

**Propriedades não triviais do fluxo de calor via
modelos microscópicos**

Ricardo Ribeiro de Ávila

Julho de 2013

Propriedades não triviais do fluxo de calor via modelos microscópicos

Ricardo Ribeiro de Ávila
Orientador: Prof. Emmanuel Araújo Pereira

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para
a obtenção do grau de doutor em Física.

Julho de 2013

Agradecimentos

Ao Prof. Emmanuel pela orientação e por ser um exemplo profissional e pessoal. Sua dedicação na formação de todos os seus alunos deve ser tomada como um grande exemplo por todos.

Aos membros da banca.

Aos amigos e colegas de trabalho Custela, Humberto, Romero e Leonardo.

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a tese, em especial, para o finalzinho da tese, todo o pessoal do laboratório de estrutura eletrônica que muito nos ajudaram no aprendizado das rotinas numéricas e por permitir o uso de suas máquinas, particularmente ao Mateus. Também devo agradecer à Carol e Helena pela atenção na resolução de algumas dúvidas no Fortran, ao Sardenberg e José Marcos pelas dúvidas no Mathcad, e ao Bismarck por emprestar seu computador para “rodarmos” nossos programas.

Ao programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Aos professores e funcionários do DF.

Aos amigos do DF, por todos os momentos que passamos juntos: dos ruins aos bons, dos agitados aos calmos, etc. Realmente, aprendemos muitas coisas juntos.

À Dani, pelo amor, apoio e todo sacrifício que nos acompanhou durante todo esse tempo que estamos juntos.

À minha família, que sempre ajudou, independente do momento. Em especial, à minha mãe, sempre firme, à minha irmã, sempre batalhando, ao meu irmão, sempre inspirador e à Bebel que veio para encantar a todos, sem exceção.

Ao CNPq pela bolsa.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | viii |
| Abstract | x |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Trabalhos na literatura | 3 |
| 1.1.1 Condução do calor | 3 |
| 1.1.2 Controle do fluxo de calor | 6 |
| 1.2 A Tese | 9 |
| 2 Modelo microscópico | 11 |
| 2.1 Caso Clássico | 11 |
| 2.1.1 Dinâmica | 11 |
| 2.1.2 Fluxo de calor do sistema | 14 |
| 2.2 Caso Quântico | 16 |
| 2.2.1 Dinâmica para a cadeia harmônica | 16 |
| 2.2.2 O fluxo de calor | 20 |
| 2.3 Estado estacionário de não-equilíbrio | 21 |
| 3 Modelo clássico com massas alternadas | 24 |
| 3.1 Cadeias harmônicas | 25 |
| 3.2 Método aproximativo | 31 |
| 3.2.1 Cadeia anarmônica | 40 |
| 4 Retificação térmica | 45 |
| 4.1 Hipóteses locais | 47 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2 | Condutores térmicas | 51 |
| 4.2.1 | Fluxo de calor do primeiro tipo | 52 |
| 4.2.2 | Fluxo de calor do segundo tipo | 55 |
| 4.3 | Casos com grande diferença de temperatura | 57 |
| 4.4 | Resultados para uma cadeia bem pequena | 65 |
| 5 | Retificação térmica na cadeia harmônica com reservatórios auto- | |
| | consistentes | 67 |
| 5.1 | Ausência de retificação térmica na versão clássica | 68 |
| 5.2 | Existência de retificação térmica na versão | |
| | quântica | 73 |
| 6 | Retificação térmica e interações de longo alcance | 78 |
| 6.1 | Interações de longo alcance | 80 |
| 6.2 | Aumentando a retificação | 90 |
| 7 | Conclusões e perspectivas | 95 |
| A | Cálculo do fluxo de calor para a cadeia harmônica | 98 |
| A.1 | Calculando a integral | 98 |
| B | Expressão da matriz e^{-A^0t} | 102 |
| C | Cálculo do fluxo de calor para o caso anarmônico | 107 |
| C.1 | Expressão para as funções de correlação | 107 |
| C.2 | Expressão para o fluxo de calor | 109 |
| D | Implementação numérica | 114 |
| D.1 | Exemplo de rotina para o caso homogêneo | 114 |
| D.2 | Exemplo de rotina para o caso não homogêneo | 117 |
| | Bibliografia | 125 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | <i>Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo e acoplados a reservatórios de temperaturas diferentes. Apenas os reservatórios das extremidades representam banhos térmicos “reais”.</i> | 13 |
| 2.2 | <i>Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo, que representam potenciais on site, e acoplados a reservatórios de temperaturas diferentes. Aqui os reservatórios térmicos são modelados via Hamiltonianos harmônicos mecânicos, sendo que, novamente, apenas os das extremidades representam banhos térmicos.</i> | 18 |
| 3.1 | <i>Representação pictórica de uma cadeia harmônica com massas alternadas com reservatórios apenas nas extremidades e de tamanho $N = 4$. O substrato representa a interação relativa ao potencial “on-site” (harmônico nesse caso).</i> | 25 |
| 3.2 | <i>Fluxo de calor pela diferença de temperatura em função das massas m_1 and m_2 for $\zeta = 0.046$ (ver (3.12)). Note que a maneira menos eficiente de se decrescer o fluxo acontece quando $m_1 = m_2$.</i> | 29 |
| 3.3 | <i>Representação pictórica de uma cadeia de osciladores auto-consistentes com a interação entre vizinhos apagada, para $N = 4$. O substrato representa a interação relativa ao potencial “on-site”.</i> | 35 |

- 4.1 *Representação pictórica de uma cadeia de osciladores de 4 sítios ligados a dois reservatórios térmicos nas extremidades. Cada “bolinha” pintada de preto representa a massa da partícula localizada em um sítio específico. Seu tamanho representa nesse caso quantidade de massa. Portanto, considerando, sem nenhuma perda de generalidade, $T_1 > T_N$, em (a) temos a representação da direção do fluxo de calor no sentido crescente das massas e em (b) a direção do fluxo de calor no sentido decrescente. Em ambos, é definido, respectivamente, uma condutividade \mathcal{K} e \mathcal{K}' . Teremos retificação quando $\mathcal{K} \neq \mathcal{K}'$ (ou de maneira análoga quando $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$). 51*
- 6.1 *Representação pictórica do fluxo que atravessa por uma cadeia de quatro sítios com interações entre todos os sítios. $\mathcal{F}_{j \rightarrow \ell}$ representa o fluxo que sai do sítio j e vai para o sítio ℓ . Na representação consideramos $T_1 > T_N$ 84*
- 6.2 *O fluxo de calor \mathcal{F} em função do número de sítios para uma cadeia homogênea, onde $T_1 = 2$, $T_N = 1$, e: (a) $\mathcal{K}_{j\ell}$ decai com $1/2^{|j-\ell|}$; repare que a lei de Fourier ainda é válida. (b) $\mathcal{K}_{j\ell}$ decai com $1/|j - \ell|$; aqui o fluxo de calor cresce com $\ln N$ 89*
- 6.3 *Fator de retificação f_r^i , em múltiplos de $\varepsilon \simeq |T_1 - T_N|$, em função do número de sítios. Aqui: $T = 1, a_1 = 2, a_N = 1, \alpha = 1.5$. Em (a) o índice $i = L$ denota o caso em que temos uma distribuição linear de massas do tipo graded, $c_j = j$. Em (c), $i = E$ denota uma distribuição de massas exponencial do tipo graded, $c_j = \exp(-\delta j)$, com $\delta = 0.05$. Para ambos os casos usamos $\mathcal{K}_{j,\ell} = c/|j - \ell|^{1.1}$ com $c = 100$. A razão R entre os fatores de retificação entre os fatores de retificação para os casos de longo alcance e primeiros vizinhos em função do número de sítios é retratado em (b) e (d), para uma distribuição de massa linear e exponencial do tipo graded, respectivamente. 93*

| | | |
|-----|--|-----|
| 6.4 | <i>O módulo do termo do fluxo de calor direto \mathcal{F}_2 e reverso \mathcal{F}'_2 em função do número de sítios para uma cadeia não homogênea. Aqui: $T = 1, a_1 = 2, a_N = 1, \alpha = 1.5$. Os triângulos representam o fluxo direto, enquanto o círculos o reverso. Em (a), temos uma distribuição de massa linear, $c_j = j$ e em (b), uma distribuição exponencial de massa, $c_j = \exp(-\delta j)$, com $\delta = 0.05$. Para ambos os casos usamos $\mathcal{K}_{j,\ell} = c/ j - \ell ^{1.1}$ com $c = 100$.</i> | 94 |
| A.1 | <i>Ilustração da projeção estereográfica. O ponto $N = (-1, 0)$ representa o polo norte comumente usado na literatura. O ponto P' no semi círculo de raio 1, $x^2 + y^2 = 1$, é mapeado no eixo y positivo (ponto P), via $y = t(x + 1)$. Cada valor de t representado na figura leva um ponto do semi círculo no eixo y positivo.</i> | 100 |

Lista de Tabelas

- 3.1 *Resumo da diferença dos modelos utilizados que apresentam um mesmo efeito de blindagem relacionado a um sistema de massas alternadas.* . 44

Resumo

Nesta tese, tendo em mente a tentativa de entender e/ou identificar mecanismos que possibilitem o controle e a manipulação do fluxo de calor, investigamos algumas propriedades não triviais, e com importantes aplicações práticas, a partir do estudo analítico e numérico de modelos microscópicos recorrentes na descrição da condução de calor, i.e., cadeias de osciladores harmônicos e anarmônicos acopladas a diferentes reservatórios térmicos.

Primeiramente, apresentamos um fenômeno de blindagem relacionado às cadeias de massas alternadas: grosseiramente, mostramos que a condução num sistema com massas alternadas é pior do que num sistema com partículas de mesma massa. Mostramos que três modelos bastante distintos apresentam a mesma propriedade, sugerindo que o fenômeno é geral. Depois, inspirados na literatura e em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo e colaboradores, estudamos o fenômeno de retificação térmica e garantimos sua existência a partir de algumas hipóteses sobre o fluxo de calor local: i.e., a partir de uma condutividade local dependendo da temperatura e assimetria no sistema, além da existência de um gradiente de temperatura local. Além disso, avaliamos como o fator de retificação se comporta em relação ao gradiente de temperatura. Lembramos que retificação térmica é o fenômeno no qual a magnitude da corrente de calor varia quando invertemos os banhos térmicos nas extremidades do sistema.

Utilizando o formalismo desenvolvido, mostramos ainda a existência de retificação térmica para uma cadeia de osciladores harmônicos com reservatórios térmicos auto-consistentes, em sua versão quântica. Identificamos os ingredientes necessários para seu surgimento e chamamos a atenção que tais ingredientes também são encontrados em cadeias anarmônicas clássicas, mostrando que a existência da retificação no sistema não está condicionada à natureza quântica do mesmo (mas a cadeia harmônica análoga clássica não possui retificação). Também apresentamos uma prova rigorosa de que seu análogo clássico não apresenta retificação térmica, qualquer que seja a assimetria da cadeia.

Por fim, na procura de mecanismos para intensificar a retificação térmica e/ou impedir seu decaimento à medida em que aumentamos o tamanho do sistema, estu-

damos o efeito de interações de longo alcance no fluxo de calor e sua relação com o fenômeno de retificação. Verificamos que, apesar da dificuldade associada ao estudo da condução de calor em modelos que apresentam potenciais anarmônicos (até mesmo quando trabalhamos apenas com interações entre primeiros vizinhos), uma investigação considerando interações de longo alcance entre os constituintes do sistema é possível. Mostramos que, além de amplificar a condutividade térmica e mudar o regime de transporte no sistema, podemos intensificar o fenômeno de retificação térmica com interações além de vizinhos próximos. Além disso, apresentamos um exemplo de um sistema do tipo *graded*, i.e., sistemas que apresentam um crescimento de uma alguma estrutura em uma determinada direção (por exemplo, massas das partículas ou potencial local), no qual a retificação térmica não decai à medida em que aumentamos o tamanho do sistema. Chamamos a atenção de que o decaimento da retificação com o tamanho do sistema é um dos problemas dos modelos atuais de retificadores térmicos: problema que resolvemos aqui com a adição de interações de longo alcance.

Abstract

In this dissertation, having in mind to understand and/or identify possible mechanisms to control and manipulate the heat flow, we search for non-trivial properties, with important practical applications, by performing analytical and numerical study of recurrent microscopic models used in the description of heat conduction, i.e., anharmonic and harmonic chains of oscillators coupled to two thermal reservoirs different at the ends.

First, we describe an insulating effect related to chains with alternate masses: roughly, we show that the conduction in a system with alternate masses is worse than in a system with particles with the same mass. We show that such property is present in three very different models, suggesting that it is a ubiquitous phenomenon. Moreover, inspired by some previous works of our research group and collaborators, we study the thermal rectification phenomenon and guarantee its existence from some assumptions for the local heat flow: i.e., from a local thermal conductivity dependent on temperature and the presence of some asymmetry in the system, besides the existence of a local temperature gradient. Furthermore, we evaluated how the rectification factor behaves with the temperature gradient. We recall that thermal rectification is the phenomenon in which the magnitude of heat current changes as we invert the thermal baths at the boundaries.

Using the developed formalism, we show the existence of thermal rectification in a quantum harmonic chain of oscillators with self-consistent thermal reservoirs. We identify the necessary ingredients for its existence, and note that such ingredients are also found in classical anharmonic chains, showing that the occurrence of rectification is not constrained to the quantum nature of the system (but the analogue classical harmonic chain has no rectification). We also present a rigorous proof for the absence of rectification in this analogue classical harmonic chain.

Finally, searching for mechanisms that can enhance the thermal rectification and/or avoid its decay as we increase the size of the system, we study the effect of long-range interactions in the heat flow and its relationship with the phenomenon of rectification. We find that, despite the difficulties associated with the study of heat conduction

models with anharmonic potential (even for the case of nearest neighbor interactions), an investigation considering long-range interactions is possible. We show that, besides the amplification of the thermal conductivity and the change in the transport regime, we can increase the thermal rectification. Moreover, we present an example of a graded system, i.e., a system in which some structure monotonically changes (e.g., the particle mass or the on-site potential), where the rectification does not decay as we increase the system size. We emphasize that such decay of the rectification with the system size is one of the problems of the current models of thermal rectifiers: problem that we solve here with the addition of long-range interactions.

Capítulo 1

Introdução

Estudos envolvendo o entendimento do calor são bem antigos, com desenvolvimento marcante a partir do século XIX. O principal interesse prático, na época, era a construção das chamadas máquinas térmicas. Uma vez que corpos em diferentes temperaturas trocavam calor um com o outro, a ideia era relacionar a energia do sistema com o trabalho desenvolvido por estes maquinários. O ramo da Física responsável por essa associação é a Termodinâmica. Como é de conhecimento geral, ela é baseada em um pequeno número de princípios que são generalizações obtidas em grande maioria de forma empírica [1]. Portanto, a Termodinâmica se preocupa com o entendimento macroscópico do sistema.

Para um melhor entendimento a nível microscópico, desenvolveu-se a Mecânica Estatística. Ela tem como objetivo explicar as propriedades macroscópicas seguindo a hipótese atômica, i.e., que a matéria é composta de átomos ou moléculas e que movem-se seguindo as leis da Mecânica Clássica e Quântica.

Boltzmann, Maxwell, Gibbs, entre outros, desenvolveram o que chamamos de Mecânica Estatística de equilíbrio. Ela nos diz respeito sobre propriedades termodinâmica de sistemas em equilíbrio, i.e., aqueles nos quais não temos um gradiente de grandezas termodinâmicas, tais como a temperatura, pressão, potencial químico, etc. Sua base é a hipótese ergódica, que nos permite obter propriedades macroscópicas do sistema em equilíbrio sem a necessidade de resolver as equações da dinâmica microscópica de suas partículas, o que seria impraticável devido ao tamanho destes sistemas. Tal hipótese nos diz que o cálculo das médias temporais das grandezas desejadas é equivalente ao cálculo das médias em certos *ensembles* [2]. O tratamento de sistemas em equilíbrio termodinâmico é uma área bem fundamentada e com grande

êxito na explicação de diversos fenômenos tais como transições de fases [3].

Mas, infelizmente, quando o sistema está fora do equilíbrio termodinâmico não conhecemos, ainda, uma maneira geral de tratamento do mesmo [4--6]. Diferente da Mecânica Estatística de equilíbrio, no qual o estado é completamente caracterizado pela distribuição de Boltzmann-Gibbs, não conhecemos ainda uma teoria no qual podemos caracterizar os estados estacionários fora do equilíbrio termodinâmico. Até mesmo a existência e unicidade deste estado estacionário ainda é um problema em aberto: há uma importante contribuição de Eckmann, Pillet e Rey-Bellet [7], no qual mostraram a existência do estado estacionário de não equilíbrio para cadeias anarmônicas bem gerais; veja também o trabalho de Bonetto, Lebowitz, Lukkarinen e Olla [8].

Existem várias tentativas de se estender os resultados da Mecânica Estatística de equilíbrio para sistemas de não equilíbrio. Vários desses trabalho são dedicados a descrever modelos de não equilíbrio a partir de sua dinâmica microscópica. Talvez o resultado mais relevante sobre o assunto seja o teorema de Gallavotti-Cohen [9, 10], que caracteriza simetrias nas flutuações para sistemas fora do equilíbrio.

A falta de um similar à hipótese ergódica para casos nos quais não temos esse equilíbrio termodinâmico, nos força a estudar modelos com dinâmica mais simples. A esperança é que, assim, possamos entender melhor os mecanismos que geram os fenômenos de não-equilíbrio. Segue então uma pergunta pertinente ao que se propõem: como é, por exemplo, o transporte de calor a partir desses sistemas mais simples?

Uma abordagem comum para o tratamento de fenômenos macroscópicos com tais características, é feita a partir da definição do coeficiente de transporte, através de equações fenomenológicas constitutivas, postulando-se a proporcionalidade entre o fluxo e sua respectiva força termodinâmica, quando estes estão suficientemente próximos do equilíbrio. Para o caso particular do transporte de calor, tal coeficiente é denominado coeficiente cinético, e a força termodinâmica estaria ligada ao gradiente de temperatura no sistema [11]. Ou seja, supõem-se a validade do equilíbrio térmico local, que a grosso modo diz que o sistema macroscópico em questão pode ser dividido em vários pequenos subsistemas, cada um microscopicamente grande o bastante para conter um número muito grande de átomos e ainda suficientemente pequeno na escala macroscópica, os quais se apresentam em equilíbrio térmico. Diante desse fato faz-se necessário um melhor entendimento de modelos microscópicos simples, os quais, de

certa maneira, imitam tais sistemas fora do equilíbrio. Uma das maneiras de se fazer isso é tentar derivar as leis fenomenológicas de transporte da termodinâmica a partir de sistemas Hamiltonianos microscópicos. Isto ainda é um desafio para a Física teórica. Em particular, nós ainda não sabemos as condições necessárias e suficientes sob as quais, em um sistema dinâmico microscópico de partículas interagentes, é válida a lei de Fourier para condutividade térmica.

Jean Baptiste Joseph Fourier apresentou essa lei em 1822, e nos diz que o fluxo de calor, $\mathcal{F}(x, t)$, em um dado ponto x é proporcional ao gradiente de temperatura, $\nabla T(x)$, i.e.,

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

A constante de proporcionalidade $\mathcal{K}(T, x)$ é conhecida como condutividade térmica. A lei de Fourier é uma lei fenomenológica válida para diversos sistemas e sua dedução a partir de primeiros princípios ainda não foi feita. Uma boa revisão a respeito deste assunto pode ser encontrado em [12--14].

A título de informação, existem várias leis de transporte em sistemas fora do equilíbrio que podem ser estudadas, além da lei de Fourier. Um exemplo seria a lei de Fick, que fala sobre o transporte de massas, e a lei de Ohm, que diz respeito ao transporte elétrico. Ainda podem existir os efeitos cruzados, como por exemplo o efeito de Soret e termoelétrico. O primeiro fala sobre a difusão da matéria e o segundo sobre a produção de uma diferença de potencial elétrico, ambos, devido à existência de um gradiente de temperatura.

1.1 Trabalhos na literatura

1.1.1 Condução do calor

A respeito de modelos microscópicos, ao longo do tempo, muitos trabalhos foram feitos a fim de estudar a validade de (1.1) em alguns sistemas Hamiltonianos microscópicos e em outros problemas relacionados, mas a maioria desses trabalhos foram produzidos a partir de simulações computacionais. Como artigos de revisão para esses trabalhos citamos [13, 14].

Muitas contradições existem. Por exemplo, os autores de [15] afirmam que a anamornicidade (fraca ou forte) de potenciais *on-site* é o bastante para garantir a lei

de Fourier, mas em [16] os autores apresentam um contra-exemplo. A dificuldade de conseguirmos uma conclusão precisa a partir de estudos numéricos nesses problemas com condutividade térmica convergente ou divergente evidencia a importância de tratamentos mais apurados desse problema (para mais comentários sobre o assunto ver [17]).

Também temos estudos analíticos sobre a lei de Fourier, mas essas investigações sempre envolvem aproximações ou modelos simplificados devido à grande dificuldade técnica associada à dinâmica não linear. A maioria das abordagens para esses modelos são feitas para casos unidimensionais de N partículas, cujas extremidades são acopladas a banhos térmicos a diferentes temperaturas. O objetivo é calcular a corrente de calor no estado estacionário para o sistema finito e ver se o mesmo é proporcional ao gradiente de temperatura, que a grosso modo é igual à diferença de temperatura entre os banhos sobre o tamanho N da cadeia. São conhecidas soluções rigorosas apenas para modelos harmônicos.

