} \sum_{x_{i_1} \in \Lambda} \cdots \sum_{x_{i_k} \in \Lambda} c[\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_{i_0})_0|}{\varepsilon}, 1\right\}} F_{x_1 x_{i_0}}^{(2/3)} \dots \\
 &\quad c[\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_{i_k})_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, 1\right\}} F_{x_{i_k} x_2}^{(2/3)} \\
 &\leq [\mathcal{O}(1)]^{k+1} c^{k+2} [\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, k+2\right\}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)},
 \end{aligned} \tag{4.161}$$

já que $\varepsilon(K) < 1$ e $|(x_1)_0 - (x_2)_0| \leq |(x_1)_0 - (x_{i_0})_0| + |(x_{i_0})_0 - (x_{i_1})_0| + \cdots + |(x_{i_k})_0 - (x_2)_0|$.

Assim, usando o [Corolário 4.15](#) e notando que $|\{1, \dots, n\} \setminus I_\tau| = n - k - 2$, temos

$$\begin{aligned} w_n(\tau, x_1, x_2) &\leq (d_1 - 1)!(d_2 - 1)! \left[\prod_{i \notin I_\tau}^n \sup_{x \in \mathbb{Z}} \sum_{R_i: x \in R_i} \times (d_i - 1)! |\rho(R_i)| e^{|R_i|} \right] \\ &\quad \left[\prod_{\substack{i \in I_\tau \\ i \neq 1, 2}}^n (d_i - 2)! \right] c^{k+2} [\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, k+2\right\}} [\mathcal{O}(1)]^{k+1} F_{x_1 x_2}^{(1/2)} \\ &\leq [\mathcal{O}(1)]^n c^n [\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, n\right\}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)} \prod_{i=1}^n (d_i - 1)!. \end{aligned} \quad (4.162)$$

Finalmente, fazendo a soma sobre τ (e usando mais uma vez a fórmula de Cayley do [Lema 4.6](#)), obtemos

$$B_n(x_1, x_2) \leq (n - 2)! [4\mathcal{O}(1)]^n [\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, n\right\}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)}. \quad (4.163)$$

Tomando K pequeno o suficiente para que $4\mathcal{O}(1)\varepsilon(K) < 1$, para a contribuição de D_1 para as correlações, obtemos a cota

$$\begin{aligned} |D_1(x_1, x_2)| &\leq \sum_{n \geq 2} [4\mathcal{O}(1)]^n [\varepsilon(K)]^{\max\left\{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}, n\right\}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)} \\ &\leq \mathcal{O}(1) [\varepsilon(K)]^{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)}. \end{aligned} \quad (4.164)$$

De uma maneira similar e bem mais fácil, podemos provar também uma cota completamente análoga para $|D_2(x_1, x_2)|$

$$|D_2(x_1, x_2)| \leq \mathcal{O}(1) [\varepsilon(K)]^{\frac{|(x_1)_0 - (x_2)_0|}{\varepsilon}} F_{x_1 x_2}^{(1/2)}. \quad (4.165)$$

Assim,

$$\begin{aligned} |S_2(x; y)| &\leq \mathcal{O}(1) [\varepsilon(K)]^{\frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon}} F_{xy}^{(1/2)} \\ &\leq \mathcal{O}(1) [\varepsilon(K)]^{\frac{|x_0 - y_0|}{\varepsilon}} e^{-\frac{|x_0 - y_0|}{2\varepsilon}} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}, \vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} + \delta_{\vec{x}, \vec{y}} \right) \\ &\leq \mathcal{O}(1) e^{-m'(K)|x_0 - y_0|} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}, \vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} + \delta_{\vec{x}, \vec{y}} \right), \end{aligned} \quad (4.166)$$

onde, como $\varepsilon(K) < 1$, reescrevemos

$$m'(K) \equiv \frac{-\log[\varepsilon(K)] + 1/2}{\varepsilon} > 0. \quad (4.167)$$

É importante ressaltar que a existência de uma expansão em polímeros convergente como a apresentada acima, nos permite obter também uma cota inferior para as correlações. Grosso modo, se escrever a série em polímeros como um termo principal mais correções, obtemos uma cota superior e a cota inferior é dada pelo termo principal menos correções. Ver [38].