Em 1967, Rieder, Lebowitz e Lieb obtiveram a solução da cadeia harmônica com banhos térmicos a diferentes temperaturas acoplados apenas nas extremidades da cadeia [18], e mostraram que o fluxo de calor no estado estacionário para este modelo é proporcional à diferença de temperatura, e não ao gradiente. Dizemos que no modelo harmônico o transporte é balístico, uma vez que o transporte de calor independe do tamanho do sistema. Analogamente, podemos dizer que a condutividade térmica a tamanho finito é proporcional ao tamanho da cadeia N , e portanto é divergente no limite termodinâmico. Tal resultado mostra um aspecto bem peculiar de que a validade de (1.1) não é óbvia uma vez que o modelo interagente mais simples possível não possui uma condução de calor normal.

Alguns anos depois, Casher e Lebowitz estudaram novamente a cadeia harmônica com interação entre primeiros vizinhos, desta vez porém com a massa das partículas variando de maneira periódica [19]. Essa mudança não levou a uma diferença na condutividade térmica a tamanho finito, que continuou sendo proporcional a N , e portanto com característica anômala, i.e., uma condutividade que vai para infinito quando tomamos o limite termodinâmico. É importante reparar que a condutividade térmica de um sistema, de uma certa maneira, está associada à quantidade de calor que o mesmo é capaz de transferir quando submetido a uma diferença de temperatura. Logo, sistemas que possuem característica de transporte balístico não devem representar

muito bem sistemas físicos macroscópicos de interesse prático, por exemplo. Entretanto, vale ressaltar que em nanotubos foi observado que o transporte de calor é balístico [20].

Em 2004, Bonetto, Lebowitz e Lukkarinen resolveram analiticamente o cristal harmônico com reservatórios estocásticos auto-consistentes [21]. Este modelo foi proposto por Bolsterli e colaboradores em 1970 [22]. Diferente do modelo harmônico anterior, existe, nesse caso, um acoplamento com reservatórios ao longo de toda a cadeia, mas de modo que os reservatórios internos não tenham uma contribuição líquida média para a energia do sistema no estado estacionário de não equilíbrio. Nesse caso os reservatórios internos não têm um papel de banhos térmicos propriamente ditos, mas sim de graus de liberdades a mais associados ao sistema e não colocados explicitamente no Hamiltoniano do problema¹. Para esse modelo, Bonetto e colaboradores, além de mostrarem a existência e unicidade do estado estacionário, também mostraram que a condutividade térmica não dependia da temperatura, com o sistema tendo um perfil linear de temperatura no estado estacionário de não equilíbrio. Só em 2009, estes mesmos três autores mais Olla, demonstraram a existência do estado estacionário para o caso de um cadeia anarmônica [8]. Entretanto, diferente da cadeia harmônica, uma expressão para a condutividade térmica não foi obtida.

Também em 2004, Pereira e Falcão desenvolveram um formalismo integral para o tratamento de sistemas Hamiltonianos harmônicos e anarmônicos com reservatórios estocásticos acoplados a todos os sítios de maneira auto-consistente [23]. Para o cristal harmônico eles obtiveram, de forma perturbativa, uma condutividade finita e um perfil de temperatura linear, assim como [21]. A validade da análise perturbativa feita nesse caso foi demonstrada rigorosamente em [24]. A grande contribuição desse trabalho foi que o formalismo desenvolvido é rigoroso até mesmo quando existe anarmonicidade no sistema. Mas, a grande dificuldade, no caso anarmônico, está na expansão perturbativa da integral resultante de maneira a obter uma expressão para a condutividade térmica. Essa análise não pode ser feita de maneira trivial.

Outro resultado importante, para o caso anarmônico, foi produzido por Bricmont e Kupiainen em [25, 26]. Eles analisaram o cristal anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades. Para esse modelo eles encontraram uma condutividade térmica dependendo inversamente do quadrado da temperatura, i.e., $\mathcal{K} \sim T^{-2}$. Nesse

¹nas palavras dos próprios autores de [21]

caso, o perfil não é linear com T , mas sim com T^{-1} . Em um modelo análogo [27], resultados similares foram obtidos. Em ambos os casos foi usada uma aproximação envolvendo as funções de correlação em torno do equilíbrio. Embora tal aproximação, em princípio, não possui um argumento rigoroso, os autores acreditam que a ideia do método empregado por eles possa contribuir para a derivação da lei de Fourier para o caso anarmônico.

Para enfatizar, mais uma vez, a dificuldade do estudo analítico da condutividade térmica para sistemas anarmônicos, podemos citar algumas frases de alguns grandes físicos matemáticos: “*despite its fundamental nature, a derivation of Fourier’s law from first principles lies well beyond what can be mathematically proven*” [25]; “*a first principle derivation of the law is missing and, many would say, it is not even on the horizon*” [26]; “*a rigorous treatment of a non-linear system, even the proof of the conductivity coefficient, is out of reach of current mathematical techniques*” [28].

1.1.2 Controle do fluxo de calor

Como apontado nas seções anteriores, existem muitas dificuldades acerca do estudo do fluxo de calor em sistemas microscópicos. A determinação da condutividade térmica para esses sistemas é uma tarefa nada simples quando consideramos interações anarmônicas. Apesar disso, podemos responder algumas questões relacionadas ao fluxo de calor de um sistema dinâmico de partículas interagentes, por exemplo, tentar entender e/ou identificar mecanismos que possibilitem um possível controle e manipulação do fluxo de calor.

A investigação de propriedades relacionadas ao transporte de energia, assim como a possibilidade de controle do mesmo, é um problema antigo e recorrente para os Físicos. Estudos relacionados à condução de calor ou de eletricidade são de grande interesse, tanto do ponto de vista teórico quanto do ponto de vista experimental. Entretanto, existe uma grande diferença quanto ao entendimento em relação ao transporte elétrico e transporte de calor. O primeiro é dono de uma enorme quantidade de resultados, tanto teóricos quanto experimentais, principalmente do ponto de vista tecnológico, vide por exemplo, a invenção de transistores e outros dispositivos que permitem o controle sobre o fluxo de carga dentro de um sistema de interesse. Já para o segundo, ainda falta uma maior compreensão relativa aos fundamentos básicos e, também, ao que chamamos de dispositivos fonônicos [29, 30], i.e., dispositivos relacionados ao controle

do fluxo de calor. Esses seriam os análogos utilizados na eletrônica. Apesar disso, recentemente, com o advento da nanotecnologia, novas propostas de construção de (nano)dispositivos térmicos tais como retificadores ou diodos [20, 31--33], transistores térmicos [34], portas lógicas térmicas [35] e memórias térmicas [36] trouxeram um maior interesse da comunidade sobre o assunto e destacaram a necessidade de uma investigação mais detalhada, do ponto de vista microscópico, de ingredientes necessários para um possível controle do fluxo de calor no sistema.

Sob o ponto de vista de mecanismos de controle, conhecer maneiras de conseguir aumentar ou diminuir a corrente de calor no sistema é de fundamental importância para a construção de dispositivos práticos. Com relação a essa questão em particular, mostramos que modelos com partículas de massas alternadas conduzem calor de forma menos eficiente do que modelos com partículas de massas todas iguais [37--41]. Para isso, calculamos detalhadamente a dependência do fluxo de calor nas massas das partículas e em outros parâmetros para a caracterização precisa desse fenômeno em diversos modelos. Chamamos a atenção que saber determinar mecanismos capazes de diminuir o fluxo de calor (em conjunto com outros fatores) é importante, por exemplo, para construção de dispositivos termoelétricos mais eficientes [42].

Um outro fenômeno de extrema relevância é o que chamamos de retificação térmica, que significa uma melhor condução de calor em uma determinada direção. Precisamente, há retificação térmica em um sistema colocado entre dois reservatórios com temperaturas diferentes em suas extremidades se, ao invertermos os reservatórios, houver mudança não só no sentido do fluxo de calor, mas também em sua magnitude. Assim como a retificação elétrica, i.e., o diodo elétrico, é a base da eletrônica, a retificação térmica é o fenômeno fundamental da fonônica.

Considerando os trabalhos conhecidos sobre retificação térmica, existem resultados analíticos como, por exemplo, sistemas de bilhar [43], junção spin-bóson [44], etc, entretanto, a maioria dos resultados são obtidos numericamente [45]. Ainda sobre esse tema, as propostas mais comuns para diodos térmicos são dadas via acoplamento de duas ou mais cadeias com potenciais anarmônicos diferentes [31--33]. Entretanto esse tipo de proposta é muito criticada devido ao rápido decaimento da retificação a medida em que aumentamos o tamanho do sistema e também à dificuldade de construir tais retificadores [33]. Mas já em 2006, Chang e colaboradores [20] construíram experimentalmente uma cadeia do tipo *graded mass*, i.e., um sistema com massas

crescentes em uma determinada direção. Eles mostraram que o fluxo de calor nesse caso, era maior no sentido decrescente das massas.

Já a partir do ponto de vista teórico, Yang e colaboradores em [46] também estudaram este tipo de sistema, simulando uma cadeia harmônica e anarmônica com reservatórios apenas nas extremidades. Os mesmos verificaram retificação apenas para o caso em que tínhamos um potencial anarmônico. Após isso, trabalhos importantes foram publicados acerca do entendimento de ingredientes que permitiam (ou não permitiam) retificação térmica no sistema. Por exemplo, Pereira e Lemos [47], usando técnicas desenvolvidas pelo grupo, mostraram que o modelo harmônico clássico com reservatórios auto-consistentes, não apresenta retificação térmica (via cálculo perturbativo). Segal obteve a mesma conclusão [48], mas utilizando propriedades de simetria relativa à corrente de calor. Ambos os resultados, mostraram que a retificação não está associada à validade da lei de Fourier (ela é válida para o modelo em questão). Inspirado em antigos trabalhos [26, 27, 49--53], Pereira identificou alguns ingredientes que, de certa maneira, garantem a retificação térmica no sistema [54]. Junto a colaboradores confirmaram essas hipóteses em um modelo mais simples [55], sugerindo que a retificação térmica é um fenômeno bem geral em sistemas do tipo *graded*. Em [56], estendemos esses resultados e discutimos algumas contradições que surgiram na literatura [20, 57] quanto ao sentido do fluxo de calor em sistemas do tipo *graded* e o comportamento da retificação a medida em que aumentamos o gradiente de temperatura. Lembramos que tais ingredientes podem ser observados, por exemplo, em cadeias anarmônicas [49] e, como verificamos, na cadeia harmônica quântica com reservatórios auto-consistentes [58].

Outro fenômeno importante e também fundamental para construção de dispositivos fonônicos práticos é o NDTR (*negative differential thermal resistance*), que significa uma diminuição no módulo do fluxo de calor à medida que aumentamos o gradiente de calor no sistema, comportamento contrário ao que normalmente esperamos. Primeiramente, observamos o NDTR junto a alguns dos modelos de retificadores térmicos, transistores, etc, em geral, descritos pela junção de dois ou mais segmentos [34--36]. Nesse caso, explicamos o fenômeno como consequência de uma mistura entre a estrutura de bandas de fônons de cada cadeia. Entretanto, alguns trabalhos mostram que podemos ter NDTR até mesmo para sistemas nos quais não existe qualquer assimetria relativa às interações ou distribuições de massa [59, 60], descartando, portanto, a ideia

de que seu surgimento esteja ligado à assimetria ou existência de retificação térmica. Em geral, esse fenômeno está associado à presença de anarmonicidade no sistema, mas, até o momento, não são claros os ingredientes necessários para seu surgimento. Os estudos dedicados a esse assunto são, em sua imensa maioria, desenvolvidos via simulações computacionais, e seu surgimento (desaparecimento) acontece, em geral, em situações bem específicas, dependendo do modelo utilizado [49, 59--63].

Bem recentemente, passamos a estudar quais os efeitos causados no fluxo de calor do sistema quando consideramos interações de longo alcance. Em um trabalho inicial, mostramos que além de uma mudança de regime do transporte de calor, i.e., o transporte passa de normal (onde a lei de Fourier é válida) para anômalo (onde a lei Fourier não é válida), com alterações no alcance dos potenciais conseguimos amplificar a condutividade térmica e aumentar a retificação térmica de uma cadeia de osciladores de maneira muito significativa [64]. Vale lembrar que o estudo de efeitos causados por interações além de primeiros vizinhos é um problema fundamental em Física e responsável por diferentes comportamentos em sistemas clássicos e quânticos, em fenômenos macroscópicos e microscópicos, em transições de fases tanto em física de equilíbrio quanto de não equilíbrio, etc [65]. Sob o ponto de vista do estudo do fluxo de calor, resultados na investigação do comportamento de sistemas microscópicos que apresentam interações além de primeiros vizinhos são praticamente inexistentes.

1.2 A Tese

No contexto de propriedades não triviais relacionadas à identificação de ingredientes acerca do fluxo de calor a partir de uma análise microscópica, mostramos alguns componentes relacionados a algum tipo de controle da corrente de calor no sistema. Iremos, nos próximos capítulos, apresentar alguns resultados obtidos.

Especificamente, no próximo capítulo, vamos apresentar como, em geral, modelamos nosso sistema de estudo e definir, de maneira precisa, o que denominamos fluxo de calor. No terceiro capítulo, apresentaremos nosso resultado relacionado à cadeias de massas alternadas. Vamos verificar que existe um fenômeno de blindagem que parece acontecer de maneira bem geral nesses sistemas. Apresentamos o fenômeno em três modelos clássicos distintos: modelo harmônico com reservatórios apenas nas extremidades, com reservatórios auto-consistentes e modelo anarmônico com reser-

vatórios auto-consistentes. Cada um dos modelos apresenta características que os demais não apresentam: o segundo obedece a lei de Fourier, enquanto o primeiro não; o último apresenta uma retificação térmica, quando existe alguma assimetria no sistema, enquanto, os demais não apresentam qualquer que seja a assimetria².

O quarto, quinto e sexto capítulo, serão dedicados ao fenômeno de retificação térmica. Sob hipóteses na corrente de energia local de um sistema microscópico mostraremos propriedades não triviais relacionadas à retificação térmica³. Tais hipóteses são inspiradas na forma do fluxo de calor local encontradas na literatura. Como exemplo, vamos analisar em um modelo harmônico clássico, no qual não possui as propriedades requeridas e, então, demonstramos a ausência da retificação térmica. Já para seu análogo quântico, que possui as propriedades requeridas, mostramos sua existência⁴. Por fim, adicionamos interações de longo alcance ao sistema e estudamos a consequência gerada na expressão do fluxo de calor para, pelo menos, dois casos limites. E mais, além de obter uma amplificação do fluxo de calor e uma mudança de regime no transporte de calor (de normal para anômalo), verificamos um aumento muito significativo da retificação térmica, quando comparada ao análogo com interações apenas de primeiros vizinhos. E apresentamos um exemplo de uma distribuição de massas do tipo *graded* no qual o fator de retificação não decai a medida em que aumentamos o tamanho do sistema⁵.

Deixamos o capítulo sete para as conclusões a respeito dos resultados obtidos e apresentamos algumas perspectivas de trabalhos futuros. Também, ao final da tese, adicionamos quatro apêndices a fim de mostrar alguns detalhes técnicos omitidos nos cálculos analíticos, apresentados no terceiro capítulo, e numéricos, apresentados no capítulo seis, em favor de uma leitura mais clara.

²Trabalho publicado em Phys. Rev. E **84**, 011116 (2011).

³Trabalho publicado em J. Phys. A: Math. Theor. **46**, 055002 (2013).

⁴Trabalho publicado em Phys. Rev. E **84**, 061135 (2011).

⁵Trabalho submetido a publicação

Capítulo 2

Modelo microscópico

Neste capítulo falaremos um pouco do modelo microscópico utilizado em grande parte do nosso trabalho, a fim de definir nosso principal objeto de estudo: o fluxo de calor. Dividiremos a análise em dois casos: caso clássico e quântico. O modelo clássico utilizado é padrão para sólidos, usado desde os trabalhos pioneiros de Debye: i.e., uma rede de osciladores com interação entre sítios, com potenciais anarmônicos, e com reservatórios térmicos acoplados (normalmente representados por variáveis estocásticas). Para o caso quântico discutiremos apenas o modelo harmônico como em [41, 66]. Veremos que em ambos os casos, a partir da dinâmica associada a cada um, o cálculo do fluxo de calor se resume ao cálculo das funções de correlação de dois pontos associadas às coordenadas das posições e momentos definidas no Hamiltoniano do sistema.

2.1 Caso Clássico

2.1.1 Dinâmica

Em nosso tratamento restringiremos a análise a modelos discretos unidimensionais, i.e., a cadeias de tamanho N . O formalismo a ser desenvolvido é também válido em outras dimensões, mas o caso unidimensional é o de maior interesse. Indexamos cada sítio da cadeia por $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, que representa a posição de equilíbrio de uma partícula de massa m_j . O deslocamento da j -ésima partícula da cadeia em relação a sua posição de equilíbrio será dado por $q_j \in \mathbb{R}$, e seu momento será $p_j \in \mathbb{R}$. O

Hamiltoniano associado será

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + U_j(q_j) \right] + \sum_{j,\ell=1}^N V_{j,\ell}(q_j - q_\ell), \quad (2.1)$$

onde $U(q)$ é um potencial externo à cadeia e $V(q)$ um potencial de interação entre as partículas. Em geral, associamos interações harmônicas e/ou anarmônicas ao potencial externo. O mesmo pode ser interpretado como uma simples forma de modelarmos a interação entre a cadeia que estamos estudando e um substrato: sistemas de baixa dimensionalidade são geralmente construídos, na prática, sobre um substrato [13, 67], como mostrado na Fig.2.1. Este potencial é conhecido como *pinning*, pois tende a manter a partícula em sua posição de equilíbrio. Quando trabalhamos com uma rede finita, também chamamos $U(q)$ de potencial local ou *on site*. Já $V(q)$ depende da distância relativa das partículas. Em princípio, o alcance do potencial se dá ao longo de toda a cadeia, i.e., sobre todos os índices j e ℓ , mas, em geral, costumamos estudar apenas interações entre primeiros vizinhos, uma vez que estas devem ser as mais significativas e simplificam o problema.

Agora, devemos tratar da dinâmica utilizada. A fim de se modelar transporte de calor no sistema, associamos ao sítio j um reservatório térmico a uma temperatura T_j . Cada reservatório será representado por um ruído branco que fornece uma dinâmica do tipo Langevin, i.e.,

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

onde consideramos a constante de Boltzmann, k_B^1 , igual a um; $B_j(t)$ são processos de Wiener independentes; m_j é a massa de cada partícula; T_j a temperatura de cada reservatório associado à dinâmica; ζ_j é a constante de acoplamento com os reservatórios e $\gamma_j = (2\zeta_j m_j T_j)$. Os ruídos das extremidades fazem a mímica dos reservatórios atuantes no modelo. Aqueles acoplados nas extremidades da cadeia representam uma força aleatória gerada no sistema, já os internos representam algum mecanismo de espalhamento não representado no Hamiltoniano do sistema (2.1). Mais a frente, discutiremos essas questões de maneira mais precisa.

¹Consideraremos $k_B = 1$ em todo texto, a menos que especifiquemos o contrário

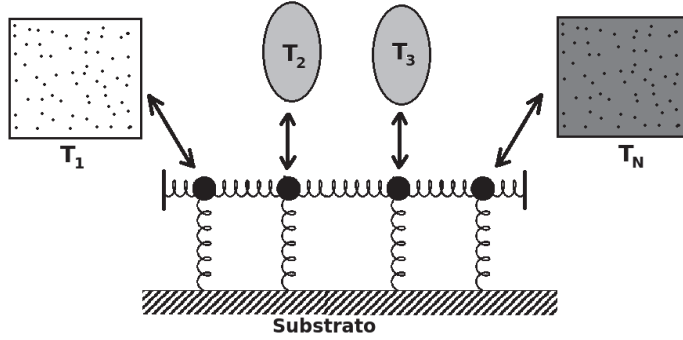


Figura 2.1: Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo e acoplados a reservatórios de temperaturas diferentes. Apenas os reservatórios das extremidades representam banhos térmicos “reais”.

Explicamos melhor cada termo. A grosso modo o ruído estocástico, denotado por $\eta_j(t)$, seria a “derivada” do processo Browniano $B_j(t)$, i.e., $\eta_j(t) = dB_j(t)/dt$. Cada ruído η_j tem média e covariância dada por

$$\begin{aligned} \langle \eta_j(t) \rangle &= 0, \\ \langle \eta_j(t) \eta_{j'}(t') \rangle &= \delta_{j,j'} \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde $\langle \cdot \rangle$ é a média sobre as realizações do ruído. Noutras palavras, tratam-se de ruídos brancos gaussianos. As demais constantes que estão multiplicando cada dB_j são tais que no estado estacionário de equilíbrio as constantes γ_j 's obedecem as relações de Einstein, quando todos os reservatórios tem temperatura $T_j = T$. Podemos averiguar que, nesse caso, a distribuição de equilíbrio associada é a de Boltzmann-Gibbs.

Uma vez que os ruídos simulam banhos térmicos que fornecem energia ao sistema, o termo $\gamma_j^{1/2} dB_j$ injetaria energia de tal modo que a longos tempos a quantidade da mesma na cadeia seria muito grande. A fim de se retirar este excesso de energia devemos colocar o termo dissipativo $(-\zeta_j p_j)$ nas equações da dinâmica. As constantes ζ_j acoplam cada sítio a seu respectivo banho térmico e por isso as denominamos de constantes de acoplamento. Para reavermos o caso no qual a cadeia é ligada a banhos térmicos apenas nas extremidades e a dinâmica em seu interior é dada apenas pelas equações de Hamilton, basta tomarmos $\zeta_j = 0$ para todo $j \in \{2, 3, \dots, N - 1\}$. Este seria o modelo mais próximo do real no qual temos interesse de entender como o fluxo de calor do sistema acontece, i.e., de como o calor, que sai do reservatório de maior

temperatura para outro de menor temperatura, flui na cadeia. Como comentado na introdução e como veremos a seguir, modelos microscópicos assim definidos, quando introduzidos potenciais *on sites* anarmônicos, não apresentam soluções simples. Por exemplo, podemos encontrar na literatura resultados numéricos conflitantes e muito poucos resultados analíticos. Portanto, muitas vezes, introduzimos um maior número de variáveis aleatórias na dinâmica e tratamos analiticamente um modelo efetivo no qual apenas os reservatórios da extremidades se comportam como banhos térmicos reais.

Optamos por apresentar a modificação na dinâmica da forma descrita acima, porque dessa maneira podemos acoplar cada sítio da cadeia, de modo bastante arbitrário, com uma variável estocástica (significando banho térmico ou não).

2.1.2 Fluxo de calor do sistema

Vamos apresentar, de maneira bem geral, como definir e calcular o fluxo de calor em um j -ésimo sítio da cadeia. Para isso, a partir do Hamiltoniano (2.1), definimos a energia de cada sítio como

$$H_j(q, p) = \frac{p_j^2}{2m_j} + U_j(q_j) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V_{j,k}(q_j - q_k) + V_{j,k}(q_k - q_j)]. \quad (2.4)$$

Recuperamos o Hamiltoniano total do sistema, $H(q, p)$, se somarmos sobre todos os sítios, i.e., $H(q, p) = \sum_{j=1}^N H_j(q, p)$. Colocamos o fator 1/2 na última expressão para que a energia de interação entre os sítios da cadeia seja simétrica.

Identificaremos o fluxo de calor de cada sítio como a energia que atravessa a cadeia à medida que o tempo passa. Para isso, veremos como a taxa média de variação de energia do sistema modifica em relação ao tempo, obtendo, assim, uma relação para o fluxo de calor. Devido aos ruídos estocásticos associados à dinâmica, devemos utilizar o cálculo de Itô para desenvolver o diferencial dH_j . Segundo a fórmula de Itô [68], temos

$$dH_j = \frac{\partial H_j}{\partial t} dt + \sum_{\ell=1}^N \left(\frac{\partial H_j}{\partial q_\ell} dq_\ell + \frac{\partial H_j}{\partial p_\ell} dp_\ell \right) + \frac{1}{2} \sum_{k, \ell=1}^N \left(\frac{\partial^2 H_j}{\partial q_k \partial q_\ell} dq_k dq_\ell + 2 \frac{\partial^2 H_j}{\partial q_k \partial p_\ell} dq_k dp_\ell + \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_k \partial p_\ell} dp_k dp_\ell \right). \quad (2.5)$$

Para ruídos com correlações do tipo (2.3), temos $dt dt = dt dB_j(t) = dB_j(t) dt = 0$ e $dB_i(t) dB_j(t) = \delta_{i,j} dt$, para cada $i, j \in \{1, 2, \dots, N\}$ fixado. Usando este fato mais as equações para dq_j e dp_j dadas em (2.2), obtemos $dq_k dq_\ell = dq_k dp_\ell = 0$ e $dp_k dp_\ell = 2\zeta_\ell m_\ell T_\ell \delta_{k,\ell} dt$, para cada $k, \ell \in \{1, 2, \dots, N\}$ fixado. Como o Hamiltoniano (2.4) não depende explicitamente do tempo, podemos escrever

$$dH_j = \sum_{\ell=1}^N \left(\frac{\partial H_j}{\partial q_\ell} dq_\ell + \frac{\partial H_j}{\partial p_\ell} dp_\ell \right) + \sum_{\ell=1}^N \zeta_\ell m_\ell T_\ell \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_\ell^2} dt. \quad (2.6)$$

Usando com cuidado as equações (2.2) e (2.4) encontramos que os termos da primeira soma são

$$\begin{aligned} \sum_{\ell=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial q_\ell} dq_\ell &= U'_j(q_j) \frac{p_j}{m_j} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'_{j,k}(q_j - q_k) - V'_{j,k}(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'_{j,k}(q_j - q_k) - V'_{j,k}(q_k - q_j)] \frac{p_k}{m_k} dt. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Já para a segunda soma temos

$$\begin{aligned} \sum_{\ell=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial p_\ell} dp_\ell &= -U'_j(q_j) \frac{p_j}{m_j} dt - \sum_{k \neq j} [V'_{j,k}(q_j - q_k) - V'_{j,k}(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \\ &\quad - \zeta_j \frac{p_j^2}{m_j} dt + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Por fim, o terceiro termo fornece

$$\sum_{\ell=1}^N \zeta_\ell m_\ell T_\ell \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_\ell^2} dt = \zeta_j T_j dt. \quad (2.9)$$

Portanto, devido a (2.6)-(2.9), obtemos

$$\begin{aligned} dH_j &= -\frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'_{j,k}(q_j - q_k) - V'_{j,k}(q_k - q_j)] \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) dt + \zeta_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \\ &\quad + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j. \end{aligned}$$

Como dito antes, estamos interessados na média da variação da energia H_j de cada sítio em relação ao tempo. Desde que a média sobre os ruídos é igual a zero (2.3), temos

$$\left\langle \frac{dH_j(t)}{dt} \right\rangle = -\langle \mathfrak{F}_{j \rightarrow} (t) - \mathfrak{F}_{\rightarrow j} (t) \rangle + \langle R_j(t) \rangle, \quad (2.10)$$

tal que

$$\mathfrak{F}_{j \rightarrow} = \frac{1}{2} \sum_{k>j} [V'_{j,k}(q_j - q_k) - V'_{j,k}(q_k - q_j)] \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right). \quad (2.11)$$

Como a média de $\mathfrak{F}_{j \rightarrow}$ relaciona o j -ésimo sítio da cadeia com os sítios posteriores a j , pois a soma acima é feita sobre todos os $k > j$, identificamos sua média como sendo o fluxo de calor que sai deste sítio, i.e., definimos o fluxo como $\mathcal{F}_{j \rightarrow} = \langle \mathfrak{F}_{j \rightarrow} \rangle$. A expressão de $\mathfrak{F}_{j \rightarrow}$, bem como o fluxo de calor $\mathcal{F}_{j \rightarrow}$ que entra no sítio j é obtida de maneira análoga. Já o termo $R_j(t)$ em (2.10) representa a troca de calor, no tempo t , entre o reservatório térmico e o sítio j da cadeia, e é definido como

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

A fim ressaltar o que foi dito no início desta seção, perceba que se $V(q)$ é uma função quadrática, i.e., um potencial harmônico, $V'(q)$ é linear e o cálculo do fluxo de calor no sistema se resume ao cálculo dos valores médios dos produtos das variáveis de posição e momento, por exemplo.

2.2 Caso Quântico

2.2.1 Dinâmica para a cadeia harmônica

Vimos na seção anterior, que podemos descrever o fluxo de calor, que passa pelo sítio j indo para sítios posteriores ($k > j$), pela expressão dada por (2.11). Encontramos essa expressão a partir da dinâmica estocástica associada ao modelo. Nessa seção, vamos modelar os reservatórios de uma maneira diferente. A derivação da equação de Langevin para o movimento Browniano, em sua versão quântica, é obtida via um formalismo do tipo Ford-Kac-Mazur. Ao invés de trabalharmos com ruídos estocásticos, os banhos térmicos são representados por sistemas harmônicos mecânicos interagindo com a cadeia de interesse. As equações de Heisenberg determinam a dinâmica. Para acabar com a dependência com os reservatórios, a ideia é resolver a dinâmica associada a cada reservatório separadamente utilizando a condição inicial de que suas respectivas coordenadas e momentos iniciais são determinados por alguma distribuição estatística no qual a temperatura é determinada. Por fim, resolvemos as equações associadas com a cadeia de interesse. Esse método para obtenção da equação de Langevin quântica foi aplicado pela primeira vez para um sistema de osciladores

por Ford, Kac, e Mazur em [69], e sua aplicação no contexto de transporte de calor é escrita em detalhes em [41, 66]. Seguiremos a notação desses últimos.

Apresentemos aqui, mas de maneira sucinta, o procedimento descrito no parágrafo acima, fornecendo apenas indicações para obtenção da solução para o conjunto de osciladores harmônicos quântico. Para maiores detalhes verificar as referências indicadas acima.

Passamos para a descrição do nosso sistema. O Hamiltoniano total é composto por uma parte que representa a cadeia, indexado pela letra W , outra que representa os reservatórios, indexados pela letra B_ℓ e, por fim, uma interação bilinear que conecta os reservatórios e a cadeia. Esse Hamiltoniano possui apenas interações harmônicas. Em resumo, temos

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_W + \sum_{\ell=1}^N \mathcal{H}_{B_\ell} + \sum_{\ell=1}^N X_W^T V_{B_\ell} X_{B_\ell}, \\ \mathcal{H}_S &= \frac{1}{2} \dot{X}_S^T M_S \dot{X}_S + \frac{1}{2} X_S^T \Phi_S X_S,\end{aligned}\tag{2.13}$$

onde $S = W$ ou B_ℓ ; M_W, M_{B_ℓ} são matrizes diagonais relacionadas às massas das partículas na cadeia e reservatórios; Φ_W e Φ_{B_ℓ} são matrizes simétricas relacionadas com as interações harmônicas, tanto entre partículas quanto potenciais *on-site*; por fim, V_{B_ℓ} fornece a interação entre o ℓ -ésimo reservatório e seu respectivo sítio. Para cada parte, temos $X = [X_1, X_2, \dots, X_{N_s}]^T$, no qual X_r é o operador posição da r -ésima partícula, e $\dot{X} = M^{-1}P$, onde P_ℓ é o operador momento da ℓ -ésima partícula. Lembremos que $[X_r, P_\ell] = i\hbar\delta_{r,\ell}$. O símbolo T sobrescrito nas matrizes e vetores acima representa a transposta dos mesmos. A Fig.2.2 mostra uma representação pictórica do sistema para o caso de uma cadeia bem pequena de 4 partículas.

Assim como na seção anterior, optamos por uma representação mais geral em relação ao conjunto de reservatórios térmicos. Chamamos a atenção que esses reservatórios internos não representarão banhos térmicos reais, como veremos e discutiremos na próxima seção. Para obtermos a configuração em que temos apenas banhos nas extremidades, basta fazermos com que todos os elementos de V_{B_ℓ} sejam iguais a zero para $\ell \in \{2, \dots, N-1\}$. Logo, todos os resultados obtidos abaixo seguem para o caso particular de uma cadeia quântica com reservatórios apenas nas extremidades.

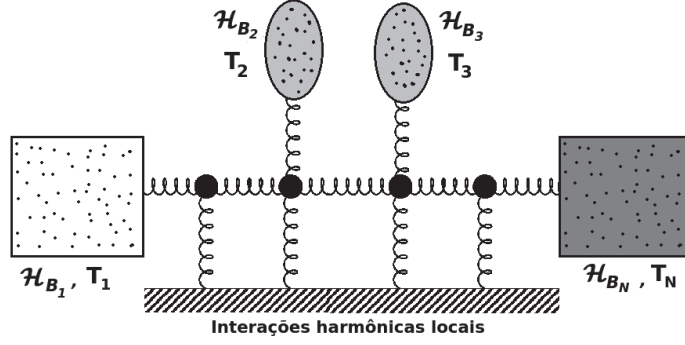


Figura 2.2: Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo, que representam potenciais on site, e acoplados a reservatórios de temperaturas diferentes. Aqui os reservatórios térmicos são modelados via Hamiltonianos harmônicos mecânicos, sendo que, novamente, apenas os das extremidades representam banhos térmicos.

Como dito, a evolução temporal é dada pelas equações de Heisenberg, que fornecem

$$\begin{aligned} M_W \ddot{X}_W &= -\Phi_W X_W - \sum_{\ell} V_{B_\ell}^T X_{B_\ell}, \\ M_{B_\ell} \ddot{X}_{B_\ell} &= -\Phi_{B_\ell} X_{B_\ell} - V_{B_\ell}^T X_W, \end{aligned} \quad (2.14)$$

para cada $\ell \in \{1, \dots, N\}$ fixado. O ponto acima dos operadores de posição, X , representam derivadas em relação ao tempo.

Nosso objetivo é obter uma equação do tipo Langevin para a primeira equação do conjunto (2.14). Para isso devemos eliminar a dependência de todos os X_{B_ℓ} . Isso é feito encontrando uma solução integral para cada X_{B_ℓ} em função de X_W para a segunda equação do conjunto. Para tal, encontramos a função de Green relativa a cada equação. Assim, fixado $\ell \in \{1, \dots, N\}$, a solução neste caso é

$$X_{B_\ell}(t) = f_{B_\ell}^+(t-t_0) M_{B_\ell} X_{B_\ell}(t_0) + g_{B_\ell}^+(t-t_0) M_{B_\ell} \dot{X}_{B_\ell}(t_0) - \int_{t_0}^t dt' g_{B_\ell}^+(t-t') V_{B_\ell}^T X_W(t'), \quad (2.15)$$

onde t_0 é tempo inicial no qual é dada a cada reservatório B_ℓ uma distribuição estatística de equilíbrio para fônons a uma temperatura T_ℓ , e.g., $f(\omega, T_\ell) = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T_\ell} - 1)$. $f_{B_\ell}^+$ e $g_{B_\ell}^+$ são definidos por

$$f_{B_\ell}^+(t) = U_{B_\ell} \cos(\Omega_{B_\ell} t) U_{B_\ell}^T \theta(t), \quad g_{B_\ell}^+(t) = U_{B_\ell} \Omega_{B_\ell}^{-1} \text{sen}(\Omega_{B_\ell} t) U_{B_\ell}^T \theta(t), \quad (2.16)$$

sendo $\theta(t)$ a função de Heaviside definida por $\theta(t) = 0$, se $t < 0$, e $\theta(t) = 1$, se $t \geq 0$. As matrizes U_{B_ℓ} e Ω_{B_ℓ} são, respectivamente, as matrizes dos autovetores e autovalores ligados aos modos normais do banho B_ℓ , i.e.,

$$U_{B_\ell}^T \Phi_{B_\ell} U_{B_\ell} = \Omega_{B_\ell}^2 \quad \text{e} \quad U_{B_\ell}^T M_{B_\ell} U_{B_\ell} = \mathbb{I}, \quad (2.17)$$

com \mathbb{I} representando a matriz identidade.

Substituindo (2.15) em (2.14) obtemos a equação de Langevin requisitada

$$M_W \ddot{X}_W(t) = -\Phi_W X_W(t) + \sum_{\ell} \left\{ \eta_{B_\ell}(t) + \int_{t_0}^t dt' V_{B_\ell} g_{B_\ell}^+(t-t') V_{B_\ell}^T X_W(t') \right\}, \quad (2.18)$$

com

$$\eta_{B_\ell}(t) = -V_{B_\ell} \left[f_{B_\ell}^+(t-t_0) M_{B_\ell} X_{B_\ell}(t_0) + g_{B_\ell}^+(t-t_0) M_{B_\ell} \dot{X}_{B_\ell}(t_0) \right], \quad (2.19)$$

para $\ell \in \{1, \dots, N\}$.

Encontrada a equação acima faremos alguns comentários necessários sobre a mesma. Comparando (2.18) com seu análogo clássico (2.2), podemos dizer que η_{B_ℓ} faz o papel do “ruído” no sistema, uma vez que só depende de condições associadas ao reservatório, e a integral descreve o acoplamento com o reservatório. Chamamos a atenção, que uma vez dada a distribuição de probabilidade inicial a cada reservatório, η_{B_ℓ} ’s evoluem de maneira determinística. Notemos também, que a presença dos termos $\int_{t_0}^t dt' V_{B_\ell} g_{B_\ell}^+(t-t') V_{B_\ell}^T X_W(t')$ fazem com que (2.18) não represente, a princípio, um processo Markoviano, já que o valor de X_W no tempo t depende do conhecimento das soluções em tempos anteriores t' , caracterizando um efeito de memória no processo. Mas, escolhendo as interações entre os constituintes do banho, Φ_{B_ℓ} , e U_{B_ℓ} como em (2.17), podemos mostrar que $V_{B_\ell} g_{B_\ell}(t) V_{B_\ell}^T \propto \delta'(t)$ (proporcional à derivada de uma função delta) para determinadas hipóteses sobre os autovalores dos banhos. Ou seja, podemos encontrar uma classe de reservatórios Hamiltonianos com um acoplamento, análogo aos apresentados em (2.2), que permite uma equação de Langevin aproximadamente Markoviana. Isso é feito em detalhes, por exemplo, em [41].

Como dito no começo desta seção, nosso interesse não é resolver explicitamente o caso harmônico: apenas estamos introduzindo o modelo a fim de caracterizar o fluxo de calor no sistema (nosso principal objeto de estudo). Portanto, mostraremos a seguir que as fórmulas relacionadas com o fluxo de calor na cadeia, troca de calor entre reservatório e cadeia estão diretamente relacionadas com $\langle X_W \dot{X}_W^T \rangle$ e $\langle X_B \dot{X}_W^T \rangle$, respectivamente, onde $\langle \cdot \rangle$ representa a média sobre as realizações dos ruídos.

2.2.2 O fluxo de calor

De maneira similar ao caso clássico anterior, podemos definir um Hamiltoniano local (para o ℓ -ésimo sítio) como

$$(\mathcal{H}_W)_\ell = \frac{1}{2}(\dot{X}_W)_\ell m_\ell (\dot{X}_W)_\ell + \frac{1}{2}(X_W)_\ell (\Phi_W)_{\ell,\ell} (X_W)_\ell + \frac{1}{4} \sum_{\ell \neq k} [(X_W)_\ell (\Phi_W)_{\ell,k} (X_W)_k + (X_W)_k (\Phi_W)_{k,\ell} (X_W)_\ell] , \quad (2.20)$$

onde no último termo da equação separamos, de maneira simétrica, uma parte da interação para o sítio ℓ e a outra para o vizinho correspondente, e, além disso, usamos o fato de que a matriz M_W é diagonal, i.e., $(M_W)_{\ell,k} = m_\ell \delta_{\ell,k}$. Desde que, por hipótese, a matriz Φ_W é simétrica podemos somar os dois termos que estão dentro do somatório acima. Observemos que também temos, novamente, $\mathcal{H}_W = \sum_\ell (\mathcal{H}_W)_\ell$. Como dito, a dinâmica será de Heisenberg, portanto

$$(\dot{\mathcal{H}}_W)_\ell = \frac{1}{i\hbar} [(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{H}] ,$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano total dado por (2.13) e $[\cdot, \cdot]$ representa o comutador entre os dois operadores. Denominando $\mathcal{V}_i = X_W^T V_{B_i} X_{B_i}$, é fácil verificar que os únicos termos do comutador diferentes de zero serão $[(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{H}_W + \sum_i \mathcal{V}_i] = [(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{H}_W] + \sum_i [(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{V}_i]$. Como

$$\mathcal{H}_W = \frac{1}{2} \sum_r \left[(\dot{X}_W)_r m_r (\dot{X}_W)_r + \sum_s (X_W)_r (\Phi_W)_{r,s} (X_W)_s \right] , \quad (2.21)$$

temos

$$\frac{1}{i\hbar} [(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{H}_W] = \frac{1}{2} \sum_{k \neq \ell} (\Phi_W)_{k,\ell} \left[(X_W)_\ell (\dot{X}_W)_k - (X_W)_k (\dot{X}_W)_\ell \right] \quad (2.22)$$

e

$$\frac{1}{i\hbar} [(\mathcal{H}_W)_\ell, \mathcal{V}_i] = - \sum_k (\dot{X}_W)_\ell (V_{B_i})_{\ell,k} (X_{B_i})_k . \quad (2.23)$$

Realizando a média nas equações acima, obtemos uma relação idêntica a (2.10), i.e.,

$$\langle (\dot{\mathcal{H}}_W)_\ell \rangle = \langle \mathfrak{F}_{\rightarrow \ell} \rangle - \langle \mathfrak{F}_{\ell \rightarrow} \rangle + \sum_i \langle (R_i)_\ell \rangle \quad (2.24)$$

com

$$(R_i)_\ell = - \sum_k (\dot{X}_W)_\ell (V_{B_i})_{\ell,k} (X_{B_i})_k \quad (2.25)$$

e

$$\tilde{\mathcal{F}}_{\rightarrow\ell} = \frac{1}{2} \sum_{k<\ell} (\Phi_W)_{k,\ell} \left[(X_W)_\ell (\dot{X}_W)_k - (X_W)_k (\dot{X}_W)_\ell \right], \quad (2.26)$$

onde identificamos, a partir desta última expressão, a corrente que entra no sítio ℓ como $\mathcal{F}_{\rightarrow\ell} = \langle \tilde{\mathcal{F}}_{\rightarrow\ell} \rangle$, uma vez que a mesma envolve apenas as interações entre sítios anteriores ao mesmo. A corrente que sai do sítio ℓ e vai para sítios posteriores, identificada por $\mathcal{F}_{\ell\rightarrow} = \langle \tilde{\mathcal{F}}_{\rightarrow\ell} \rangle$, é definida de forma análoga.

Nos próximos capítulos, apenas apresentaremos a expressão do fluxo para a cadeia harmônica utilizada nesta tese. Detalhes para obtenção dos mesmos podem ser encontrados em [41, 66].

2.3 Estado estacionário de não-equilíbrio

Nos modelos analisados, nesta tese, iremos estudar o fluxo de calor em cadeias de osciladores harmônicos e anarmônicos. Em especial, iremos adicionar anarmonicidade apenas nos potenciais *on site* para sistemas Hamiltonianos clássicos como descritos nas seções anteriores. Nosso interesse é entender como é o fluxo de calor em um sistema de não equilíbrio quando o mesmo atinge um estado estacionário, i.e., quando a média da variação temporal da energia de um dado sítio j se anule, ou seja, quando

$$\left\langle \frac{dH_j}{dt} \right\rangle = 0. \quad (2.27)$$

Do ponto de vista físico esperamos que tal estado seja atingido quando, após submeter duas diferentes temperaturas ao sistema, deixamos tempos suficientemente longos para que o mesmo relaxe para esse estado de não equilíbrio. Por isso, cabe aqui alguns comentários sobre a existência desses estados. Para modelos Hamiltonianos gerais a demonstração da existência e unicidade de tais estados não é nada trivial e, que o mesmo, ainda é um problema de pesquisa em aberto. Entretanto para os modelos aqui analisados a existência do estado estacionário é conhecida [8, 18, 19, 21, 66]. Assim, vamos estudar (2.10) fazendo $t \rightarrow \infty$.