Em resumo, demonstramos o seguinte teorema

Teorema 4.16. *A função de dois pontos $S_2(x; y)$ (4.43) da cadeia de osciladores anarmônicos com tempo discreto, escrita como uma expansão em polímeros dada por (4.97), converge absolutamente e uniformemente no volume $|\Lambda|$ (número de sítios N e tempo \mathfrak{T}), para ζ, M, λ grandes o suficiente. Além disso, $S_2(x; y)$ tem como cota superior*

$$|S_2(x; y)| \leq C' e^{-m'|x_0 - y_0|} \left(\frac{1 - \delta_{\vec{x}, \vec{y}}}{|\vec{x} - \vec{y}|^p} + \delta_{\vec{x}, \vec{y}} \right). \quad (4.168)$$

Uma cota inferior similar segue, com outros parâmetros C'' e m'' devidamente escolhidos.

Ressaltamos então, que o resultado acima justifica os cálculos perturbativos para o caso anarmônico com tempo discreto como feito em [35], o que é de grande importância, dada a extrema dificuldade de se obter resultados analíticos e rigorosos acerca do fluxo de calor em cadeias de osciladores anarmônicos.

Capítulo 5

NDTR

Abordaremos neste capítulo os resultados obtidos com relação à derivação analítica do fenômeno de NDTR (*negative differential thermal resistance*) em cadeias de osciladores anarmônicos com reservatórios em todos os sítios.

Como apresentado na introdução, a presença de NDTR em um sistema é a existência do fenômeno contra-intuitivo da diminuição do fluxo de calor ao longo de um material, ao aumentarmos a diferença de temperatura entre as extremidades. A NDTR é de grande importância e interesse para o desenvolvimento de dispositivos térmicos usados no controle e manipulação do fluxo de calor, justificando os vários trabalhos realizados sobre o estudo de tal fenômeno. Entretanto, a maior parte desses trabalhos é obtida a partir de simulações numéricas e são encontrados resultados conflitantes ou inconclusivos em muitos casos.

Em particular, é comum encontrar condições necessárias exageradas ou condições suficientes inadequadas para a existência de NDTR. Por exemplo, a existência de transporte balístico como suficiente para a ocorrência do fenômeno é sugerida em [50], mas foi mostrada como insuficiente em [43], onde os autores apresentaram algumas condições partindo de expressões efetivas para o fluxo de calor. Em [19], os autores afirmam que a NDTR não pode ocorrer em sistemas unidimensionais obedecendo a lei de Fourier quando a

temperatura de uma extremidade está fixada, o que é negado por outros autores (ver e.g., [11]). Em [17], é sugerido que a existência de NDTR em uma cadeia está condicionada à restrição de pequenos tamanhos, devido efeitos de fronteira, mas os mesmos autores afirmam que tal restrição não é necessária no trabalho posterior [11]. Em resumo, resultados analíticos descrevendo o fenômeno em modelos concretos são de grande importância e relevância para elucidação de incertezas como as descritas acima.

Aqui é proposta uma abordagem efetiva que permite o estudo analítico do fluxo de calor em uma cadeia onde é observado NDTR. Partimos de uma cadeia de osciladores anarmônicos, com reservatórios térmicos internos e nas extremidades, aproximamos a evolução temporal por uma taxa média e obtemos então uma representação integral para o fluxo de calor que é analiticamente tratável e está além da aproximação linear usual, i.e., além da cadeia de osciladores harmônicos com reservatórios internos, pois a condutividade térmica obtida depende da temperatura, o que não ocorre no caso harmônico. Em outras palavras, o formalismo utilizado vai além do proposto inicialmente por Borterli et al. em [6]. Com essa representação, é calculado em detalhe o fluxo de calor para uma cadeia com potenciais *on-site* quárticos e é estabelecido um regime para o qual há NDTR. O resultado foi publicado em [26].

5.1 Descrição do modelo e o fluxo de calor

O modelo proposto segue o introduzido no [Capítulo 2](#). Partimos do Hamiltoniano dado por (2.1), que leva à dinâmica descrita por (2.13). O fluxo de calor é calculado através de funções de dois pontos pelas equações (2.10) e (2.11). Alguns formalismos similares já foram usados pelo grupo em trabalhos anteriores com diferentes abordagens ou aproximações [14, 29, 30, 33, 34, 35]. Todas essas abordagens, compartilham um mesmo procedimento comum: partem de um sistema mais simples e chegam ao sistema completo com a adição das

interações anteriormente desconsideradas por meio do teorema de Girsanov. Entretanto, como dito anteriormente e pode ser visto pelas equações (2.48) e (2.49), a representação integral do sistema anarmônico é complicada e difícil de ser explorada para obter resultados concretos. Consideramos então nesse caso aproximações que permitem a análise como descrito a seguir.

Como primeiro passo, consideramos as equações da dinâmica (2.13) e desligamos a interação entre partículas J , i.e., analisamos o sistema dado por N osciladores anarmônicos sem interação, diferentemente do que foi feito anteriormente, pois a anarmonicidade é mantida. Uma solução explícita para essas equações diferenciais estocásticas não é conhecida, mas é possível obter a distribuição estacionária usando a equação de Fokker-Planck. (Ou intuitivamente, como temos osciladores não interagentes, cada um conectado a um reservatório térmico, podemos seguir Boltzman para obter a distribuição estacionária.) Temos

$$d\mu_*(q, p) = \exp \left\{ - \sum_{j=1}^N H_j^{(J=0)} / T_j \right\} \prod_j dq_j dp_j / \text{norm.}, \quad (5.1)$$

$$H_j^{(J=0)} = \left(\frac{1}{2} M_j q_j^2 + \lambda \mathcal{P}(q_j) + \frac{p_j^2}{2m_j} \right).$$

De modo a obter conhecimento da evolução temporal estocástica de um único oscilador anarmônico, relembramos alguns resultados básicos de cálculo estocástico. A partir da fórmula de Itô, podemos obter uma expressão para a média de funções de ϕ : $\langle f(\phi) \rangle$. Com efeito, temos para $f(t, \phi)$

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial \phi_k} d\phi_k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi_r \partial \phi_l} d\phi_r d\phi_l \quad (5.2)$$

Onde ϕ é um processo de Itô, i.e., evolui de acordo com (2.13) com $J = 0$. Portanto,

$$f(\phi(t)) = f(\phi(0)) + \int_0^t \frac{\partial f(\phi(s))}{\partial \phi_i} \gamma_i^{1/2} dB_i(s) + \int_0^t \left[\frac{1}{2} \gamma_i \frac{\partial^2 f(\phi)}{\partial \phi_i^2} - (A^0 \phi + \lambda \mathcal{P}'(\phi))_k \frac{\partial}{\partial \phi_k} f(\phi) \right] ds. \quad (5.3)$$

Finalmente, considerando uma média sobre a distribuição do ruído

$$Q_t(f) \equiv \langle f(\phi(t)) \rangle = f(\phi(0)) - \int_0^t (Q_s \mathcal{H}f)(\phi(s)) ds,$$

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \gamma_i \nabla_i^2 + [A^0 \phi + \lambda \mathcal{P}'(\phi)] \cdot \nabla,$$

onde ∇ denota derivação com respeito a ϕ (lembrando que o índice i assume valores em $\{N+1, \dots, 2N\}$). Portanto,

$$\langle f(\phi(t)) \rangle = e^{-t\mathcal{H}} f(\phi(0)). \quad (5.4)$$

Em comparação com a dinâmica linear ($\lambda = 0$), percebemos que o gerador da evolução temporal \mathcal{H} para o caso não linear envolve um termo extra multiplicando o operador gradiente: precisamente, em vez de $A^0 \phi$ que segue para a dinâmica linear, temos $(A^0 \phi + \lambda \mathcal{P}'(\phi))$, i.e.,

$$\begin{pmatrix} 0 & -I \\ \mathcal{M}^0 & \Gamma \end{pmatrix} \phi \quad \text{é substituído por} \quad \begin{pmatrix} 0 & -I \\ \mathcal{M}^0 + \frac{\lambda \mathcal{P}'(\phi)}{\phi} & \Gamma \end{pmatrix} \phi, \quad (5.5)$$

onde $\lambda \mathcal{P}'(\phi)/\phi$ é a matriz diagonal $N \times N$ com elementos $\lambda \mathcal{P}'(\phi_j)/\phi_j$ e ϕ multiplicando as matrizes acima é um vetor com $2N$ entradas.

Para proceder, baseado em fórmulas anteriores, propomos um tipo de aproximação linear para o problema com osciladores anarmônicos, tentando manter algumas características da evolução não-linear. Precisamente, consideramos as equações lineares, mas substituímos A^0 por \mathcal{A} , dado por A^0 com \mathcal{M}^0 substituído por $\mathcal{M} \equiv \mathcal{M}^0 + \lambda \langle \mathcal{P}'(\phi)/\phi \rangle_*$, onde $\langle \cdot \rangle_*$ é a média com respeito à distribuição estacionária (5.1). Portanto, mudamos a dinâmica de modo a manter a evolução exponencial, mas mudamos a sua taxa por um valor médio. É importante ressaltar que a convergência exponencial para o estado estacionário para esses modelos é um resultado rigoroso [40].