Analisemos, agora, algumas situações para (2.10) (a análise também segue de forma análoga para (2.24)). Imagine uma cadeia de tamanho N no qual temos banhos térmicos em contato apenas com suas extremidades: $j = 1$ e $j = N$. Assumimos que para um tempo suficientemente longo o sistema converge para o estado estacionário de não equilíbrio, quando temos $T_1 \neq T_N$. Mesmo se valer ou não valer a lei de Fourier,

esperamos que nesse limite o fluxo de calor seja estacionário para cada sítio interno. Como não existem reservatórios internos acoplados à cadeia, teremos $\langle R_j \rangle = 0$ para $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$. Segue imediatamente para esses j 's que

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow} = \mathcal{F}_{\rightarrow j} . \quad (2.28)$$

A equação acima nos diz que toda a energia que entra em um sítio j por um lado sai pelo outro. Entretanto, isso não significa que o fluxo de calor do sistema é nulo, desde que seu valor é dado por $\mathcal{F}_{j \rightarrow}$, ou equivalentemente por $\mathcal{F}_{\rightarrow j}$. Para ver isso perceba que quando $j = 1$ temos

$$\langle R_1 \rangle = \mathcal{F}_{1 \rightarrow} , \quad (2.29)$$

já que $\mathcal{F}_{\rightarrow 1} = 0$ pois não existe qualquer sítio anterior ao primeiro sítio da cadeia. Do mesmo modo para $j = N$ encontramos

$$\langle R_N \rangle = -\mathcal{F}_{\rightarrow N} , \quad (2.30)$$

agora com $\mathcal{F}_{N \rightarrow} = 0$, pois não existe nenhum sítio posterior ao último sítio da cadeia. Entretanto o fluxo calor que sai do primeiro sítio é igual ao que entra no segundo. Por (2.28), o fluxo que entra no segundo é também igual ao que sai do mesmo. E, conseqüentemente, esse é o mesmo fluxo que entra no terceiro sítio. Esse processo continua sucessivamente até que chegamos ao último sítio. Assim, denominando $\langle R_j \rangle = \mathcal{F}_j$ escrevemos

$$\mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_{1 \rightarrow} = \mathcal{F}_{\rightarrow 2} = \mathcal{F}_{2 \rightarrow} = \dots = \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow} = \mathcal{F}_{N \rightarrow} = -\mathcal{F}_N = \mathcal{F} , \quad (2.31)$$

onde \mathcal{F} é o fluxo de calor do sistema, i.e., a corrente de calor que sai do primeiro reservatório, atravessa toda a cadeia e entra no último reservatório.

Perceba, também, que o potencial local, $U(q)$, não aparece explicitamente na expressão do fluxo de calor. Porém, $U(q)$ influi na dinâmica do sistema e, conseqüentemente, irá influir no estado estacionário de não equilíbrio. Outro fato que devemos chamar a atenção novamente é que o cálculo do fluxo de calor se resume ao cálculo das funções de correlações do sistema, em particular, se $V(q)$ é do tipo harmônico, precisamos conhecer apenas as funções de correlação de dois pontos do tipo $\langle q_k p_j \rangle$ para todos os k 's e j 's. O caso particular em que tanto $U(q)$ quanto $V(q)$ são harmônicos foi rigorosamente resolvido por Rieder, Lebowitz e Lieb em [18]. Os autores mostraram que a lei de Fourier não é obedecida para este tipo de sistema.

Introduzimos agora o modelo de uma cadeia harmônica ligada a reservatórios internos. Este modelo foi proposto primeiramente em 1970 por Bolsterli e colaboradores [22] e resolvido de maneira rigorosa apenas em 2004 por Bonetto, Lebowitz e Lukkarinen [21]. Nesse modelo todos os sítios são acoplados a reservatórios térmicos, sendo que aqueles das extremidades são, de fato, banhos térmicos nos quais as temperaturas T_1 e T_N da extremidade esquerda e direita, respectivamente, são mantidas fixas. Já as temperaturas dos reservatórios interiores são escolhidos requerendo a não existência de fluxo de calor médio, entre qualquer reservatório interno e o sistema, no estado estacionário. Esta condição é dita condição auto-consistente. Do ponto de vista físico, podemos pensar que os reservatórios internos representam, esquematicamente, o efeito de graus de liberdade não incluídos no Hamiltoniano. Então, a condição (2.27) fornece

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow} - \mathcal{F}_{\rightarrow j} = \langle R_j \rangle .$$

Lembrando que R_j representa o fluxo de energia do j -ésimo reservatório para o j -ésimo oscilador, então devemos ter $\langle R_j \rangle = 0$, pela condição de auto-consistência. Esta condição é expressa por

$$\frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j} = T_j , \quad j = 2, 3, \dots, N - 1 . \quad (2.32)$$

Veja que as temperaturas dos banhos térmico ligado à parte interna da cadeia são determinadas pela função de dois pontos $\langle p_j^2 \rangle$ para $j \in \{2, 3, \dots, N - 1\}$, de maneira que no estado estado estacionário de não equilíbrio não haja fluxo de calor médio entre o sítio e seu respectivo reservatório.

Apesar de introduzirmos a condição de auto-consistência ao modelo harmônico clássico, sua extensão segue para seu análogo quântico e para modelos em que introduzimos anarmonicidade no sistema.

Capítulo 3

Modelo clássico com massas alternadas

Mecanismos capazes de manipular e controlar o calor vem ganhando grande importância no estudo de transporte de calor. Por exemplo, hoje em dia, temos uma grande procura de novas tecnologias capazes de converter calor em eletricidade ou, de modo alternativo, utilizar eletricidade para construção de mecanismos de refrigeração eficientes [42]. Tais mecanismos são chamados de termoelétricos e tem como base o efeito termoelétrico, que basicamente consiste em associar o fluxo de calor no sistema a uma diferença de potencial elétrico. Entretanto, existe muita dificuldade em elaborar um dispositivo termoelétrico prático com alta eficiência. Um dos fatores indicados na literatura, é a dificuldade de se elaborar mecanismos capazes de diminuir o fluxo de calor no sistema sem afetar sua eficiência elétrica (ver [70] e suas referências). Portanto, a procura de propriedades no sistema que alterem o fluxo de calor é de grande importância, já que podemos utilizá-los para a manipulação e controle do calor no sistema.

Tendo em mente a procura dessas propriedades, neste capítulo, vamos apresentar uma propriedade de blindagem do fluxo de calor de cadeias de osciladores com massas alternadas, i.e., cadeias de N partículas com interações harmônicas e/ou anarmônicas e com distribuição de massa dada da seguinte forma: no primeiro e segundo sítio colocamos partículas com massas iguais a m_1 e m_2 ($m_1 \neq m_2$), respectivamente; no

Publicação relacionada ao capítulo: E. Pereira, L. M. Santana e R. R. Ávila, Phys. Rev. E **84**, 011116 (2011).

terceiro e quarto sítio repetimos a mesma sequência, i.e., $m_3 = m_1$ e $m_4 = m_2$; por fim, este processo é repetido sucessivamente.

Iremos trabalhar com três modelos distintos: uma cadeia harmônica com reservatórios apenas nas extremidades, cadeia harmônica com reservatórios auto-consistentes e uma cadeia anarmônica com reservatórios auto-consistentes. Mostraremos que estes três modelos apresentam um mesmo efeito de diminuição de transmissão de calor quando comparados com seus análogos onde todas as partículas apresentam a mesma massa.

3.1 Cadeias harmônicas

Primeiramente, vamos considerar uma cadeia de osciladores harmônicos com interações entre primeiros vizinhos e com reservatórios térmicos apenas nas extremidades (Fig.3.1). Na notação utilizada no capítulo 2, basta considerar U e V dadas, por exemplo, por

$$U_j(q) = \frac{1}{2}\mu^2\omega_j^2q^2 \quad \text{e} \quad V_{j,k}(q) = \frac{1}{2}\omega_j^2q^2, \quad (3.1)$$

sendo ω_j^2 e μ^2 constantes reais estritamente positivas para todo $j \in \{1, \dots, N\}$. Sabemos que esse sistema não obedece à lei de Fourier [18, 19].

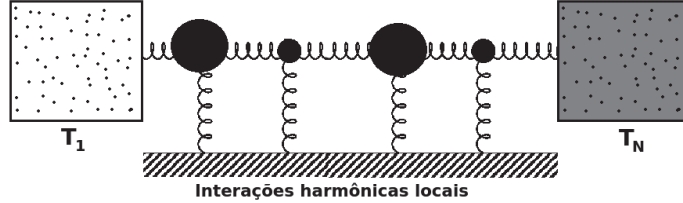


Figura 3.1: Representação pictórica de uma cadeia harmônica com massas alternadas com reservatórios apenas nas extremidades e de tamanho $N = 4$. O substrato representa a interação relativa ao potencial “on-site” (harmônico nesse caso).

De maneira mais geral, podemos escrever o Hamiltoniano deste sistema com N partículas como

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{p_j^2}{m_j} + M_j q_j^2 + \sum_{\ell=1: \ell \neq j}^N q_\ell J_{\ell j} q_j \right), \quad (3.2)$$

onde m_j , q_j , e p_j são, respectivamente, a massa, a posição, e o momento da j -ésima partícula; J é uma matriz, positiva definida, que descreve a interação entre as

partículas; M_j é o potencial *on-site*. Chamamos a atenção que o termo $M_j q_j^2$ pode ser escrito junto com $q_\ell J_{\ell j} q_j$ definindo $J_{jj} = M_j$ e incluindo o termo $j = \ell$ na soma acima, relativa às interações entre partículas. Em comparação às definições em (3.1), recuperamos o Hamiltoniano acima fazendo $M_j = \mu^2 \omega_j^2 + 2\omega_j^2$ e $J = \omega^2(-\Delta - 2\mathbb{I})$, sendo \mathbb{I} a matriz identidade, ω^2 a matriz diagonal sendo seus elementos dados pelos ω_j^2 's e $\Delta_{\ell,j} = 2\delta_{\ell,j} - \delta_{\ell,j+1} - \delta_{\ell,j-1}$, i.e., o Laplaciano em uma rede com condições de contorno de Dirichlet.

A dinâmica, como usual, é dada por

$$\begin{aligned} dq_j &= \frac{\partial H}{\partial p_j} dt = \frac{p_j}{m_j} dt, \\ dp_j &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} dt - \zeta_j p_j dt + \gamma_j^{\frac{1}{2}} dB_j, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde os B_j 's são processos de Wiener independentes, i.e., dB_j/dt são ruídos brancos Gaussianos, $\zeta_i = \zeta(\delta_{1i} + \delta_{Ni})$ é o acoplamento com o banho térmico e $\gamma_j = 2m_j \zeta_j T_j$ com T_1 e T_N sendo as temperaturas dos reservatórios das extremidades. Para esse modelo somente ζ_1 e ζ_N não são nulos.

Antes de apresentar nossos resultados, chamamos a atenção de que mudanças nas massas das partículas m_j geram um mesmo efeito que mudanças no potencial *on-site* M_j e na interação entre partículas J . Noutras palavras, o sistema acima, com massas iguais e potenciais *on-site* diferentes, pode ser mapeado sobre outro com potenciais *on-site* iguais ($M_j = M$ para todo $j = 1, \dots, N$) e massas m_j diferentes, e *vice-versa*: um sistema com partículas de massas diferentes pode ser mapeado sobre outro com massas iguais mas diferentes potenciais (*on-site* e entre partículas). Precisamente, com a mudança de coordenadas dadas por

$$Q_j = M_j^{\frac{1}{2}} q_j, \quad P_j = M_j^{-\frac{1}{2}} p_j,$$

mapeamos as equações acima sobre

$$\begin{aligned} \tilde{H}(Q, P) &= \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{P_j^2}{\tilde{m}_j} + Q_j^2 + \sum_{\ell \neq j=1}^N Q_\ell \tilde{J}_{\ell j} Q_j \right), \\ dQ_j &= \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_j} dt = \frac{P_j}{\tilde{m}_j} dt, \\ dP_j &= -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_j} dt - \zeta_j P_j dt + \tilde{\gamma}_j^{\frac{1}{2}} dB_j, \end{aligned} \quad (3.4)$$

com $\tilde{m}_j = m_j/M_j$, $\tilde{J}_{\ell j} = M_\ell^{-\frac{1}{2}} J_{\ell j} M_j^{-\frac{1}{2}}$ e $\tilde{\gamma}_j = 2\tilde{m}_j \zeta_j T_j$.

Então, de modo a simplificar os cálculos, analisaremos um sistema com massas alternadas e potências *on-site* iguais. Incluiremos a parte diagonal em J . Ou seja, usamos

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{p_j^2}{m_j} + \sum_{\ell=1}^N q_\ell J_{\ell j} q_j \right), \quad (3.5)$$

$$J_{\ell j} = 2\delta_{\ell j} - \delta_{\ell+1, j} - \delta_{\ell-1, j}, \quad j, \ell = 1, \dots, N. \quad (3.6)$$

Perceba que J será o negativo do Laplaciano em uma rede com condições de contorno de Dirichlet.

Definiremos a alternância das massas fazendo com que para sítios ímpares a massa das partículas seja igual m_1 . Para partículas localizadas em sítios pares, sua massa será m_2 .

Segundo Casher e Lebowitz (ver Eq. (3.12), derivada em detalhes em [19]), no limite em que o número de sítios é arbitrariamente grande, para uma cadeia de massas alternadas, com, $m_1 < m_2$, por exemplo, sabemos que a expressão do fluxo de calor é dada por

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)m_1 m_2 \zeta}{\pi} \int \frac{|\omega \sin q|}{|(1 + \zeta^2 m_1 m_2 \omega^2)(m_2 K_{1,1} + m_1 K_{2,2})|} d\omega, \quad (3.7)$$

onde a região de integração é feita de forma que ω satisfaça

$$|K_{1,2} - K_{2,1}| \leq 2,$$

i.e.,

$$-2 \leq K_{1,2}(\omega) - K_{2,1}(\omega) = 2 \cos q \leq 2, \quad (3.8)$$

onde $K_{2,1} = 1$, e $K_{j,\ell}(\omega)$ é o determinante da matriz $(\mathcal{J} - \omega^2 \mathcal{M})$, de tamanho $(\ell - j) \times (\ell - j)$, para uma cadeia que começa a partir do j -ésimo sítio e termina no ℓ -ésimo sítio. \mathcal{M} acima é uma matriz diagonal tal que seus elementos são dados pelas massas das partículas $(m_j, m_{j+1}, \dots, m_\ell)$. \mathcal{J} é uma matriz associada às interações entre as partículas igual a (3.6), para uma cadeia que começa no j -ésimo sítio e que termina ℓ -ésimo, como já dito anteriormente.

Agora explicitemos a região de integração. Os extremos da região de integração são dados pelas raízes de $(2 - m_1 \omega^2)(2 - m_2 \omega^2)$ e $(2 - m_1 \omega^2)(2 - m_2 \omega^2) - 4$ em (3.8). Utilizando

$$|\sin q| = \sqrt{1 - \cos^2 q},$$

onde q está relacionado com ω via (3.8). Então,

$$\cos^2 q = [(1 - m_1\omega^2/2)(1 - m_2\omega^2/2) - 1]^2. \quad (3.9)$$

Notando que o integrando em (3.7) depende somente do parâmetro ω^2 (denotamos ω^2 por x na expressão que se segue), podemos escrever (ver [38, 71])

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)m_1m_2\zeta}{2\pi} \times \left\{ \int_0^{\frac{2}{m_2}} f(x) dx - \int_{\frac{2}{m_1}}^{\frac{2(m_1+m_2)}{m_1m_2}} f(x) dx \right\}, \quad (3.10)$$

$$f(x) = \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{4}[(2 - m_1x)(2 - m_2x) - 2]^2}}{(1 + m_1m_2\zeta^2x)(m_1 + m_2 - m_1m_2x)}. \quad (3.11)$$

Fazer a integral acima não é um tarefa muito fácil. Como pode ser verificado no Apêndice A, depois de algumas mudanças de variáveis convenientes e algumas manipulações algébricas, nós obtemos a expressão exata para o fluxo de calor do sistema:

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)}{4m_1m_2\zeta^3} \left[1 + \zeta^2(m_1 + m_2) - \frac{\zeta^4(m_2^2 - m_1^2)}{1 + \zeta^2(m_1 + m_2)} - \frac{\sqrt{[1 + 2\zeta^2(m_1 + m_2)](1 + 2\zeta^2m_1)(1 + 2\zeta^2m_2)}}{1 + \zeta^2(m_1 + m_2)} \right], \quad (3.12)$$

no qual consideramos, novamente, $m_1 < m_2$.

Como um teste notemos que se fizermos o limite de $m_1, m_2 \rightarrow m$, i.e., considerando o caso de um sistema homogêneo, obtemos

$$\mathcal{F} = \frac{T_1 - T_N}{4m^2\zeta^3} \left(1 + 2m\zeta^2 - \sqrt{1 + 4m\zeta^2} \right), \quad (3.13)$$

que é exatamente a mesma expressão obtida por Rieder, Lebowitz and Lieb [18]. Note que no caso homogêneo o fluxo de calor decai com o inverso do crescimento das massas, i.e.,

$$\mathcal{F} \sim 1/m \quad \text{quando} \quad m \rightarrow \infty.$$

Perceba que a partir da equação acima já podemos encontrar um mecanismo de controle de calor no sistema. Uma vez que o fluxo decai com o inverso da massa das partículas que compõem a cadeia, materiais produzidos por partículas mais pesadas implicariam em um menor fluxo de calor no sistema.

Um mesmo decaimento do fluxo de calor apresentado acima, só que um pouco diferente, também acontece quando trabalhamos com cadeias harmônicas com massas

alternadas. Veremos a seguir que neste caso, a transmissão de calor no sistema é menos eficiente. Para tornarmos esse enunciado mais claro, fazemos $m_2 = 1/\epsilon$ e $m_1 = \epsilon$, para um dado ϵ suficiente pequeno. O que estamos supondo é que estamos crescendo uma das massas, enquanto diminuimos a outra. Um cálculo direto, a partir de (3.12), permite dizer que

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)\zeta}{4}\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (3.14)$$

Ou seja, o fluxo de calor decai com o inverso do quadrado da diferença das massas. Em outras palavras, para decrescemos o fluxo de calor no sistema, é mais eficiente fazermos as massas alternadas, i.e., crescer uma e decrescer outra, do que, simplesmente, crescer as massas de um sistema homogêneo. Este fenômeno fica claro ao observarmos a Fig. 3.2, que é obtida através de (3.12). Observe que temos um decaimento mais lento na diagonal, onde $m_1 = m_2$.

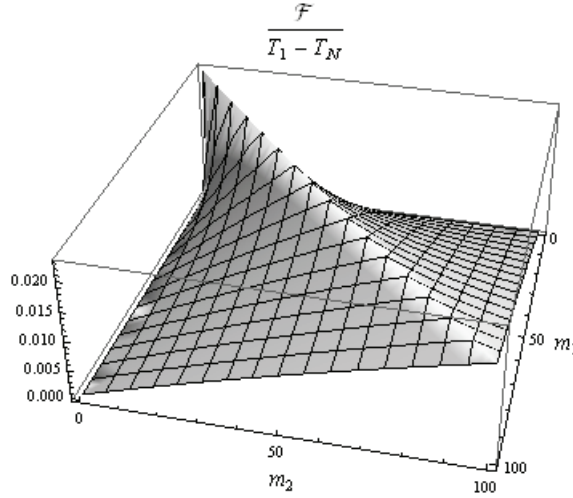


Figura 3.2: Fluxo de calor pela diferença de temperatura em função das massas m_1 and m_2 for $\zeta = 0.046$ (ver (3.12)). Note que a maneira menos eficiente de se decrescer o fluxo acontece quando $m_1 = m_2$.

A fim de oferecer uma explicação para este diferente comportamento de cadeias com massas alternadas, analisemos seu espectro e seu efeito em relação ao fluxo de calor. Primeiramente, note que na expressão para o fluxo de calor (3.7) (ver também (3.8)), a região de integração em ω , dada por (3.8) corresponde a vetores

de onda q 's (relembre que $2 \cos q = e^{iq} + e^{-iq}$) que viajam com frequências na banda determinada por $\omega_j(q)$, $j = 1, 2$. Os ω_j^2 's são as duas raízes da equação polinomial $(K_{1,2} - K_{2,1})(\omega^2) = 2 \cos q$, com $(K_{1,2} - K_{2,1})(\omega^2)$ sendo um polinômio de ordem 2 em ω^2 , e os $\omega_j(q)$'s são positivos para q 's reais (mais detalhes em [19]). Ou seja, em (3.7) a integração, como já dito, é sobre $|K_{1,2} - K_{2,1}| \leq 2$, i.e., sobre as frequências ω^2 : $\min \omega_j^2(q) \leq \omega^2 \leq \max \omega_j^2(q)$, $j = 1, 2$, que são soluções de (3.8). Em poucas palavras, o fluxo de calor é dado por uma integração sobre o espectro da cadeia. Segue, então, que existe uma diferença óbvia entre as equações relativas ao espectro de um sistema determinado por uma única massa e aquele determinado por duas: existe um único intervalo de integração para um sistema de uma única massa, mas uma separação em duas partes, considerando ω^2 como um variável de integração, para o sistema de duas massas (ver (3.10)). Grosseiramente, podemos pensar que, bandas proibidas entre $2/m_2$ e $2/m_1$, que obviamente desaparecem quando $m_1 = m_2$, fazem com que o fluxo de calor, no sistema, tenha uma pior propagação.