Determinaremos agora $\langle \mathcal{P}(\phi)/\phi \rangle_*$. Como dito, a média é tomada com respeito à medida (para um único sítio)

$$d\mu = \exp \left[-\frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} M q^2 + \lambda \mathcal{P}(q) + \frac{p^2}{2m} \right) \right] dq dp / \mathcal{N}, \quad (5.6)$$

onde

$$\mathcal{N} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} M q^2 + \lambda \mathcal{P}(q) + \frac{p^2}{2m} \right) \right] dq dp. \quad (5.7)$$

Para um potencial polinomial $\mathcal{P}(q) = q^{2n}$, $n \in \mathbb{N}$, com a substituição $u = \sqrt{\frac{\lambda}{T}} q^n$ e mantendo apenas termos de ordem mais baixa em λ^{-1} (i.e., assumindo λ grande), nós temos

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}(\phi) / \phi \rangle_* &= \frac{\int_0^{\infty} q^2 \exp \left[-\frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} M q^2 + \lambda q^{2n} \right) \right] dq}{\int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} M q^2 + \frac{1}{4} \lambda q^{2n} \right) \right] dq} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{T}{\lambda} \right)^{3/2n} u^{(3-n)/n} \exp \left[-\frac{M}{2T} \left(\frac{T}{\lambda} \right)^{1/n} u^{2/n} - u^2 \right] du}{\int_0^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{T}{\lambda} \right)^{1/2n} u^{(1-n)/n} \exp \left[-\frac{M}{2T} \left(\frac{T}{\lambda} \right)^{1/n} u^{2/n} - u^2 \right] du} \\ &= \left(\frac{T}{\lambda} \right)^{1/n} c_0 + \mathcal{O}(\lambda^{-3/n}). \end{aligned} \quad (5.8)$$

A partir dessa aproximação, o problema passa a ser de uma cadeia harmônica, porém com constante de acoplamento *on-site* \mathcal{M} dependendo de parâmetros anarmônicos e da temperatura. Podemos então proceder como descrito na [Seção 3.1](#) de modo a obter as funções de dois pontos que darão a descrição do calor.

Considerando inicialmente o sistema homogêneo, i.e. $m_j = m$, $M_j = M$, $\zeta_j = \zeta$, etc., após cálculos mantendo termos $\mathcal{O}(J)$, obtemos para a função de dois pontos estacionária de acordo com [\(3.32\)](#)

$$\begin{aligned} \langle p_u q_v \rangle &= \frac{2J\zeta(T_v - T_u)}{m^{-1} (\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v)^2 + 2\zeta^2 (\mathcal{M}_u + \mathcal{M}_v)} \\ &= \frac{2J\zeta m (T_v - T_u)}{(c_u T_u^\alpha - c_v T_v^\alpha)^2 + 2\zeta^2 m (2M + c_u T_u^\alpha + c_v T_v^\alpha)}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

onde $\mathcal{M}_j = M + c_j T_j^\alpha$, com $\alpha = 1/n$ de acordo com [\(5.8\)](#) para potenciais polinomiais da forma $\mathcal{P}(q) = q^{2n}$.

A partir da expressão acima, considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, obtemos para o fluxo de calor entre os sítios j e $j + 1$

$$\mathcal{F}_{j,j+1} = \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \frac{J}{2m} \langle (\varphi_j - \varphi_{j+1}) (\varphi_{j+N} + \varphi_{j+1+N}) \rangle. \quad (5.10)$$

Um comentário importante deve ser feito sobre essa equação. Para o caso de sistemas não homogêneos e assimétricos, e.g., uma cadeia com massas de partículas distribuídas de maneira crescente (*graded*), a expressão para o fluxo de calor é similar, mas com parâmetros diferentes multiplicando as temperaturas T_j e T_{j+1} dos sítios. Como discutido em trabalhos anteriores [2, 31, 47], isso é suficiente para garantir a existência de retificação térmica nessas cadeias assimétricas. Em outras palavras, comparando com o modelo mais simples de osciladores harmônicos auto-consistentes, as características do nosso formalismo atual estão mais próximas da cadeia anarmônica real.

Para o regime de pequenas diferenças de temperatura entre primeiros vizinhos muito pequenas, i.e., para $T_j = T + a_j \varepsilon$ com ε pequeno, temos $T_j^\alpha = T^\alpha + \alpha a_j T^{\alpha-1} \varepsilon$ e, para o fluxo de calor,

$$\mathcal{F}_{j,j+1} = \frac{2J^2 \zeta}{c^2} \left\{ \alpha^2 T^{2(\alpha-1)} \varepsilon^2 (a_j - a_{j+1})^2 + \frac{2\zeta^2 m}{c^2} [2M + 2cT^\alpha + c\alpha T^{\alpha-1} (a_j + a_{j+1}) \varepsilon] \right\}^{-1} (a_j - a_{j+1}) \varepsilon. \quad (5.11)$$