Este mesmo resultado também foi encontrado para uma cadeia harmônica com reservatórios auto-consistentes em [37] (ver Fig. 2.1). Este modelo, primeiramente proposto em [22] e revisado, por exemplo, em [21] para o caso de uma cadeia homogênea, é um sistema tratável analiticamente e que proporciona, de uma certa maneira, algum tipo de mecanismo de espalhamento de fônons: ele consiste de uma cadeia de osciladores com uma interação harmônica entre primeiros vizinhos, no potencial *on-site* e possui reservatórios estocásticos acoplados a cada um dos sítios da cadeia. Matematicamente, sua dinâmica é dada por (3.3), só que, agora, com cada γ_j e B_j diferentes de zero. De um ponto de vista físico, estes reservatórios internos podem ser interpretados “mais ou menos” como uma representação esquemática de interações anarmônicas, uma vez que, os mesmos não representam banhos térmicos “reais” (os reais são representados apenas pelos reservatórios das extremidades). Eles representam apenas algum tipo de mecanismo de espalhamento de fônons ausente no Hamiltoniano. Tal descrição é garantida pela condição que chamamos de *auto-consistente*: as temperaturas dos reservatórios internos são escolhidas, adequadamente, a fim de que não exista nenhum fluxo de calor médio, no estado estacionário, entre os reservatórios internos e seus respectivos sítios. Essa condição, como falamos, é definida por (2.32). Diferente da cadeia harmônica com reservatórios apenas nas extremidades, foi provado, primeiramente em [21], que a cadeia harmônica com

reservatórios auto-consistentes obedece à lei de Fourier.

Como já adiantamos, o efeito de se fazer com que a transmissão de calor, seja menos eficiente, alternando a massas das partículas, também foi observado para o modelo descrito acima. Neste caso, a expressão do fluxo de calor (obtida em detalhes em [37]) para um regime de pequenas interações entre primeiros vizinhos (em nossa notação significa tomar J suficientemente pequeno) temos

$$\mathcal{F} = \frac{2J^2\zeta m_1^{-1}m_2^{-1}}{\left(\frac{M_1}{m_1} - \frac{M_2}{m_2}\right)^2 + 2\zeta^2\left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2}\right)} \cdot \left(\frac{T_N - T_1}{N - 1}\right), \quad (3.15)$$

onde considera-se correções até $\mathcal{O}(J^2)$.

Novamente, note que para o caso homogêneo, considerando que todos potenciais *on-site*, M_j , tenham o mesmo valor, digamos $M = 1$, a expressão acima oferece um fluxo, \mathcal{F} , tal que, $\mathcal{F} \sim 1/m$. Mas, se consideramos, novamente, $m_1 = \epsilon$ e $m_2 = 1/\epsilon$, obtemos, quando $\epsilon \ll 1$,

$$\kappa = \frac{2J^2\zeta}{(1/\epsilon - \epsilon)^2 + 2\zeta^2(1/\epsilon + \epsilon)} \approx 2J^2\zeta\epsilon^2. \quad (3.16)$$

Ou seja, esse fenômeno aparece, também, em um modelo com condutividade normal (finita). Em resumo, a presença de um mecanismo de espalhamento de fônons não leva ao desaparecimento desse efeito de blindagem.

3.2 Método aproximativo

Na seção anterior, verificamos que tanto uma cadeia harmônica com reservatórios apenas nas extremidades quanto com reservatórios auto-consistentes apresentam um mesmo efeito de blindagem relacionado à alternância das massas das partículas que constituem as mesmas. Como observado, esses dois modelos apresentam características distintas: enquanto o primeiro não satisfaz a lei de Fourier, o segundo satisfaz. Ou seja, a adição de um mecanismo de espalhamento de fônons não apaga o efeito de blindagem de massas alternadas.

Com o intuito de se trabalhar com um modelo mais realístico, devemos adicionar explicitamente uma anarmonicidade no sistema, ou seja, vamos considerar, agora, uma cadeia com as mesmas interações harmônicas de antes, reservatórios auto-consistentes e um potencial *on-site* anarmônico. Vamos averiguar também se esse fenômeno, nada

intuitivo, relacionado com uma maior diminuição do fluxo de calor para cadeia de osciladores com massas alternadas, ainda persiste. Chamamos a atenção da importância do estudo de tais modelos, devido a uma possível tentativa de construção de mecanismos reais relativos ao transporte de calor. Apesar desse modelo oferecer uma visão mais realística, desde que existe uma explícita anarmonicidade interagindo no sistema, nós devemos manter uma estocasticidade “extra”, relativo aos reservatórios internos, por razões técnicas (ver mais adiante). Esperamos que ao desligarmos os reservatórios internos, o sistema ainda permaneça com a condutividade normal. É interessante notar que nosso grupo mostrou recentemente, pelo menos no limite de alta anarmonicidade, que uma cadeia de osciladores anarmônicos com reservatórios auto-consistentes e com reservatórios apenas nas extremidades têm uma condutividade térmica similar [72]. Isso indica que este modelo, mesmo que efetivo, parece ser suficientemente adequado para descrever fenômenos mais realísticos. Outro exemplo que indica que a anarmonicidade é de fundamental importância para a mudança de comportamento do sistema, surge quando estudamos retificação térmica em cadeias assimétricas. Uma cadeia harmônica e anarmônica, ambas não homogêneas, apresentam um comportamento bastante distinto. Como veremos nos próximos capítulos, retificação térmica é o fenômeno relacionado a uma melhor condução de calor no sistema em um determinado sentido. Para a cadeia harmônica a ausência dessa propriedade acontece, até mesmo, para o caso em que temos reservatórios internos sob a condição de auto-consistência [47, 48, 58]. Entretanto, quando é adicionado uma anarmonicidade real no sistema, mesmo que limitada, a retificação térmica é clara [46, 49]. Portanto, a introdução de um potencial anarmônico poderia, de uma certa maneira, destruir esse fenômeno de blindagem que foi inicialmente descoberto em cadeias harmônicas.

Com a introdução da anarmonicidade para os N osciladores em questão, escrevemos o Hamiltoniano como

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

onde $M_j > 0$, $J_{j\ell} = J_{\ell j}$, \mathcal{P} é o potencial *on-site* anarmônico introduzido. Em nosso caso, em especial, utilizamos $\mathcal{P}(q_j) = q_j^4/4$. Veja que em comparação às definições apresentadas no capítulo 2, tomamos U e V similares a (3.1), com a diferença que

$$U_j(q_j) = \frac{1}{2} \mu^2 \omega_j^2 q^2 + \lambda_j \mathcal{P}(q_j).$$

Novamente, a dinâmica será dada pela evolução temporal usual, como em (2.2), i.e.,

$$dq_j = (p_j/m_j)dt, \quad dp_j = -(\partial H/\partial q_j)dt - \zeta_j p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, \quad (3.17)$$

onde, como no caso harmônico, os B_j 's são processos de Wiener independentes, ζ_j o acoplamento entre o sítio j e seu respectivo reservatório e $\gamma_j = 2\zeta_j m_j T_j$; T_j é a temperatura do j -ésimo reservatório. Lembremos que estamos considerando apenas interações entre primeiros vizinhos.

Utilizando a expressão definida em (2.10) e identificando o potencial V com o termo $q_\ell J_{\ell j} q_j$, podemos escrever o fluxo de calor dentro de sistema como

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = J_{j,j+1} \left\langle (q_j - q_{j+1}) \left(\frac{p_j}{2m_j} + \frac{p_{j+1}}{2m_{j+1}} \right) \right\rangle, \quad (3.18)$$

onde $\langle \cdot \rangle$ representa a média sobre as realizações dos ruídos e $\mathcal{F}_{j \rightarrow}$ descreve o fluxo de calor do j -ésimo para o $(j + 1)$ -ésimo sítio.

Nosso próximo passo é mostrar como iremos trabalhar com a anarmonicidade na resolução da dinâmica do sistema. Para facilitar os cálculos abaixo, i.e., algumas manipulações de índice, etc., vamos mapear nosso sistema sobre outro, de modo que $m_j = 1$, para todos os j 's. Para isso, basta utilizar as seguintes mudanças de variáveis:

$$Q_j = \sqrt{m_j} q_j \quad \text{e} \quad P_j = p_j / \sqrt{m_j}. \quad (3.19)$$

Daí segue que J , M e λ são trocados por $\tilde{J}_{jk} = (m_j)^{-1/2} J_{jk} (m_k)^{-1/2}$, $\tilde{\lambda}_j = \lambda_j / m_j^2$ e $\tilde{M}_j = M_j / m_j$. Por simplicidade, não vamos carregar o “til” para representar o mapeamento dentro de um sistema de massas unitárias, logo abaixo. Apesar disso, chamamos a atenção de que iremos reescalar os parâmetros necessários após feitos todos os cálculos em questão, a fim de que recuperemos os resultados relativos a um sistema com massas diferentes. Esse tipo de mudança de variável é análoga à apresentada na seção anterior. Como foi chamada a atenção naquele momento, a substituição apenas mostra, novamente, que mudanças nas massas geram um mesmo efeito que mudanças nos potenciais *on site* (aqui harmônicos e anarmônicos) e *vice-versa*.

Fazendo uso do espaço de fase, definimos o vetor $\varphi = (Q, P)$, com $2N$ coordenadas e reescrevemos a dinâmica (3.17) como

$$\dot{\varphi} = -A\varphi - \lambda \mathcal{P}'(\varphi) + \sigma\eta, \quad (3.20)$$

tal que $A = (A^0 + \mathcal{J})$ e σ são matrizes de tamanho $2N \times 2N$ definidas por

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I} \\ \tilde{M} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\Gamma\mathcal{T}} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

\mathbb{I} acima é a matriz identidade $N \times N$. J é a matriz $N \times N$ que descreve a interação entre as partículas com os elementos dados pelos $J_{\ell j}$'s (aqui voltamos a utilizar $J_{j,j} = 0$). \tilde{M} , Γ e \mathcal{T} são matrizes diagonais $N \times N$ com os elementos definidos por: $\tilde{M}_{j\ell} = \tilde{M}_j \delta_{j\ell}$, $\Gamma_{j\ell} = \zeta_j \delta_{j\ell}$ e $\mathcal{T}_{j\ell} = T_j \delta_{j\ell}$. η são ruídos brancos independentes e $\mathcal{P}'(\varphi)$ é uma matriz $2N \times 1$ com $\mathcal{P}'(\varphi)_j = 0$ para $j \in \{1, \dots, N\}$ e

$$\mathcal{P}'(\varphi)_i = d\mathcal{P}(\varphi_{i-N})/d\varphi_{i-N}$$

para $i \in \{N+1, \dots, 2N\}$.

Iremos, também, adotar a seguinte notação para os índices: i para índices pertencentes ao conjunto $\{N+1, N+2, \dots, 2N\}$, j para valores no conjunto $\{1, 2, \dots, N\}$, e k para valores em $\{1, 2, \dots, 2N\}$.

Estabelecemos, agora, uma formalismo integral e um esquema aproximativo para a análise do fluxo de calor do modelo citado. Por (3.18) fica claro que basta conhecermos os valores médios das funções de correlação de 2-pontos, no estado estacionário, para obter o fluxo de calor no sistema. O que faremos, é encontrar uma representação integral para essas funções de correlação. Este método baseia-se em um formalismo desenvolvido pelo grupo e o primeiro é analisado em detalhes em [50]. Vamos discutir alguns passos com a intenção de esclarecer os cálculos aqui desenvolvidos. Vale enfatizar que este método aproximativo nos permite encontrar o mesmo resultado obtido rigorosamente para uma cadeia harmônica [73].

Primeiramente, consideremos as equações de evolução temporal incluindo o termo anarmônico do potencial *on-site*, mas sem a interação J entre partículas. Até para esse sistema, a solução forte, da equação estocástica, é desconhecida. Entretanto, nós podemos encontrar a distribuição estacionária para esse caso: note que o sistema não acopla sítios ligados a diferentes reservatórios (usamos $J = 0$), i.e., cada partícula está conectada a um único banho separadamente e, além disso, de maneira isolada. Para ficar mais claro veja a Fig.3.3. Nela é representado uma cadeia com ligações apenas com o substrato (potencial *on-site*) e reservatório. Não existe interações entre os sítios vizinhos. Portanto seguindo Boltzmann, a distribuição será, na notação Q, P ,

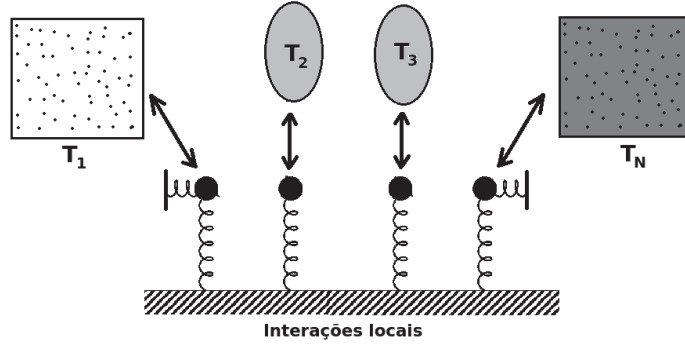


Figura 3.3: Representação pictórica de uma cadeia de osciladores auto-consistentes com a interação entre vizinhos apagada, para $N = 4$. O substrato representa a interação relativa ao potencial “on-site”.

$$d\mu_*(Q, P) = \exp\left(-\sum_{j=1}^N H_j^{(J=0)}/T_j\right) \prod_j dQ_j dP_j / \text{norm.},$$

$$H_j^{(J=0)} = \left(\frac{1}{2}M_j Q_j^2 + \lambda_j \mathcal{P}(Q_j) + \frac{1}{2}P_j^2\right). \quad (3.22)$$

Isso também pode ser rigorosamente provado resolvendo as equações para a distribuição estacionária para o caso de sítios isolados.

Se definimos o processo ϕ como aquele que obedece a dinâmica estocástica dada pela equação

$$\dot{\phi} = -A^0 \phi - \lambda \mathcal{P}'(\phi) + \sigma \eta, \quad (3.23)$$

podemos introduzir a interação entre partículas J , utilizando o teorema de Girsanov [23, 24, 68]. Este teorema nos diz como relacionar medidas associadas a processos estocásticos que se diferenciam apenas por um termo aditivo. Em nosso caso particular, relacionamos a distribuição $d\mu_\phi$, do processo definido por (3.20) e que chamaremos de completo, com a distribuição $d\mu_\phi$ de um processo mais simples definido por (3.23) (lembramos que $A = A^0 + \mathcal{J}$). Especificamente, o teorema fala que podemos escrever $d\mu_\phi$ como

$$d\mu_\phi = Z(\phi(t)) d\mu_\phi, \quad (3.24)$$

com o fator $Z(\phi(t))$ dado por

$$Z(\phi(t)) = \exp\left(\int_0^t u \cdot dB(s) - \frac{1}{2} \int_0^t u^2 ds\right), \quad (3.25)$$

onde \cdot representa o produto escalar padrão e o vetor u tem seus elementos definidos por

$$u_i = -\gamma_i^{-1/2} \sum_k (A - A^0)_{i,k} \phi_k = -\gamma_i^{-1/2} \sum_k \mathcal{J}_{i,k} \phi_k, \quad (3.26)$$

onde utilizamos $\gamma_i \equiv \gamma_{i-N}$, $\zeta_i \equiv \zeta_{i-N}$ e $T_i \equiv T_{i-N}$, sendo $\gamma_{i-N} = 2\zeta_{i-N}T_{i-N}$.

Vale a pena chamarmos a atenção para um fato já comentado anteriormente. Para que a aplicação do teorema seja feita devemos garantir que todos os acoplamentos γ_j 's sejam diferentes de zero. Este é a razão técnica de não “apagarmos” os reservatórios internos do sistema.

Por fim, podemos escrever as médias das funções de correlação do processo φ (logo o fluxo de calor) para $t_1, \dots, t_k \leq t$, como

$$\langle \varphi_{r_1}(t_1) \dots \varphi_{r_k}(t_k) \rangle_\varphi = \int \phi_{r_1}(t_1) \dots \phi_{r_k}(t_k) Z(\phi(t)) d\mu_\phi, \quad (3.27)$$

onde utilizamos que $\int Z(\phi(t)) d\mu_\phi = 1$ e $\langle \cdot \rangle_\varphi$ representa a média com respeito a distribuição $d\mu_\varphi$. Mostremos, agora, quanto vale $Z(\phi(t))$. A partir de (3.23) podemos escrever

$$dB_i(s) = \gamma_i^{-1/2} \left(d\phi_i + \sum_k A_{i,k}^0 \phi_k ds + \lambda_i \mathcal{P}'(\phi)_i ds \right),$$

lembrando que $dB = \eta ds$ e $\lambda_i \equiv \lambda_{i-N}$. Portanto,

$$u \cdot dB = - \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j \left(d\phi_i + \sum_k A_{i,k}^0 \phi_k ds + \lambda_i \mathcal{P}'(\phi)_i ds \right). \quad (3.28)$$

Podemos escrever o segundo termo da igualdade acima um pouco melhor. Utilizando o cálculo de Itô escrevemos

$$d(\phi_i \mathcal{J}_{i,j} \phi_j) = \mathcal{J}_{i,j} (\phi_j d\phi_i + \phi_i d\phi_j).$$

Utilizando $d\phi_j = \phi_{j+N} ds$ segue que

$$\sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j d\phi_i = \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} d(\mathcal{J}_{i,j} \phi_j \phi_i) - \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_{j+N} \phi_i.$$

Substituindo em (3.28), temos

$$\begin{aligned} u \cdot dB &= - \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} d(\mathcal{J}_{i,j} \phi_j \phi_i) + \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_{j+N} \phi_i - \\ &\quad - \sum_{i,j,k} \phi_j \mathcal{J}_{i,j} \gamma_i^{-1} A_{i,k}^0 \phi_k ds - \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j \lambda_i \mathcal{P}'(\phi)_i ds. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Já o último termo de (3.25) é escrito como

$$u^2 = u \cdot u = - \sum_{i,k,k'} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,k} \phi_k \mathcal{J}_{i,k'} \phi_{k'} = - \sum_{i,j,j'} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j \mathcal{J}_{i,j'} \phi_{j'} ,$$

onde utilizamos o fato que $\mathcal{J}_{i,i'} = 0$ para todo $i' \in \{1, \dots, N\}$. Logo, o fator $Z(\phi(t))$ é dado por

$$\begin{aligned} Z(\phi(t)) = & \exp \left(- \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t) + \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(0) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(0) \right) \times \\ & \exp \left(\int_0^t ds \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_{j+N}(s) - \int_0^t ds \sum_{i,j,k} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{i,k}^0 \phi_k(s) \right. \\ & \left. - \int_0^t ds \sum_{i,j} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} \lambda_i \mathcal{P}'(\phi)_i(s) - \frac{1}{2} \int_0^t ds \sum_{i,j,j'} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j'} \phi_{j'}(s) \right). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Por simplicidade, podemos assumir a condição de contorno $\phi(0) = 0$. Segue de (3.18) que o fluxo de calor é dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{J_{j,j+1}}{2} \langle (\varphi_j - \varphi_{j+1}) (\varphi_{j+N} + \varphi_{N+j+1}) \rangle . \quad (3.31)$$

Queremos avaliar a expressão acima no estado estacionário. De modo prático vamos calcular as funções de correlação de 2-pontos para tempos suficientemente longos, i.e., devemos encontrar os valores de $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_u(t) \varphi_v(t) \rangle$, para $u > N, v \leq N$.

Considerando a interação J entre vizinhos suficientemente fraca, podemos realizar uma análise perturbativa na representação integral (3.27). Uma vez que o fator Z pode ser escrito como

$$Z(\phi(t)) = e^{-V(\phi(t)) - \int W_{J^2}(\phi(s)) ds} ,$$

onde

$$V(\phi(t)) = F(\phi(t)) + \int_0^t [W_J(\phi(s)) + W_{\lambda J}(\phi(s))] ds ,$$

e

$$F(\phi(t)) = \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t) , \quad (3.32)$$

$$W_J(\phi(t)) = - \sum_{i,j} \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_{j+N}(s) + \sum_{i,j,k} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} A_{i,k}^0 \phi_k(s) , \quad (3.33)$$

$$W_{\lambda J}(\phi(t)) = \sum_{i,j} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} \lambda_i \mathcal{P}'(\phi)_i(s) , \quad (3.34)$$

$$W_{J^2}(\phi(t)) = \sum_{i,j,j'} \phi_j(s) \mathcal{J}_{j,i}^\dagger \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j'} \phi_{j'}(s) , \quad (3.35)$$

podemos escrever, considerando termos até $\mathcal{O}(|J|)$ ($|\cdot|$ representa a norma usual de uma matriz e $\mathcal{O}(\cdot)$ é o símbolo padrão para representar a ordem dos termos considerados),

$$Z(\phi(t)) \cong 1 - V(\phi(t)) . \quad (3.36)$$

Substituindo este resultado em (3.27) obtemos, até $\mathcal{O}(|J|)$,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_u(t)\varphi_v(t) \rangle_\varphi &= \frac{\langle \phi_u(t)\phi_v(t)Z(\phi(t)) \rangle_\phi}{\langle Z(\phi(t)) \rangle_\phi} \cong \frac{\langle \phi_u(t)\phi_v(t)[1 - V(\phi(t))] \rangle_\phi}{\langle 1 - V(\phi(t)) \rangle_\phi} \\ &\cong \langle \phi_u(t)\phi_v(t)[1 - V(\phi(t))] \rangle_\phi \langle 1 + V(\phi(t)) \rangle_\phi \\ &= \langle \phi_u(t)\phi_v(t) \rangle_\phi - \langle \phi_u(t)\phi_v(t); V(\phi(t)) \rangle_\phi , \end{aligned} \quad (3.37)$$

no qual $\langle \cdot \rangle_\phi$ representa a média em relação a distribuição $d\mu_\phi$ e a notamos $\langle \cdot; \cdot \rangle_\phi$ como a função truncada $\langle a; b \rangle = \langle ab \rangle - \langle a \rangle \langle b \rangle$.