Se mantivermos a parte dominante $\mathcal{O}(\varepsilon)$, vemos que ao aumentar a diferença de temperatura $(a_j - a_{j+1}) \varepsilon$, o fluxo de calor aumenta e, portanto, não há NDTR. Para observar então esse fenômeno, devemos ter gradientes de temperatura não tão pequenos. De fato, para

$$(T_j^\alpha - T_{j+1}^\alpha)^2 \gg \frac{2\zeta^2 m}{c} (T_j^\alpha + T_{j+1}^\alpha), \quad (5.12)$$

e ainda c grande (c está diretamente relacionado à anarmonicidade),

$$(T_j^\alpha - T_{j+1}^\alpha)^2 \gg \frac{4Mm\zeta^2}{c^2}, \quad (5.13)$$

temos

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{j,j+1} &= \frac{2J^2\zeta}{c^2} \left[(T_j^\alpha - T_{j+1}^\alpha)^2 + \frac{4Mm\zeta^2}{c^2} + \frac{2\zeta^2m}{c} (T_j^\alpha + T_{j+1}^\alpha) \right]^{-1} (T_j - T_{j+1}) \\ &= \frac{2J^2\zeta}{c^2} \frac{T_j - T_{j+1}}{(T_j^\alpha - T_{j+1}^\alpha)^2} + \mathcal{O}(c^{-3}).\end{aligned}\tag{5.14}$$

Para o caso específico do potencial anarmônico $\mathcal{P}(q) = q^4/4$, por (5.8), temos para anarmonicidade alta ($\lambda \gg M$) $\alpha = 1/2$ e $c \sim \lambda^{1/2}c_0$, onde c_0 é uma constante. Portanto, para tal caso,

$$\mathcal{F}_{j,j+1} = \frac{2J^2\zeta}{\lambda c'} \frac{T_j - T_{j+1}}{\left(T_j^{1/2} - T_{j+1}^{1/2}\right)^2},\tag{5.15}$$

onde $c' = c_0^2$. Da expressão acima, considerando apenas o fluxo entre primeiros vizinhos, a existência de uma NDTR local é clara. Estendemos os cálculos para descrever o fluxo de calor na cadeia em termos das temperaturas das extremidades T_1 e T_N , de modo a deixar mais transparente a existência de NDTR global.

Para descrever a expressão final do fluxo de calor, determinaremos o perfil de temperatura na cadeia. Como um primeiro passo, tomaremos o caso mais simples possível: uma cadeia com $N = 3$. A condição de auto-consistência no estado estacionário nos dá

$$\mathcal{F}_{1,2} = \mathcal{F}_{2,3}\tag{5.16}$$

e portanto,

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 - 2T_1^{1/2}T_2^{1/2} + T_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2 - 2T_2^{1/2}T_3^{1/2} + T_3}.\tag{5.17}$$

Resolvendo a equação acima para T_2 resulta em $T_2 = \sqrt{T_1 T_3}$, i.e. a temperatura do sítio intermediário é a média geométrica dos seus vizinhos. Para estender o resultado para o caso geral de N sítios, usamos (mais uma vez, devido à condição de auto-consistência)

$$\mathcal{F}_{j-1,j} = \mathcal{F}_{j,j+1}.\tag{5.18}$$

Como a equação é exatamente a mesma do caso anterior para $j = 1$, temos que,

$$T_j = \sqrt{T_{j-1}T_{j+1}}, \quad (5.19)$$

para $j = 2, 3, \dots, N - 1$. A partir dessas equações, podemos encontrar o perfil geométrico de temperatura

$$T_i = T_1 \left(\frac{T_N}{T_1} \right)^{\frac{i-1}{N-1}} \quad (5.20)$$

e o fluxo de calor

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = \mathcal{F}_{1,2} &= \frac{2J^2\zeta}{\lambda c'} \frac{T_1 - T_2}{T_1 - 2T_1^{1/2}T_2^{1/2} + T_2} \\ &= \frac{2J^2\zeta}{\lambda c'} \frac{T_1^{\frac{1}{2(N-1)}} + T_N^{\frac{1}{2(N-1)}}}{T_1^{\frac{1}{2(N-1)}} - T_N^{\frac{1}{2(N-1)}}}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Portanto, a presença de NDTR é clara para o regime considerado.

É importante também ressaltar que a presença de inomogeneidade pode contribuir para o efeito de NDTR. Percebemos através de (5.9) que o termo responsável pela presença do fenômeno é a diferença $c_u T_u^\alpha - c_v T_v^\alpha$. Como $c_j \sim 1/\lambda_j^{1/2}$ depende do acoplamento do potencial anarmônico *on-site* λ_j de acordo com (5.8), ao considerarmos uma cadeia com λ_j variando (uma espécie de *graded*), podemos obter uma intensificação do comportamento desejado.

A validade dos resultados encontrados é esperada para outros potenciais *on-site* anarmônicos. E como foram assumidos modelos básicos e recorrentemente usados para o estudo de sólidos, esperamos que os resultados levem, pelo menos qualitativamente, a informações válidas para materiais reais. É importante ressaltar que a existência de NDTR para cadeias de osciladores com potenciais quárticos não é uma surpresa, pois já foram encontrados resultados numéricos a respeito [18, 49]. Porém, para o problema de NDTR, o principal interesse do nosso resultado é a informação a cerca de ingredientes que sejam necessários ou suficientes para a existência do fenômeno, como discutido anteriormente.

Capítulo 6

Conclusão

Apresentamos nessa tese um formalismo que permite investigar detalhadamente o fluxo de calor em uma cadeia de osciladores anarmônicos e que pode ser usado para o cálculo de uma expressão para a condutividade térmica nesse sistema. Consideramos um sistema com osciladores acoplados a potenciais anarmônicos *on-site* e em banhos térmicos em cada sítio com a condição de auto-consistência. Para o cálculo do fluxo de calor no regime estacionário é necessária a determinação das funções de dois pontos dos campos envolvidos. Através do Teorema de Girsanov foi construída uma representação integral à la Feynman-Kac para essas correlações, a partir da solução da dinâmica linear sem anarmonicidade e interação.

No [Capítulo 3](#) foi feito o estudo do formalismo integral do caso de um cristal harmônico com interações fracas. A análise através de uma série perturbativa, que foi rigorosamente justificada, permite a comparação dos resultados aproximados com resultados exatos presentes na literatura [3]. Devido à concordância dos resultados dentro do regime considerado, há uma motivação clara para a tentativa da extensão da análise para o caso anarmônico, que, entretanto, não encontra soluções exatas da dinâmica e do fluxo de calor presentes na literatura.

No [Capítulo 4](#), com o objetivo de abordar diretamente sistemas anar-

mônicos, foi introduzida a aproximação de tempo discreto, que é recorrentemente utilizada em Teoria de Campos e é uma ferramenta muito frequente em simulações numéricas. A partir dessa discretização analisamos novamente o caso harmônico e encontramos resultados que condizem com o que foi desenvolvido no tempo contínuo. Novamente, essa validação é uma motivação para crer que a aproximação de tempo contínuo também não altera drasticamente o comportamento do sistema para o caso anarmônico. Dado isso, com uma escolha específica de uma *single spin distribution* não trivial, uma análise perturbativa para interações fracas para o potencial quártico $\lambda\phi^4$ permite o cálculo do fluxo de calor e a lei de Fourier é verificada, além de ser também determinada a sua dependência da temperatura: especificamente, $\kappa \sim 1/T^{4/3}$. Tal resultado se aproxima de outro obtido através de simulações numéricas em [1] que obteve $\kappa \sim 1/T^{1.35}$, o que é mais um indício de que a aproximação usada permite obter resultados relevantes.

O principal trabalho da tese é exposto no restante do capítulo com a demonstração da convergência uniforme de uma expansão em polímeros para o modelo. Após uma apresentação breve da teoria de polímeros, fazemos sua aplicação no modelo e através do uso de resultados da teoria de contagem de grafos árvore como a fórmula de Cayley, desigualdade de Battle-Brydges-Fedderbush e desigualdade de Rota, pudemos mostrar que a expansão em polímeros específica para a função partição e a função de dois pontos no nosso modelo satisfaz a condição de Kotecký-Preiss e portanto tem convergência assegurada. É importante frisar a relevância desse resultado técnico: além de justificar rigorosamente a análise perturbativa do cálculo da condutividade térmica anterior, como a expansão foi demonstrada para interações de longo alcance com decaimentos polinomiais integráveis, ela também justifica trabalhos do grupo [32] que indicam que tais interações tem contribuição expressiva para o aumento do fator de retificação térmica em cadeias *graded* e também podem evitar a diminuição da retificação com o aumento do sistema. Esses efeitos tem não só uma motivação teórica, mas até aplicada, pois permitem compreender qualitativamente características necessárias para

a construção de diodos térmicos. Efeitos de interações de longo alcance aumentando a retificação também foram encontrados em simulações no caso de cristais anarmônicos, mesmo sem banhos térmicos internos [12].