Note que, pela forma de $V(\phi(t))$, obtemos termos iguais a $\int [\phi_u(t)\phi_v(t)W(\phi(s))] ds d\mu_\phi$. Entretanto, além da necessidade de conhecer como as funções ϕ se correlacionam em tempos distintos, é muito complicado o cálculo da distribuição $d\mu_\phi$: para o processos não lineares temos o conhecimento apenas da distribuição estacionária $d\mu_*$. Com isso em mente, introduzimos agora esquema aproximativo.

Primeiro mostremos como vamos relacionar ϕ em tempos diferentes. Para isso considere uma função $f = f(\phi(t))$, no qual t representa o tempo e ϕ é definido via dinâmica (3.23) (que é um processo de Itô). Encontremos uma relação para a média sobre as realizações do ruído, i.e., $\langle f(\phi(t)) \rangle$. Pelo cálculo de Itô, i.e., usando

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \sum_k \frac{\partial f}{\partial \phi_k} d\phi_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi_k \partial \phi_{k'}} d\phi_k d\phi_{k'} ,$$

resulta que

$$\begin{aligned} f(\phi(t)) &= f(\phi(0)) + \sum_i \int_0^t \frac{\partial f(\phi(s))}{\partial \phi_i} \gamma_i^{1/2} dB_i(s) + \\ &\int_0^t \left[\frac{1}{2} \sum_i \gamma_i \frac{\partial^2 f(\phi(s))}{\partial \phi_i^2} - \sum_k (A^0 \phi(s) + \lambda \mathcal{P}'(\phi(s)))_k \frac{\partial f(\phi(s))}{\partial \phi_k} \right] ds , \end{aligned}$$

onde relembremos que $i \in \{N+1, \dots, 2N\}$ enquanto $k, k' \in \{1, \dots, 2N\}$. Realizando a média sobre as realizações dos ruídos encontramos

$$\langle f(\phi(t)) \rangle = \langle f(\phi(0)) \rangle - \int_0^t \langle Hf(\phi(s)) \rangle ds , \quad (3.38)$$

no qual o operador H é definido por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \gamma_i \nabla_i^2 + [A^0 \phi + \lambda \mathcal{P}'(\phi)] \cdot \nabla, \quad (3.39)$$

e ∇ representa a derivada em relação a ϕ . Assim segue que

$$\langle f(\phi(t)) \rangle = e^{-tH} \langle f(\phi(0)) \rangle. \quad (3.40)$$

A equação acima nos mostra como a média de $\phi(s)$ evolui para um $\phi(t)$ e H é dito o gerador da dinâmica (3.23). Este gerador associa as transições de probabilidade do processo definido por (3.23) com uma equação diferencial parcial *a la* Fokker-Planck. Perceba que se fizermos $\lambda = 0$ (análise do modelo harmônico), teremos o mesmo gerador acima a menos do termo $\lambda \mathcal{P}'(\phi)$. Mas, para o caso específico onde a anarmonicidade é nula, sabemos escrever $e^{-A^0 t}$. A partir do apêndice B podemos demonstrar que a parte 2×2 da matriz correspondente a um único sítio $\phi_j = (q_j, p_j)$ é

$$\exp(-tA^0) = e^{-t\frac{\zeta_j}{2}} \cosh(t\rho_j) \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\tanh(t\rho_j)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2} & 1 \\ -M_j & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right\}, \quad (3.41)$$

onde $\rho_j = [(\zeta_j/2)^2 - M_j]^{1/2}$. A expressão completa para uma matriz $2N \times 2N$ segue facilmente. Além disso, neste caso (usando f como uma função identidade), temos

$$\langle \phi(t) \rangle = e^{-(t-s)A^0} \langle \phi(s) \rangle. \quad (3.42)$$

Inspirado no resultado acima escrevemos o termo anarmônico junto à matriz A^0 em (3.23):

$$\begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I} \\ M + \frac{\lambda \mathcal{P}'(\phi)}{\phi} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

onde $\lambda \mathcal{P}'(\phi)/\phi$ é uma matriz diagonal $N \times N$ com os elementos definidos por $\lambda_j \mathcal{P}'(\phi_j)/\phi_j$. Agora, definindo a matriz \mathcal{A} igual aquela dada por (3.43) trocando $\mathcal{P}'(\phi)/\phi$ pelo seu valor médio, podemos escrever

$$\langle \phi(t) \rangle = e^{-(t-s)H} \langle \phi(s) \rangle \cong e^{-(t-s)\mathcal{A}} \langle \phi(s) \rangle, \quad (3.44)$$

onde $\exp[-(t-s)\mathcal{A}]$ é dado por (3.41) trocando M_j por $\mathcal{M}_j = M_j + \lambda_j \langle \mathcal{P}'(\phi)/\phi \rangle$.

Seguem, então, as seguintes hipóteses aproximativas. Vamos assumir que $\phi(s)$ evolui para $\phi(t)$ da mesma forma que a média $\langle \phi(s) \rangle$ evolui para $\langle \phi(t) \rangle$. Apenas

com essa hipótese, ainda não conseguimos calcular a integral $\int \phi(s)\phi(s)d\mu_\phi$ já que não conhecemos a distribuição $d\mu_\phi$. Entretanto, sabemos que a mesma converge exponencialmente para a medida de Boltzmann $d\mu_*$ no estado estacionário, ou seja, no limite assintótico de $t \rightarrow \infty$ apenas os termos de s suficientemente próximos de t contribuirão de forma significativa. Em resumo, trocamos $\phi(t)$ por $\langle \phi(t) \rangle$ e $d\mu_\phi$ por $d\mu_*$.

Segue então que o cálculo da expressão para o fluxo de calor irá envolver termos apenas do tipo

$$\int d\mu_* \int d\tau (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)(e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)W(\phi) ,$$

onde τ vem de $t - s$ e quando $t \rightarrow \infty$ temos $\tau \in [0, \infty)$. Em resumo, acabamos com a dependência temporal dos ϕ 's (já que as médias são feitas a partir da medida de equilíbrio), “jogando” ela toda para a exponencial $e^{-\tau\mathcal{A}}$.

3.2.1 Cadeia anarmônica

Voltemos ao modelo anarmônico e mostremos como calcular (3.37) utilizando as aproximações indicadas acima. Nossa proposta de trocar $d\mu_\phi$ por $d\mu_*$ implica que o primeiro termo de (3.37) vai a zero quando $t \rightarrow \infty$. Com efeito, substituímos $\langle \phi_u(t)\phi_v(t) \rangle_\phi$ por $\langle \phi_u\phi_v \rangle$, onde $\langle \cdot \rangle$ representa a média com respeito a medida $d\mu_*$, com $u > N$ e $v \leq N$ fixados. Como definido em (3.22) podemos escrever a medida $d\mu_*$ como

$$\begin{aligned} d\mu_* &= \exp \left\{ - \sum_j \left[\left(\frac{1}{2} M_j \phi_j^2 + \lambda_j \mathcal{P}(\phi_j) \right) \frac{1}{T_j} \right] - \sum_i \frac{1}{2} \frac{\phi_i^2}{T_i} \right\} \prod_k \frac{d\phi_k}{\text{norm.}} \\ &= \exp \left(- \sum_j \frac{H_j(\phi)}{T_j} - \sum_i \frac{H_i(\phi)}{T_i} \right) \prod_k \frac{d\phi_k}{\text{norm.}} . \end{aligned} \quad (3.45)$$

Logo a asserção de que este primeiro termo é nulo, no estado estacionário, é verificada pois

$$\langle \phi \rangle = \int d\phi \phi e^{-\frac{1}{2} \frac{H(\phi)}{T}} = 0 ,$$

onde usa-se a paridade do Hamiltoniano H , i.e., $H(\phi) = H(-\phi)$. Neste caso H é o Hamiltoniano de um único sítio separado e ligado a um único reservatório térmico que definem $d\mu_*$ em (3.45). A distribuição indicada acima é dita do tipo *single spin*. Este tipo de distribuição facilita bastante os cálculos das funções de correlações de nosso

interesse. Isso porque $\langle \phi_u^m \phi_v^n \rangle = \langle \phi_u^m \rangle \langle \phi_v^n \rangle$, quando $u - N \neq v$ para m e n inteiros não negativos. Portanto, pelos mesmos argumentos acima, quando n ou m for ímpar a média será nula.

Assim, considerando nossas aproximações, podemos escrever, até $\mathcal{O}(|J|)$,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_u(t) \varphi_v(t) \rangle_\varphi &\cong -\langle \phi_u(t) \phi_v(t); F(\phi(t)) \rangle - \left\langle \sum_{k,k'} (\tau_{u,k} \phi_k)(s) (\tau_{v,k'} \phi_{k'})(s); \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^t ds [W_J(\phi(s)) + W_{\lambda J}(\phi(s))] \right\rangle . \end{aligned}$$

onde, novamente, $u > N$ e $v \leq N$ são fixados, $\langle \cdot \rangle$ representa a média em relação à medida $d\mu_*$, $\tau_{u,k} \equiv (e^{-(t-s)\mathcal{A}})_{u,k}$ e os termos F , W_J e $W_{\lambda J}$ são como definidos em (3.32), (3.33) e (3.34), respectivamente. Logo, no estado estacionário, podemos escrever

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \varphi_u(t) \varphi_v(t) \rangle_\varphi &= \langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi \cong -\langle \phi_u \phi_v F(\phi) \rangle - \left\langle \int_0^\infty \sum_{k,k'} ((e^{-\tau\mathcal{A}})_{u,k} \phi_k) ((e^{-\tau\mathcal{A}})_{v,k'} \phi_{k'}) \right. \\ &\quad \left. \times [W_J(\phi) + W_{\lambda J}(\phi)] d\tau \right\rangle , \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde realizamos a mudança de variável de $\tau = t - s$ (lembrando que apenas os termos de s suficientemente próximos de t não decairão a zero). Utilizando (3.41) e realizando a integração sobre τ , obtemos, para $u > N, v \leq N$,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi &\cong -(2\zeta_u T_u)^{-1} \mathcal{J}_{u,v} \langle \phi_u^2 \phi_v^2 \rangle + (\mathcal{M}_v - \mathcal{M}_u) (D_{u,v})^{-1} (\gamma_u^{-1} + \gamma_v^{-1}) \mathcal{J}_{u,v} \langle \phi_u^2 \phi_{v+N}^2 \rangle \\ &\quad + \frac{\zeta_u + \zeta_v}{D_{u,v}} [\mathcal{M}_u \zeta_v \gamma_v^{-1} \langle \phi_{u-N}^2 \phi_{v+N}^2 \rangle - \mathcal{M}_v \zeta_u \gamma_u^{-1} \langle \phi_u^2 \phi_v^2 \rangle] \mathcal{J}_{v,u}^\dagger \\ &\quad + \frac{\mathcal{M}_u}{D_{u,v}} [(\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v) + \zeta_v (\zeta_u + \zeta_v)] \times \{ (M_u \gamma_u^{-1} + M_v \gamma_v^{-1}) \langle \phi_{u-N}^2 \phi_v^2 \rangle \mathcal{J}_{v,u}^\dagger + \\ &\quad [\lambda_{u-N} \langle \phi_{u-N} \mathcal{P}'(\phi_{u-N}) \phi_v^2 \rangle \gamma_u^{-1} + \lambda_v \langle \phi_{u-N}^2 \mathcal{P}'(\phi_v) \phi_v \rangle \gamma_v^{-1}] \mathcal{J}_{v,u}^\dagger \} , \end{aligned} \quad (3.47)$$

onde $\mathcal{M}_u \equiv \mathcal{M}_{u-N}$, $D_{u,v} = (\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v)^2 + (\mathcal{M}_u \zeta_v + \mathcal{M}_v \zeta_u) (\zeta_u + \zeta_v)$. As integrações acima, assim como a análise que será descrita logo abaixo para o cálculo de $\langle \phi_v^2 \rangle$ e $\langle \phi_v^4 \rangle$ para $v \leq N$, não é dada de forma direta (lembrando que $\mathcal{P}'(\phi) = \phi^3$). Para detalhes ver o apêndice C.

Repare que para $u > N$, $\langle \phi_u^2 \rangle = T_u$. Para o cálculo de $\langle \phi_v^2 \rangle$ e $\langle \phi_v^4 \rangle$ ($v \leq N$), devido à anarmonicidade associada à medida estacionária (termo $e^{-\lambda \phi_v^4 / 4T_v} d\phi_v$), vamos assumir um regime de alta anarmonicidade, i.e., grandes λ 's e M 's pequenos (para maiores detalhes do regime adotado e cálculos a seguir ver o apêndice C). Se consideramos $M = 0$ obtemos

$$\langle \phi_v^2 \rangle = 2c_1 T_v^{1/2} / \lambda_v^{1/2} \quad \text{e} \quad \langle \phi_v^4 \rangle = 4c_2 T_v / \lambda_v , \quad (3.48)$$

com $c_1 \simeq \Gamma(3/4)/\Gamma(1/4) \simeq 1/3$, $c_2 \simeq \Gamma(5/4)/\Gamma(1/4) = 1/4$.

Então, para $M \neq 0$ (mas suficientemente pequeno no regime adotado) assumimos uma dependência para $\langle \phi_v^2 \rangle$ e $\langle \phi_v^4 \rangle$ como dada em (3.48) e usamos um método para ajustar os parâmetros c_1 e c_2 que agora não são obtidos por uma integração direta, como no caso de $M = 0$. O método de ajuste consiste em utilizar o fato de que para um sistema em equilíbrio térmico, i.e., com todos os reservatórios a uma mesma temperatura, o fluxo de calor que atravessa a cadeia de interesse é igual a zero. Portanto, como podemos escrever a expressão para o fluxo de calor local que sai do sítio $u - N$ e vai para o sítio v , para $u - N \neq v$, $u > N$ e $v \leq N$ como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{u-N \rightarrow v} &= \frac{\mathcal{J}_{u,v}}{2} \langle (\varphi_{u-N} - \varphi_v) (\varphi_u + \varphi_{v+N}) \rangle \\ &\quad - \frac{\mathcal{J}_{u,v}}{2} (\langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi - \langle \varphi_{u-N} \varphi_{v+N} \rangle_\varphi), \end{aligned}$$

onde utilizamos $\langle \varphi_{u-N} \varphi_u \rangle = \langle \varphi_v \varphi_{v+N} \rangle = 0$, já que a matriz J tem todos os elementos da diagonal iguais a zero ($J_{j,j} = 0$), então, utilizando (3.47), (3.48) e fazendo $\mathcal{F}_{u-N \rightarrow v} = 0$, encontramos $c_2 = 1/4$ e $c_1 = 1/2$ (ver apêndice C para maiores detalhes).

Para identificar a expressão acima com o fluxo de calor que sai do j -ésimo sítio para o seguinte $(j + 1)$ -ésimo basta escolher $u - N = j$, $v = j + 1$. Reescalando o sistema a fim de recuperarmos os valores de massas mais gerais, i.e., $\lambda_j \rightarrow \lambda_j/m_j^2$, etc, obtemos, até $\mathcal{O}(|J|^2)$, $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$ como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} &= \frac{J^2 2\zeta}{m_j m_{j+1}} \left\{ \left[\left(\frac{\lambda_j^{1/2} T_j^{1/2}}{m_j} \right) - \left(\frac{\lambda_{j+1}^{1/2} T_{j+1}^{1/2}}{m_{j+1}} \right) \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + 2\zeta^2 \left[\left(\frac{\lambda_j^{1/2} T_j^{1/2}}{m_j} \right) + \left(\frac{\lambda_{j+1}^{1/2} T_{j+1}^{1/2}}{m_{j+1}} \right) \right] \right\}^{-1} (T_j - T_{j+1}). \quad (3.49) \end{aligned}$$

Assim, a partir de $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$ acima e a condição de auto-consistência

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{F}_{3 \rightarrow 4} = \dots = \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow N}, \quad (3.50)$$

que essencialmente significa que a corrente de calor, no sistema, entra pelo primeiro reservatório, atravessa toda a cadeia e sai pelo último reservatório, podemos encontrar o perfil de temperatura e a expressão para a condutividade térmica. Para simplificar vamos apenas variar os parâmetros relativos as massa, i.e., fazemos as mesmas alternadas com $m_j = m_1$ para j ímpares e $m_j = m_2$ para j pares. Os outros

parâmetros serão deixados homogêneos, i.e., $\lambda_j = \lambda$, etc. Devido a dependência não linear de $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$ com a temperatura, de maneira a facilitar os cálculos, vamos considerar que o sistema seja submetido a um pequeno gradiente de temperatura. Para $T_1 = T + a_1\delta$ e $T_N = T + a_N\delta$, com δ suficientemente pequeno, temos (até primeira ordem em δ) $T_j = T + a_j\delta$. Como

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{2J^2\zeta/(\lambda^{1/2}T^{1/2})}{\left[\lambda^{1/2}T^{1/2}\frac{(m_1-m_2)^2}{m_1m_2} + 2\zeta^2(m_1+m_2)\right]} \cdot (a_j - a_{j+1})\delta,$$

para todo $j \in \{1, \dots, N-1\}$ fixado, segue, utilizando (3.50), que

$$\begin{aligned} a_j - a_{j+1} &= a_1 - a_2 \\ a_j - a_{j+1} &= a_2 - a_3 \\ &\vdots \\ a_j - a_{j+1} &= a_{N-1} - a_N. \end{aligned}$$

Somando as equações acima obtemos

$$a_j - a_{j+1} = \frac{a_1 - a_N}{N-1},$$

e o fluxo de calor do sistema como

$$\mathcal{F} = \frac{2J^2\zeta/(\lambda^{1/2}T^{1/2})}{\left[\lambda^{1/2}T^{1/2}\frac{(m_1-m_2)^2}{m_1m_2} + 2\zeta^2(m_1+m_2)\right]} \cdot \frac{(a_1 - a_N)\delta}{(N-1)}. \quad (3.51)$$

Ou seja, a cadeia anarmônica obedece a lei de Fourier, já que o termo $(a_1 - a_N)\delta/(N-1)$ representa o gradiente de temperatura no sistema, e apresenta uma condutividade térmica igual a

$$\mathcal{K} = \frac{2J^2\zeta}{\lambda^{1/2}T^{1/2}} \left[\lambda^{1/2}T^{1/2}\frac{(m_1-m_2)^2}{m_1m_2} + 2\zeta^2(m_1+m_2) \right]^{-1}. \quad (3.52)$$

Logo, verificamos, após todas as aproximações descritas acima, que o mesmo efeito descrito anteriormente para sistemas harmônicos, também está presente no modelo anarmônico de massas alternadas. É fácil perceber este fato. Com efeito, supondo ϵ suficientemente pequeno, basta fazer, novamente, $m_1 = \epsilon$ e $m_2 = 1/\epsilon$, para verificar que $\mathcal{K} \propto \epsilon^2$. Para o sistema homogêneo, i.e., com todas as massas iguais, repare que se $m_1 = m_2 = 1/\epsilon$, temos $\mathcal{K} \propto \epsilon$ assim como nos outros dois modelos analisados nesta tese.

Em resumo, neste capítulo apresentamos três modelos bastante distintos e que apresentam um mesmo efeito de blindagem em relação a sistemas com massas alternadas. Comportamento análogo, no sentido de que o fluxo das cadeias de massas alternadas é menor do que seu análogo homogêneas (todas as partículas com massas iguais), também é observada em um sistema harmônico com reservatórios apenas nas extremidades em sua versão quântica [40]. Logo, mostramos que a alternância da massas (ou potenciais *on-site*) das partículas no sistema funciona como uma maneira de dificultar a propagação de calor. Esse comportamento parece ser bastante geral a tais sistemas, independente das interações (harmônicas ou anarmônicas). Por fim apresentamos uma pequena tabela com os resultados obtidos neste capítulo indicando a particularidade de cada modelo que trabalhamos.

| Modelo | Lei de condução | Retificação Térmica | Fluxo de calor \mathcal{F} (sistema homogêneo) $m = 1/\epsilon$ (ϵ pequeno) | Fluxo de calor \mathcal{F} (massas alternadas) $m_1 = \epsilon, m_2 = 1/\epsilon$ (ϵ pequeno) |
|---|---------------------------------|---|---|---|
| Harmônico com reservatórios apenas nas extremidades | Não obedece Fourier [18, 19] | Não apresenta retificação térmica [46] | $\mathcal{F} \sim \epsilon$ | $\mathcal{F} \sim \epsilon^2$ |
| Harmônico com reservatórios auto-consistentes | Obedece Fourier [21, 24] | Não apresenta retificação térmica [47, 48, 58] | $\mathcal{F} \sim \epsilon$ | $\mathcal{F} \sim \epsilon^2$ |
| Anarmônico do tipo ϕ^4 com reservatórios auto-consistentes | Obedece Fourier [8, 49] | Apresenta retificação térmica [49] | $\mathcal{F} \sim \epsilon$ | $\mathcal{F} \sim \epsilon^2$ |

Tabela 3.1: *Resumo da diferença dos modelos utilizados que apresentam um mesmo efeito de blindagem relacionado a um sistema de massas alternadas.*

Capítulo 4

Retificação térmica

A possibilidade de construção de dispositivos capazes de controlar o fluxo de calor a partir de uma descrição microscópica tem atraído muita atenção da comunidade, prometendo estabelecer um ramo de pesquisa dedicado ao processamento de energia e informação, denominado fonônica [29, 30]. A base de tais dispositivos térmicos seria formada por sistemas análogos aos retificadores e transistores utilizados para controlar a carga elétrica, presentes em dispositivos eletrônicos atuais. Neste capítulo e no restante da tese iremos trabalhar com propriedades relativas ao fenômeno de retificação térmica, fenômeno que está por trás do funcionamento desses dispositivos. Como já falamos anteriormente, há retificação térmica em um sistema colocado entre dois reservatórios com temperaturas diferentes em suas extremidades se, ao invertermos os reservatórios, houver mudança não só no sentido do fluxo de calor, mas também em sua magnitude.