Introduzimos outra abordagem efetiva no [Capítulo 5](#). Consideramos uma linearização da dinâmica através de uma certa “aproximação de campo médio”. Com essa aproximação, a dinâmica, apesar de linear, se difere do caso harmônico anteriormente estudado, visto que a condutividade passa a depender também da temperatura. Tal dependência não trivial permite encontrarmos analiticamente regimes no qual é verificada a presença do fenômeno de NDTR. Nosso resultado mostra que a existência de NDTR em uma cadeia de potencial anarmônico *on-site* quártico é possível dentro de regimes no qual a temperatura entre sítios vizinhos não é tão pequena se comparada a outros parâmetros do sistema. Novamente ressaltamos a relevância do resultado: apesar de ser recorrentemente estudada devido à possibilidade de uso em dispositivos térmicos como o transistor térmico, condições necessárias e suficientes para a existência do fenômeno ainda não são claras, principalmente devido a ausência de resultados analíticos e a existência de contradições em simulações.

Referências

- [1] K. Aoki and D. Kusnezov. Bulk properties of anharmonic chains in strong thermal gradients: non-equilibrium ϕ^4 theory. *Phys. Lett. A*, 265:250–256, 2000.
- [2] R. R. Ávila and E. Pereira. Thermal rectification features: a study starting from local assumptions. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 46:055002, 2013.
- [3] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, and J. Lukkarinen. Fourier’s law for a harmonic crystal with self-consistent stochastic reservoirs. *J. Stat. Phys.*, 116:783, 2004.
- [4] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, J. Lukkarinen, and S. Olla. Heat conduction and entropy production in anharmonic crystals with self-consistent stochastic reservoirs. *J. Stat. Phys.*, 134:1097, 2009.
- [5] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, and L. Rey-Bellet. Fourier’s law: a challenge for theorists. In A. Fokas, A. Grigoryan, T. Kibble, and B. Zegarlinski, editors, *Mathematical Physics 2000*, pages 128–150. World Scientific, 2000.
- [6] M. Bosterli, M. Rich, and W. M. Visscher. Simulation of nonharmonic interactions in a crystal by self-consistent reservoirs. *Phys. Rev. A*, 1:1086, 1970.

- [7] J. Bricmont and A. Kupiainen. Fourier's law from closure equations. *Phys. Rev. Lett.*, 98:214301, 2007.
- [8] J. Bricmont and A. Kupiainen. Towards a derivation of Fourier's law for coupled anharmonic oscillators. *Commun. Math. Phys.*, 274:555–626, 2007.
- [9] D. C. Brydges. A short course on polymer expansions. In K. Osterwalder and R. Stora, editors, *Critical phenomena, random systems, gauge theories*, pages 129–183. Elsevier Science Publishers, 1986.
- [10] C. Cammarota. Decay of correlations for infinite range interactions in unbounded spin systems. *Commun. Math. Phys.*, 85:517–528, 1982.
- [11] H. K. Chan, D. He, and B. Hu. Scaling analysis of negative differential thermal resistance. *Phys. Rev. E*, 89:052126, 2014.
- [12] S. Chen, E. Pereira, and G. Casati. Ingredients for an efficient thermal diode. *EPL (Europhysics Letters)*, 111(3):30004, 2015.
- [13] P. Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Ann. Phys.*, 344:789, 1912.
- [14] R. Falcão, A. Francisco Neto, and E. Pereira. Analytic approach to the (an)harmonic crystal chains with self-consistent stochastic reservoirs. *Theor. and Math. Phys.*, 156:1081, 2008.
- [15] G. Gallavotti and E. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2697, 1995.
- [16] J. Glimm and A. Jaffe. *Quantum Physics: a Functional Integral Point of View*. Springer-Verlag, second edition, 1987.
- [17] D. He, B. Q. Ai, H. K. Chan, and B. Hu. Heat conduction in the nonlinear response regime: Scaling, boundary jumps, and negative differential thermal resistance. *Phys. Rev. E*, 81:041131, 2010.

- [18] D. He, S. Buyukdagli, and B. Hu. Origin of negative differential thermal resistance in a chain of two weakly coupled nonlinear lattices. *Phys. Rev. B*, 80:104302, 2009.
- [19] J. Hu and Y. P. Chen. Existence of negative differential thermal conductance in one-dimensional diffusive thermal transport. *Phys. Rev. E*, 87:062104, 2013.
- [20] J. G. Kirkwood and Z. W. Salsburg. The statistical mechanical theory of molecular distribution functions in liquids. *Discuss. Faraday Soc.*, 15:28–34, 1953.
- [21] P. Kotecký and D. Preiss. Cluster expansion for abstract polymer models. *Commun. Math. Phys.*, 103:491–498, 1986.
- [22] S. Lepri, R. Livi, and A. Politi. On the anomalous thermal conductivity of one-dimensional lattices. *Europhys. Lett.*, 43:271, 1998.
- [23] B. Li, L. Wang, and G. Casati. Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 88:143501, 2006.
- [24] J. Lukkarinen and H. Spohn. Anomalous energy transport in the FPU- β chain. *Comm. Pure Appl. Math.*, 61:1753, 2008.
- [25] J. E. Mayer and E. Montroll. Molecular distribution. *J. Chem. Phys.*, 9:2–16, 1941.
- [26] M. S. Mendonça and E. Pereira. Effective approach for anharmonic chains of oscillators: Analytical description of negative differential thermal resistance. *Physics Letters A*, 379(36):1983 – 1989, 2015.
- [27] O. Narayan and S. Ramaswamy. Anomalous heat conduction in one-dimensional momentum-conserving systems. *Phys. Rev. Lett.*, 89:200601, 2002.
- [28] B. Øksendal. *Stochastic Differential Equations: An introduction with Applications*. Springer-Verlag, sixth edition, 2003.