O primeiro modelo microscópico de retificador térmico (ou diodo térmico) proposto envolvia um acoplamento entre três segmentos de cadeias anarmônicas [31]. A partir de então, várias propostas de retificadores surgiram e o estudo do fenômeno vem sendo feito de forma intensa [20, 32, 33], com o intuito de fornecer um melhor entendimento do mesmo. Embora a maioria dos modelos usuais de diodos, consista de uma sequência de dois ou mais osciladores anarmônicos diferentes, esses são bastante criticados [33] devido à dificuldade técnica associada em sua construção, além do fato de apresentarem um decaimento do fator de retificação (uma medida de eficiência do diodo) quando

Publicação relacionada ao capítulo: R. R. Ávila e E. Pereira, *J. Phys. A: Math. Theor.* **46**, 055002 (2013).

aumentamos o tamanho do sistema.

Uma proposta alternativa é o uso de materiais do tipo *graded*, i.e., materiais que apresentam uma estrutura crescente em uma determinada direção, por exemplo, as massas das partículas. Apesar de apresentar um fator de retificação extremamente baixo, Chang e colaboradores [20] construíram experimentalmente um retificador térmico do tipo *graded mass*, i.e., com massas crescentes em uma determinada direção específica no espaço. Nesse trabalho, os autores também identificaram que o maior fluxo de calor tinha o mesmo sentido de decrescimento das massas (i.e., da maior para a menor distribuição de massa). Do ponto de vista teórico também temos trabalhos relacionados a esses sistemas: numéricos [46, 55, 57] e analíticos [49, 54, 55].

Neste capítulo iremos apresentar um formalismo para o entendimento teórico de algumas propriedades macroscópicas do fluxo de calor, em particular de mecanismos que permitem uma retificação térmica, que é um fenômeno que parece surgir de forma bem geral em materiais do tipo *graded* [46, 49, 54, 55]. Nosso formalismo é tecnicamente simples e explora a existência de basicamente três ingredientes: uma condutividade térmica com uma dependência local da temperatura (que se modifica sítio a sítio); uma assimetria; um gradiente de temperatura local. Especificamente, consideramos as propriedades locais enunciadas acima, derivamos algumas propriedades para toda a cadeia. Aqui, nós estendemos um formalismo proposto em alguns trabalhos recentes realizados por nosso grupo e colaboradores [54, 55], assumindo uma expressão mais geral para as condutividades térmicas locais. Com isso confirmamos que o fenômeno de retificação térmica parece surgir em materiais do tipo *graded* com bastante generalidade e mostramos, pelo menos para pequenos gradientes de temperatura, que a determinação da direção do maior fluxo de calor é sensível às propriedades locais do sistema. Assim, podemos explicar alguns resultados aparentemente conflitantes [20, 57] (mais detalhes nas seções posteriores). E mais, a fim de mostrar a validade do formalismo além de pequenos gradientes de temperatura e estudar a possibilidade de retificações térmicas suficientemente grandes, estendemos nossa investigação para sistemas submetidos a grandes diferenças de temperaturas. Por fim, nós também estudamos uma cadeia bem pequena (sem qualquer hipótese aproximativa) com o intuito de estudar a possibilidade de obtenção de altos fatores de retificação.

Vale enfatizar que a retificação térmica é o ingrediente básico para a construção de dispositivos para o controle do fluxo de calor: transistores térmicos [34], portas lógicas

térmicas [35], memórias térmicas [36], etc. Portanto, podemos dizer que o promissor avanço da fonônica está diretamente relacionado com o desenvolvimento de um diodo térmico eficiente.

4.1 Hipóteses locais

O formalismo que iremos apresentar aqui, utilizado para a derivação de propriedades a respeito do fenômeno de retificação térmica, assume apenas algumas hipóteses locais. Nós consideramos uma cadeia de N sítios no qual a expressão do fluxo de calor tem, essencialmente, uma condutividade térmica local dependente da temperatura e de alguns outros parâmetros também locais. Essas hipóteses, são características comuns para modelos de osciladores anarmônicos homogêneos presentes na literatura e encontrados também em sistemas não homogêneos, nos poucos resultados existentes. Relembramos que sistemas homogêneos são aqueles nos quais parâmetros como a massa das partículas, as constantes que multiplicam os potenciais harmônicos e anarmônicos (por exemplo M_j , λ_j e $J_{i,j}$ definidas no capítulo anterior), são iguais para todos os sítios. Exibiremos alguns exemplos de modo a qualificar nossos argumentos. Estendemos aqui as hipóteses apresentadas inicialmente em [54, 55]. Enfatizamos também, que apesar de não derivarmos uma expressão microscópica para a condutividade térmica, as hipóteses utilizadas ocorrem, por exemplo, em modelos recorrentes de sólidos e, portanto, as propriedades derivadas em nossos resultados devem seguir para sistemas práticos reais.

Precisamente, conectamos o primeiro sítio da cadeia a um reservatório térmico com temperatura T_1 e o último sítio a um outro reservatório térmico com temperatura T_N . Então, assumimos que o fluxo de calor local que sai do j -ésimo sítio e entra no $(j + 1)$ -ésimo apresenta um desses dois comportamentos descritos abaixo, que denominaremos de primeiro e segundo tipo respectivamente:

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{1}{\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^\alpha + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^\alpha} (T_j - T_{j+1}), \quad (4.1)$$

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = (\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^\beta + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^\beta) (T_j - T_{j+1}), \quad (4.2)$$

onde $\mathcal{C}_{i,j}$'s são as funções assimétricas dos sítios i e j , relacionadas a qualquer parâmetro desses sítios, por exemplo, massas das partículas, potencial *on site*, etc. T_j 's representam as temperaturas locais. Já os expoentes α e β fornecem a dependência da

condutividade local na temperatura.

Chamamos a atenção que a análise desenvolvida aqui segue para uma rede d -dimensional acoplada a dois banhos térmicos nas extremidades: a direção do fluxo de calor representa a cadeia unidimensional considerada.

Para mostrar que nossas hipóteses são naturais e aceitáveis, consideramos o caso de sistemas homogêneos, onde $\mathcal{C}_{i,j}$ é constante para todos os sítios do sistema. Nesses sistemas, a expressão acima, por exemplo, a de fluxo do primeiro tipo é dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}^H = \frac{1}{\mathcal{C}(T_j^\alpha + T_{j+1}^\alpha)}(T_j - T_{j+1}) = \frac{1}{\mathcal{C}' \bar{T}_j^\alpha}(T_j - T_{j+1}) = -\mathcal{K}(T_j) \nabla T_j, \quad (4.3)$$

onde $\bar{T}_j^\alpha = (T_j^\alpha + T_{j+1}^\alpha)/2$, $\mathcal{C}' = 2\mathcal{C}$. Expressões desse tipo aparecem em uma variedade de trabalhos na literatura. Por exemplo, no estudo de uma cadeia anarmônica de osciladores com massas unitárias, Lefevre e Schenkel [27] obtiveram a formula acima com $\alpha = 2$, $\mathcal{C}'T^2 = 1/\mathcal{K} = \lambda^2 T^2 / \omega^9 \mu^3$, onde λ , ω e μ são, respectivamente, os coeficientes do potencial *on-site* anarmônico, da interação entre as partículas e do potencial harmônico. Ainda para uma rede de osciladores anarmônicos com um potencial *on-site* do tipo ϕ^4 , Bricmont e Kupiainen [26], e Spohn e colaboradores [51] encontraram expressões similares com $\mathcal{K} \propto T^{-2}$. Considerando trabalhos numéricos, Aoki and Kusnezov [52] encontraram $\mathcal{K} \propto T^{-1.35}$ para um modelo unidimensional do tipo ϕ^4 . De modo similar, N. Li and B. Li [53] conseguiram $\mathcal{K} \propto T^{-1.5}$. Considerando uma versão não homogênea de uma cadeia de osciladores com potencial quártico, reservatórios internos submetidos à condição de auto-consistência e com uma distribuição de massas do tipo *graded*, um estudo analítico [49], utilizando um método perturbativo aliado ao mesmo esquema aproximativo apresentado no capítulo anterior, encontramos uma fórmula similar para corrente de calor (nesse caso com $\alpha = 1/2$). Especificamente, considerando um regime de pequenas temperaturas e alta anarmonicidade, a parte dominante do fluxo de calor local que sai do sítio j para o sítio $(j + 1)$ é dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{J^2}{\zeta(\lambda_j^{1/2} m_{j+1} T_j^{1/2} + \lambda_{j+1}^{1/2} m_j T_{j+1}^{1/2})} (T_j - T_{j+1}), \quad (4.4)$$

onde J , o coeficiente da interação harmônica entre as partículas, é considerado suficientemente pequeno. Já λ_j é o coeficiente do j -ésimo potencial *on-site* anarmônico, m_j é a massa da j -ésima partícula e ζ é o acoplamento entre o sítio j e seu respectivo reservatório. Nesse caso $\mathcal{C}_{j,j+1} = (\zeta \lambda_j^{1/2} m_{j+1}) / J^2$.

A versão homogênea da expressão para o fluxo de calor do segundo tipo (4.2) também é conhecida na literatura. Por exemplo, como veremos com um pouco mais de detalhes no próximo capítulo, ela aparece na descrição de uma cadeia de osciladores harmônicos quânticos com reservatórios auto-consistentes. A partir de um estudo detalhado (ver [66]), podemos obter a condutividade térmica no sistema, na aproximação de regime de resposta linear, como

$$\mathcal{K} = \frac{\gamma k_B}{16m\omega_c^2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\omega}{\sinh^2 \alpha_R} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left(\frac{1}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\sinh \alpha^*} \right), \quad (4.5)$$

onde k_B , e \hbar são, respectivamente, a constante de Boltzmann e de Planck; $T = (T_L + T_R)/2$, sendo T_L e T_R os reservatórios localizados nas extremidades da cadeia; m a massa da partícula; ω_c a intensidade da interação harmônica entre as partículas; e α_R é a parte real do parâmetro α , onde α é definido a partir da equação $e^\alpha = z/2 \pm [(z/2)^2 - 1]^{1/2}$, onde $z = 2 + (\omega_0^2 - \omega^2)/\omega_c^2 - i\gamma\omega/(m\omega_c^2)$; e ω_0 é o coeficiente do potencial harmônico *on-site*. A partir dessa expressão complicada, após uma análise para pequenas temperaturas T , obtemos uma condutividade térmica $\mathcal{K} \sim CT^\beta$, onde C depende de uma variedade de parâmetros, como por exemplo, massas das partículas, potenciais *on-site*, etc. Em particular temos $\beta = 3$ ou $\beta = 1/2$, nos casos para os quais existe ou não existe um potencial harmônico *on-site* com intensidade ω_0 . Um outro exemplo é a cadeia de barras e bolas alternadas (ver [55, 74] para detalhes), onde $\beta = 1/2$.

Notemos que, como já dito antes, o principal ingrediente de nosso formalismo, aqui apresentado, é a dependência da condutividade térmica com a temperatura. Vale lembrar que esta é uma característica comum em modelos anarmônicos, por exemplo.

Em resumo, consideramos uma cadeia onde o fluxo de calor local é dado por alguma expressão do tipo

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \mathcal{K}_{j,j+1}(T_j - T_{j+1}), \quad (4.6)$$

com $\mathcal{K}_{j,j+1}$ dado por (4.1) ou (4.2).

A fim de investigar as propriedades de retificação para uma cadeia de um determinado tamanho N , descreveremos abaixo o procedimento padrão adotado para encontrar a expressão para a corrente de calor em termos das temperaturas das extremidades do sistema: T_1 e T_N . Como já observado no Cap.2, no estado estacionário

temos

$$\mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{F}_{2 \rightarrow 3} = \dots = \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow N} \equiv \mathcal{F} . \quad (4.7)$$

E então,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}/\mathcal{K}_{1,2} &= T_1 - T_2 , \\ \dots &= \dots , \\ \mathcal{F}/\mathcal{K}_{N-1,N} &= T_{N-1} - T_N . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Somando as equações acima, podemos obter

$$\mathcal{F} = \mathcal{K} \frac{T_1 - T_N}{N - 1} , \quad \mathcal{K} = (N - 1) \left[\sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mathcal{K}_{j,j+1}} \right]^{-1} , \quad (4.9)$$

onde \mathcal{K} é a condutividade térmica total da cadeia de N sítios. Repare que se \mathcal{K} na expressão acima é limitada quando $N \rightarrow \infty$, então a lei de Fourier de condução de calor é válida; caso contrário, o comportamento do sistema é não difusivo.

Para investigar a possibilidade da existência de uma retificação térmica e de suas respectivas propriedades, analisaremos também a cadeia quando invertemos as temperaturas dos reservatórios das extremidades. Para o sistema com os banhos térmicos invertidos, obtemos expressão similares:

$$\mathcal{F}' = \mathcal{K}' \frac{T'_1 - T'_N}{N - 1} , \quad \mathcal{K}' = (N - 1) \left[\sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mathcal{K}'_{j,j+1}} \right]^{-1} . \quad (4.10)$$

A existência de retificação está relacionada a uma diferença entre as condutividades \mathcal{K} (4.9) e \mathcal{K}' (4.10). A Fig.4.1 mostra um exemplo pictórico da ideia do procedimento adotado acima para uma cadeia de quatro osciladores acoplados a dois reservatórios em suas extremidades para uma distribuição de massa do tipo *graded*.

Nas próximas seções realizaremos esse estudo (avaliação da diferença das condutividades), que não é uma tarefa trivial uma vez que a dependência não linear da condutividade local com a temperatura dificulta o problema de maneira significativa. Para isso, faremos uso de algumas aproximações e artifícios simplificadores (regimes específicos).

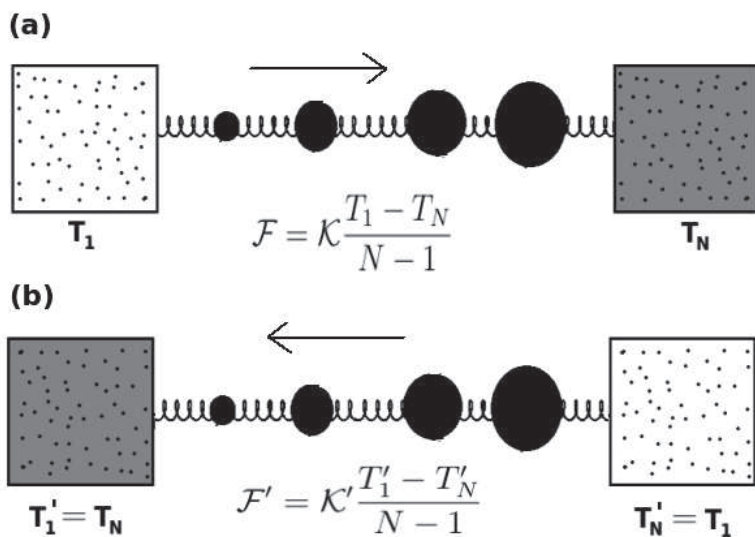


Figura 4.1: Representação pictórica de uma cadeia de osciladores de 4 sítios ligados a dois reservatórios térmicos nas extremidades. Cada “bolinha” pintada de preto representa a massa da partícula localizada em um sítio específico. Seu tamanho representa nesse caso quantidade de massa. Portanto, considerando, sem nenhuma perda de generalidade, $T_1 > T_N$, em (a) temos a representação da direção do fluxo de calor no sentido crescente das massas e em (b) a direção do fluxo de calor no sentido decrescente. Em ambos, é definido, respectivamente, uma condutividade \mathcal{K} e \mathcal{K}' . Teremos retificação quando $\mathcal{K} \neq \mathcal{K}'$ (ou de maneira análoga quando $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$).

4.2 Condutividades térmicas

Nesta seção, a partir de (4.9) e (4.10), vamos encontrar as expressões das condutividades térmicas com o intuito de apresentar e discutir algumas propriedades sobre o fenômeno de retificação térmica.

Observemos que, definidas as temperaturas das extremidades da cadeia T_1 e T_N , o conjunto de equações (4.8), obtidas através da condição (4.7), é o suficiente para determinar as temperaturas dos sítios internos T_2, T_3, \dots, T_{N-1} . De modo a simplificar as manipulações e cálculos envolvidos, lembrando que a dependência não linear da temperatura na condutividade leva a um conjunto de equações de resolução analítica nada trivial (ver o conjunto (4.8)), vamos considerar inicialmente o caso em que o sistema é submetido a pequenos gradientes de temperaturas. Especificamente,

consideramos $T_1 = T + a_1\epsilon$, $T_N = T + a_N\epsilon$, com ϵ suficientemente pequeno. Logo, $T_k = T + a_k\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2)$ para todo $k \in \{2, \dots, N-1\}$, com a_k a ser determinado. Iremos considerar termos apenas até $\mathcal{O}(\epsilon)$. Portanto, utilizamos $T_k^\alpha = T^\alpha + \alpha T^{\alpha-1} a_k \epsilon$ para todo k definido no conjunto acima. Para determinar os coeficientes a_k vamos analisar cada tipo de fluxo de calor definido em (4.1) e (4.2) separadamente.

4.2.1 Fluxo de calor do primeiro tipo

Primeiro consideremos o fluxo de calor do primeiro tipo (4.1), i.e., o caso em que temos a condutividade local definida por

$$\mathcal{K}_{j,j+1} = \frac{1}{\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^\alpha + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^\alpha} .$$

Para um pequeno gradiente de temperatura, partindo de (4.8), podemos obter

$$\begin{aligned} (\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1}) \frac{(a_1 - a_2)}{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})} &= (a_1 - a_2) , \\ \dots &= \dots \\ (\mathcal{C}_{N-1,N} + \mathcal{C}_{N,N-1}) \frac{(a_1 - a_2)}{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})} &= (a_{N-1} - a_N) . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Somando as equações acima, segue que

$$\frac{(a_1 - a_2)}{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})} \mathcal{D}_{N-1} = a_1 - a_N \quad \Rightarrow \quad a_1 - a_2 = (\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1}) \frac{(a_1 - a_N)}{\mathcal{D}_{N-1}} ,$$

onde

$$\mathcal{D}_j = \sum_{k=1}^j (\mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k}) .$$

A definição acima segue para $j \geq 1$. Por conveniência, nós ainda definimos $\mathcal{D}_0 = 0$.

Com manipulações similares, ainda utilizando (4.8) mas escrevendo \mathcal{F} para $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$ fixado, e somando em relação a todos os outros possíveis sítios, obtemos

$$a_j = a_1 + \frac{\mathcal{D}_{j-1}}{\mathcal{D}_{N-1}} (a_N - a_1) . \quad (4.12)$$

Repetindo o mesmo procedimento para a cadeia com os banhos das extremidades invertidos, i.e., para $T'_1 = T + a'_1\epsilon$ e $T'_N = T + a'_N\epsilon$, onde $a'_1 = a_N$ e $a'_N = a_1$, obtemos, para $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$ fixado,

$$a'_j = a_N - \frac{\mathcal{D}_{j-1}}{\mathcal{D}_{N-1}} (a_N - a_1) . \quad (4.13)$$

Agora, a partir das equações (4.9), (4.10), (4.12) e (4.13), escrevemos a diferença entre as condutividades totais, até $\mathcal{O}(\varepsilon)$, como

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} &= \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \left[(\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^\alpha + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^\alpha) - (\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^{\prime\alpha} + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^{\prime\alpha}) \right] \\
&= \frac{\alpha \varepsilon T^{\alpha+1}}{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} [\mathcal{C}_{j,j+1} (a_j - a'_j) + \mathcal{C}_{j+1,j} (a_{j+1} - a'_{j+1})] \\
&= \frac{\alpha \varepsilon T^{\alpha+1} (a_1 - a_N)}{(N-1) \mathcal{D}_{N-1}} [\mathcal{D}_{N-1}^2 - 2\mathcal{G}_{N-1}], \tag{4.14}
\end{aligned}$$

onde

$$\mathcal{G}_{N-1} = \sum_{j=1}^{N-1} (\mathcal{C}_{j,j+1} \mathcal{D}_{j-1} + \mathcal{C}_{j+1,j} \mathcal{D}_j).$$

Simplifiquemos um pouco o último termo de (4.14). Mostremos, indutivamente, que

$$\mathcal{D}_{N-1}^2 - 2\mathcal{G}_{N-1} = \sum_{j=1}^{N-1} (\mathcal{C}_{j,j+1}^2 - \mathcal{C}_{j+1,j}^2). \tag{4.15}$$

Diretamente, para $N = 3$ temos

$$\mathcal{D}_2^2 - 2\mathcal{G}_2 = (\mathcal{C}_{1,2}^2 - \mathcal{C}_{2,1}^2) + (\mathcal{C}_{2,3}^2 - \mathcal{C}_{3,2}^2).$$

Então, supondo que (4.15) é satisfeita para uma cadeia de $(k-1)$ sítios, provemos que o mesmo segue para uma cadeia de tamanho k . Com efeito, usando as definições acima temos

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_k &= \mathcal{D}_{k-1} + (\mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k}), \\
\mathcal{G}_k &= \mathcal{G}_{k-1} + (\mathcal{C}_{k,k+1} \mathcal{D}_{k-1} + \mathcal{C}_{k+1,k} \mathcal{D}_k).
\end{aligned}$$

Segue então que

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_k^2 &= (\mathcal{D}_{k-1} + \mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k})^2 \\
&= \mathcal{D}_{k-1}^2 + 2\mathcal{D}_{k-1}(\mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k}) + (\mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k})^2
\end{aligned}$$

Finalmente, via um cálculo direto podemos escrever

$$\mathcal{D}_k^2 - 2\mathcal{G}_k = (\mathcal{C}_{1,2}^2 - \mathcal{C}_{2,1}^2) + \dots + (\mathcal{C}_{k,k+1}^2 - \mathcal{C}_{k+1,k}^2).$$

Por fim, substituindo este resultado em (4.14) obtemos a asserção desejada.