- [29] 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.
- [30] E. Pereira. Nontrivial properties of heat flow: Analytical study of some anharmonic lattice microscopic models. *Physica A*, 390:4131–4143, 2011.
- [31] E. Pereira. Sufficient conditions for thermal rectification in general graded materials. *Phys. Rev. E*, 83:031106, 2011.
- [32] E. Pereira and R. R. Ávila. Increasing thermal rectification: Effects of long-range interactions. *Phys. Rev. E*, 88:032139, Sep 2013.
- [33] E. Pereira and R. Falcão. Nonequilibrium statistical mechanics of anharmonic crystals with self-consistent stochastic reservoirs. *Phys. Rev. E*, 70:046105, 2004.
- [34] E. Pereira and R. Falcão. Normal heat conduction in a chain with a weak interparticle anharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 96:100601, 2006.
- [35] E. Pereira, R. Falcão, and H. C. F. Lemos. Thermal conductivity of anharmonic crystals with self-consistent baths: Analytical computation with discrete time. *Phys. Rev. E*, 87:032158, 2013.
- [36] E. Pereira, M. S. Mendonça, and 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. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 48(37):375203, 2015.
- [37] A. Procacci. Cluster expansion methods in rigorous statistical mechanics. Livro não publicado. Disponível em <http://www.mat.ufmg.br/~aldo/papers/book.pdf>, 2014.

- [38] A. Procacci and B. Scoppola. On decay of correlations for unbounded spin systems with arbitrary boundary conditions. *Journal of Statistical Physics*, 105(3):453–482, 2001.
- [39] T. Prosen and D. K. Campbell. Momentum conservation implies anomalous energy transport in 1D classical lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2857, 2000.
- [40] L. Rey-Bellet and L. E. Thomas. Asymptotic behavior of thermal non-equilibrium steady states for a driven chain of anharmonic oscillators. *Commun. Math. Phys.*, 215:1–24, 2000.
- [41] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, and E. Lieb. Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state. *J. Math. Phys.*, 8:1073, 1967.
- [42] D. Ruelle. Is there a unified theory of nonequilibrium statistical mechanics? *Ann. Henri Poincaré*, 4:489–495, 2003.
- [43] Z. G. Shao and L. Yang. Relationship between negative differential thermal resistance and ballistic transport. *Europhys. Lett*, 94:34004, 2011.
- [44] B. Simon. *The Statistical Mechanics of Lattice Gases*, volume I of *Princeton Series in Physics*. Princeton University Press, first edition, 1993.
- [45] J. Snyders and M. Zakai. On nonnegative solutions of the equation $AD + DA' = -C^*$. *SIAM J. Appl. Math.*, 18:704–714, 1970.
- [46] R. S. Thebaldi. *Uma Expansão em Clusters para o Decaimento das Correlações de Cristais Quânticos com Pequena Massa e de Alguns Modelos Estocásticos Submetidos a Ruído Intenso*. Tese de doutorado, Departamento de Física - UFMG, 2005.
- [47] J. Wang, E. Pereira, and G. Casati. Thermal rectification in graded materials. *Phys. Rev. E*, 86(1):010101(R), 2012.

- [48] L. Wang and T. Wang. Power-law divergent heat conductivity in one-dimensional momentum-conserving nonlinear lattices. *Europhys. Lett.*, 93:54002, 2011.
- [49] N. Yang, N. Li, L. Wang, and B. Li. Thermal rectification and negative differential thermal resistance in lattices with mass gradient. *Phys. Rev. B*, 76:020301(R), 2007.
- [50] W. R. Zhong, P. Yang, B. Q. Ai, Z. G. Shao, and B. Hu. Negative differential thermal resistance induced by ballistic transport. *Phys. Rev. E*, 79:050103(R), 2009.