Em resumo, a partir de (4.14) e (4.15), escrevemos a diferença entre as condutividades térmicas totais como

$$\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} = \frac{\alpha \varepsilon T^{\alpha+1} (a_1 - a_N)}{(N-1) \mathcal{D}_{N-1}} \sum_{j=1}^{N-1} (\mathcal{C}_{j,j+1}^2 - \mathcal{C}_{j+1,j}^2). \quad (4.16)$$

A equação acima mostra, ainda que em primeira ordem em ε , a existência de retificação térmica em certos modelos, por exemplo, para sistemas anarmônicos assimétricos, já que, como já falamos, os mesmos apresentam um fluxo de calor local similar ao de primeiro tipo aqui apresentado. Um bom exemplo de modelos que se encaixam nas hipóteses que assumimos é o de uma cadeia assimétrica de osciladores anarmônicos com um potencial *on-site* quártico, modelo utilizado recorrentemente na literatura para o estudo do fluxo de calor em sólidos. A versão homogênea com massas unitárias para esse modelo nos permite encontrar o coeficiente da condutividade térmica $\mathcal{C} = \lambda^2 / \omega^9 \mu^3$, onde λ e μ são os coeficientes do potencial *on-site* quártico e quadrático respectivamente; ω é o coeficiente da interação entre as partículas. Para o análogo assimétrico, a condutividade local deve torna-se uma função de diferentes parâmetros locais: λ_j , μ_j , etc. Em particular, nós devemos ter $\mathcal{C}_{j,j+1}$ e $\mathcal{C}_{j+1,j}$ dados como funções de tais coeficientes associados aos sítios j e $j+1$.

Portanto, para um sistema do tipo *graded*, onde esperamos ter diferentes valores para esses \mathcal{C} 's, a retificação térmica é garantida. Mas reparemos que aqui existe uma questão complicada: até $\mathcal{O}(\varepsilon)$, de acordo com nosso formalismo, o sentido de propagação do maior fluxo (direto ou inverso) é determinado, por exemplo, pela diferença entre os coeficientes $\mathcal{C}_{j,j+1}$ e $\mathcal{C}_{j+1,j}$, ou seja, pelas funções que envolvem os mesmos sítios j e $j+1$. Assim, para um sistema do tipo *graded* com uma complicada interação entre as partículas que constituem o sistema, podemos ter algum comportamento monótono em toda a cadeia dado por $\mathcal{C}_{j,j+1} < \mathcal{C}_{k,k+1}$ para todo $j < k$, (e também $\mathcal{C}_{j+1,j} < \mathcal{C}_{k+1,k}$), mas com $\mathcal{C}_{j,j+1} > \mathcal{C}_{j+1,j}$, ou o oposto, i.e. $\mathcal{C}_{j+1,j} > \mathcal{C}_{j,j+1}$. Chamamos a atenção, novamente, que é a diferença desses últimos termos que determinam o sentido de propagação do maior fluxo de calor. Resultados relacionados às cadeias de nanotubos do tipo *graded* são um bom exemplo de que essa mistura de coeficientes pode resultar em uma mudança no sentido da maior corrente do sistema de interesse. Por exemplo, os autores na referência [20], doparam externamente um nanotubo (aumentando a massa de cada parte) de maneira não

homogênea, obtendo um maior fluxo do sistema no sentido de decrescimento das massas (da maior massa para a menor). Entretanto, utilizando também uma cadeia de nanotubos, mas com uma estrutura interna do tipo *graded*, os autores da referência [57] encontraram um sentido oposto em relação àquele encontrado anteriormente no primeiro trabalho citado, i.e., o sentido observado do maior fluxo era dado da menor massa para a maior.

Nosso formalismo, portanto, é completamente compatível com semelhante cenário: i.e., em um sistema do tipo *graded*, devido à mudança de interações locais, podemos inverter o sentido da maior corrente de calor, pelo menos em um regime de pequenos gradientes de temperatura.

4.2.2 Fluxo de calor do segundo tipo

Vamos agora fazer a mesma análise realizada na seção anterior, mas utilizando a expressão para o fluxo de calor do segundo tipo. Especificamente, a partir de (4.2), consideramos uma condutividade térmica local dada por

$$\mathcal{K}_{j,j+1} = \mathcal{C}_{j,j+1}T_j^\beta + \mathcal{C}_{j+1,j}T_{j+1}^\beta .$$

Novamente, vamos trabalhar em um regime de pequenos gradientes de temperatura, i.e., supomos $T_1 = T + a_1\varepsilon$, $T_N = T + a_N\varepsilon$, com a_1 e a_N dados, e para os demais sítios, $T_k = T + a_k\varepsilon$, com a_k a ser determinado. A partir de (4.8) podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})(a_1 - a_2)}{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})} &= (a_1 - a_2) , \\ \dots &= \dots \\ \frac{(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})(a_1 - a_2)}{(\mathcal{C}_{N-1,N} + \mathcal{C}_{N,N-1})} &= (a_{N-1} - a_N) . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Depois de somar as equações acima, segue que

$$(\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1})(a_1 - a_2)\mathcal{X}_{N-1} = a_1 - a_N \Rightarrow a_1 - a_2 = \frac{\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,1}}{\mathcal{X}_{N-1}}(a_1 - a_N),$$

onde definimos

$$\mathcal{X}_j = \sum_{k=1}^j \frac{1}{\mathcal{C}_{k,k+1} + \mathcal{C}_{k+1,k}} ,$$

para todo $j \geq 1$. Por conveniência, ainda definimos $\mathcal{X}_0 = 0$. Assim, via algumas manipulações similares às efetuadas e indicadas anteriormente, obtemos

$$a_j = a_1 + \frac{\mathcal{X}_{j-1}}{\mathcal{X}_{N-1}}(a_N - a_1) , \quad (4.18)$$

para todo $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$.

Invertendo, agora, os banhos das extremidades, i.e., fazendo $T'_1 = T + a'_1 \varepsilon$ e $T'_N = T + a'_N \varepsilon$, onde $a'_1 = a_N$ e $a'_N = a_1$, obtemos, para $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$,

$$a'_j = a_N - \frac{\mathcal{X}_{j-1}}{\mathcal{X}_{N-1}}(a_N - a_1). \quad (4.19)$$

A partir das equações (4.9) e (4.10), a diferença entre as condutividades totais do sistema é dado por

$$\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{1}{\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^\beta + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^\beta} - \frac{1}{\mathcal{C}_{j,j+1} T_j^{\prime\beta} + \mathcal{C}_{j+1,j} T_{j+1}^{\prime\beta}} \right]. \quad (4.20)$$

Observe que, para qualquer j fixado, podemos escrever os termos acima, até $\mathcal{O}(\varepsilon)$, como

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{C}_j T_j^\beta + \mathcal{C}_{j+1} T_{j+1}^\beta} - \frac{1}{\mathcal{C}_j T_j^{\prime\beta} + \mathcal{C}_{j+1} T_{j+1}^{\prime\beta}} &= \frac{\beta \varepsilon}{T^{\beta+1}} \frac{[\mathcal{C}_j (a'_j - a_j) + \mathcal{C}_{j+1} (a'_{j+1} - a_{j+1})]}{(\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1})^2} \\ &= \frac{\beta \varepsilon (a_N - a_1)}{T^{\beta+1}} \left[\frac{1}{\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1}} - \frac{2(\mathcal{C}_j \mathcal{X}_{j-1} + \mathcal{C}_{j+1} \mathcal{X}_j)}{\mathcal{X}_{N-1} (\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1})^2} \right], \end{aligned}$$

onde usamos apenas os perfis definidos em (4.18) e (4.19). Portanto, somando para todos os j 's, obtemos

$$\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} = \frac{\beta \varepsilon (a_N - a_1)}{(N-1) T^{\beta+1} \mathcal{X}_{N-1}} [\mathcal{X}_{N-1}^2 - 2\mathcal{Z}_{N-1}],$$

onde

$$\mathcal{Z}_{N-1} = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\mathcal{C}_j \mathcal{X}_{j-1} + \mathcal{C}_{j+1} \mathcal{X}_j}{(\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1})^2}. \quad (4.21)$$

Agora mostraremos indutivamente que podemos escrever o último termo da diferença como

$$\mathcal{X}_{N-1}^2 - 2\mathcal{Z}_{N-1} = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(\mathcal{C}_j - \mathcal{C}_{j+1})}{(\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1})^3}. \quad (4.22)$$

Considerando $N = 3$ temos

$$\mathcal{X}_2^2 - 2\mathcal{Z}_2 = \frac{(\mathcal{C}_1 - \mathcal{C}_2)}{(\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2)^3} + \frac{(\mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_3)}{(\mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3)^3}.$$

Então supondo que (4.22) é satisfeita para $k-1$ segmentos, provemos que a afirmativa segue para k segmentos. Com efeito, usando as definições

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_k &= \mathcal{X}_{k-1} + \frac{1}{\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1}}, \\ \mathcal{Z}_k &= \mathcal{Z}_{k-1} + \frac{\mathcal{C}_k \mathcal{X}_{k-1} + \mathcal{C}_{k+1} \mathcal{X}_k}{(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})^2}, \end{aligned}$$

temos

$$\begin{aligned}
\mathcal{X}_k^2 &= \left(\mathcal{X}_{k-1} + \frac{1}{\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1}} \right)^2 \\
&= \mathcal{X}_{k-1}^2 + \frac{2\mathcal{X}_{k-1}}{\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1}} + \frac{1}{(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})^2} \\
&= \mathcal{X}_{k-1}^2 + \frac{2\mathcal{X}_{k-1}(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})}{(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})^2} + \frac{1}{(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})^2}.
\end{aligned}$$

Finalmente, um cálculo direto mostra que

$$\mathcal{X}_k^2 - 2\mathcal{Z}_k = \frac{(\mathcal{C}_1 - \mathcal{C}_2)}{(\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2)^3} + \dots + \frac{(\mathcal{C}_k - \mathcal{C}_{k+1})}{(\mathcal{C}_k + \mathcal{C}_{k+1})^3},$$

terminando nossa prova indutiva.

Logo, a expressão para a diferença entre as condutividades para o caso particular de sistemas identificados com fluxos do segundo tipo é dada, pelo menos até primeira ordem em ε , por

$$\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} = \frac{\beta\varepsilon(a_N - a_1)}{(N-1)T^{\beta+1}\mathcal{X}_{N-1}} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(\mathcal{C}_{j,j+1} - \mathcal{C}_{j+1,j})}{(\mathcal{C}_{j,j+1} + \mathcal{C}_{j+1,j})^3}. \quad (4.23)$$

Um dos exemplos concretos de modelos, que apresentam uma corrente de calor com o comportamento enunciado acima, é a cadeia de osciladores harmônicos quânticos com reservatórios auto-consistentes [66] que iremos trabalhar com um pouco mais de detalhes no próximo capítulo. Outro exemplo é o sistema de barras e bolas apresentadas na referência [74]. As versões de sistemas do tipo *graded* de ambos os modelos apresentam retificação térmica [55, 75, 76]. Para o modelo de barras e bolas, a condutividade térmica local cresce ou decai se colocamos as massas das bolas menores ou maiores que a massa das barras. Como consequência, de acordo com nosso formalismo, a direção do maior fluxo de calor inverte quando invertemos a relação entre as massas das barras e bolas. Este comportamento é confirmado numericamente nas simulações desenvolvidas em [55].

4.3 Casos com grande diferença de temperatura

Na seção anterior apresentamos alguns resultados que foram restritos a sistemas submetidos a um regime de pequenos gradientes de temperatura. Essa hipótese, obviamente, limita nosso sistema a uma pequena retificação. Portanto a questão imediata que surge

é: será que podemos aumentar o fator de retificação do sistema quando aumentamos o gradiente de temperatura ao qual o mesmo é submetido? A resposta para essa pergunta envolve uma enorme dificuldade técnica, como falamos anteriormente. Para tentar contornar esta dificuldade, elaboramos a seguinte estratégia: selecionamos um modelo homogêneo onde a condutividade térmica local ainda é uma função não linear em relação à temperatura, mas no qual podemos encontrar o perfil de temperatura após definidas as temperaturas dos banhos das extremidades; então associamos uma pequena não homogeneidade ao sistema e estudamos a dependência do modelo com a temperatura via uma pequena perturbação da versão homogênea. Esta análise vai nos permitir o estudo de sistemas nos quais a diferença de temperatura não tem uma limitação *a priori*.

Depois de algum trabalho, escolhemos para o fluxo do primeiro tipo um $\alpha = 1/2$ para analisarmos. O modelo concreto que apresenta esta dependência na corrente de calor, por exemplo, é o de cadeias anarmônicas com reservatórios auto-consistentes e com potencial *on-site* quártico [49]. Nesse caso específico, o perfil de temperatura para o sistema homogêneo é uma função linear de $T^{1/2}$, e então, ainda não linear em relação à temperatura T . Precisamente, se $\mathcal{C}_{j,j+1} = \mathcal{C}$ para todo $j \in \{1, \dots, N-1\}$, de (4.7) obtemos

$$T_j^{1/2} = (1 - \lambda_j)T_1^{1/2} + \lambda_j T_N^{1/2}, \quad (4.24)$$

onde T_1 e T_N são as temperaturas das extremidades, e $\lambda_j = (j-1)/(N-1)$.

Para retornarmos ao sistema não homogêneo, consideramos uma pequena perturbação da cadeia homogênea: escrevemos $\mathcal{C}_{i,j} = \mathcal{C} + b_{i,j}\varepsilon$, onde $b_{i,j}$ é limitado e ε é suficientemente pequeno. Seja \tilde{T}_j a denotação da temperatura local na cadeia homogênea. Então, o fluxo de calor local do sistema é dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{\tilde{T}_j - \tilde{T}_{j+1}}{\mathcal{C}_{j,j+1}\tilde{T}_j^{1/2} + \mathcal{C}_{j+1,j}\tilde{T}_{j+1}^{1/2}}. \quad (4.25)$$

Consideramos agora que o novo perfil de temperatura é uma pequena perturbação do perfil encontrado para sua versão homogênea, ou seja, supomos que $\tilde{T}_j^{1/2} = T_j^{1/2} + t_j\varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$. Substituindo na última equação (4.25), podemos reescrevê-la até $\mathcal{O}(\varepsilon)$ como

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{T_j^{1/2} - T_{j+1}^{1/2}}{\mathcal{C}} + \left[\frac{1}{\mathcal{C}}(t_j - t_{j+1}) - \frac{1}{\mathcal{C}^2} \frac{(T_j^{1/2} - T_{j+1}^{1/2})(b_{j,j+1}T_j^{1/2} + b_{j+1,j}T_{j+1}^{1/2})}{T_j^{1/2} + T_{j+1}^{1/2}} \right] \varepsilon.$$

Notemos que a condição de estado estacionário (4.7) aplicada ao primeiro termo depois da igualdade acima (parte da corrente relativa ao sistema homogêneo) fornece

$$T_1^{1/2} - T_2^{1/2} = T_2^{1/2} - T_3^{1/2} = \dots = T_{N-1}^{1/2} - T_N^{1/2} ,$$

e recuperamos (4.24), i.e.,

$$T_j^{1/2} = T_1^{1/2} + \frac{j-1}{N-1}(T_N^{1/2} - T_1^{1/2}) ,$$

para todo $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$.

Com o intuito de obter uma expressão para o fluxo calor de modo que consigamos identificar de maneira adequada, por exemplo, a condutividade térmica total do sistema, a ideia é partir de determinadas condições de contorno. Em particular assumindo $\tilde{T}_1 = T_1$ e $\tilde{T}_N = T_N$, deveríamos obter todos os t 's via (4.7), determinando, assim, o perfil de temperatura do sistema. De modo direto percebamos que definidas as temperaturas dos banhos das extremidades temos diretamente $t_1 = t_N = 0$. Esse fato facilita o desenvolvimentos dos cálculos, uma vez que devido às igualdades (4.7), podemos escrever o fluxo total do sistema como

$$\mathcal{F} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} .$$

Utilizando a equação acima podemos então escrever o fluxo total do sistema até $\mathcal{O}(\varepsilon)$ (mesmo sem determinar os parâmetros t 's para os sítios internos) como

$$\mathcal{F} = \left[\frac{1}{\mathcal{C}(T_1^{1/2} + T_N^{1/2})} - \frac{\varepsilon}{\mathcal{C}^2(T_1^{1/2} + T_N^{1/2})(N-1)} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(b_{j,j+1}T_j^{1/2} + b_{j+1,j}T_{j+1}^{1/2})}{(T_j^{1/2} + T_{j+1}^{1/2})} \right] \frac{T_1 - T_N}{N-1} .$$

Ou seja, o fato de que os t 's das extremidades se anulam aliado à condição associada ao estado estacionário do sistema faz com que a determinação exata do perfil de temperatura, até primeira ordem em ε , seja desnecessária. Isso porque já podemos identificar a condutividade térmica total do sistema (até $\mathcal{O}(\varepsilon)$) como

$$\mathcal{K} = \frac{1}{\mathcal{C}(T_1^{1/2} + T_N^{1/2})} - \frac{\varepsilon}{\mathcal{C}^2(T_1^{1/2} + T_N^{1/2})(N-1)} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(b_{j,j+1}T_j^{1/2} + b_{j+1,j}T_{j+1}^{1/2})}{(T_j^{1/2} + T_{j+1}^{1/2})} . \quad (4.26)$$

Por um procedimento similar, obtemos a condutividade térmica \mathcal{K}' do sistema com os banhos térmicos invertidos. A expressão de \mathcal{K}' é a mesma que (4.26) a menos de uma troca de T_j por T'_j , onde T'_j é definido por

$$T'_j{}^{1/2} = T_N^{1/2} + \frac{j-1}{N-1}(T_1^{1/2} - T_N^{1/2}) , \quad (4.27)$$

para todo $j \in \{2, \dots, N-1\}$, com $T'_1 = T_N$ e $T'_N = T_1$.

Então, a partir da equação (4.26) e versão similar para \mathcal{K}' , podemos escrever a diferença, até $\mathcal{O}(\varepsilon)$, entre as condutividades como

$$\mathcal{K} - \mathcal{K}' = \frac{\varepsilon}{\mathcal{C}^2(N-1)(T_1^{1/2} + T_N^{1/2})} \sum_{j=1}^{N-1} \left[\frac{(b_{j+1,j} - b_{j,j+1})}{D_{j,j+1}} \right] \frac{T_1 - T_N}{N-1}, \quad (4.28)$$

com $T_j^{1/2}$ e $T'_j^{1/2}$ como definidas em (4.24) e (4.27). Além disso, definimos

$$D_{j,j+1} = (T_j^{1/2} + T_{j+1}^{1/2})(T'_j^{1/2} + T'_{j+1}^{1/2}).$$

Para medir a eficiência de retificação do sistema, introduzimos o que chamamos de fator de retificação. O definimos por

$$f_r = \frac{|\mathcal{K} - \mathcal{K}'|}{\min\{\mathcal{K}, \mathcal{K}'\}}, \quad (4.29)$$

onde a notação “ $\min\{\cdot, \cdot\}$ ” acima significa que escolhemos o menor valor entre \mathcal{K} e \mathcal{K}' para efetuar a divisão. Com essa definição para f_r deixamos evidente a diferença da magnitude entre os dois fluxos, o direto e o invertido: por exemplo, se o maior fluxo é dez vezes maior do que o outro, então $f_r = 9$; se ele for vinte vezes, então $f_r = 19$; assim por diante. Vejamos que com uma definição diferente, onde consideramos uma maior condutividade no denominador, o fator de retificação sempre seria limitado por um e a diferença entre os dois fluxos não seria de maneira alguma evidente.

Reparemos que nosso estudo até aqui está concentrado apenas a sistema com uma pequena não homogeneidade. Além disso note que não existe nenhuma diferença entre as expressões das condutividades \mathcal{K} e \mathcal{K}' , a não ser a partir do termo de ordem ε na perturbação. Portanto, é essa a menor ordem do numerador de (4.29). Isso implica que o denominador de f_r deve ter ordem zero em ε para obtermos a menor ordem em ε do fator de retificação. Como nessa ordem as condutividades totais não apresentam nenhuma diferença, nosso fator de retificação tem 1 como uma cota superior. De qualquer maneira, é válido avaliar se é possível aumentar o fator de retificação à medida em que aumentamos a diferença das temperaturas das extremidades (lembrando que trabalhamos com uma pequena não homogeneidade no sistema a fim de contornar dificuldades técnicas relativas à solução do problema). Logo, utilizando as expressões das condutividades podemos escrever

$$f_r = \frac{1}{\mathcal{C}(N-1)} \left| \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(b_{j+1,j} - b_{j,j+1})}{D_{j,j+1}} \right| \left| \frac{T_1 - T_N}{N-1} \right| \varepsilon. \quad (4.30)$$

Avaliemos então o comportamento de f_r em relação ao gradiente de temperatura para um sistema do tipo *graded*. Para isso consideremos uma cadeia com $b_{j+1,j+2} \geq b_{j+1,j} \geq b_{j,j+1}$ para todo j . Suponhamos ainda $T_N > T_1$. Logo, para todo $j \in \{1, \dots, N-1\}$,

$$D_{j,j+1} = 4T_1^{1/2}T_N^{1/2} + (4j-2)\frac{(T_N^{1/2}-T_1^{1/2})^2}{N-1} - [4j(j-1)+1]\frac{(T_N^{1/2}-T_1^{1/2})^2}{(N-1)^2}.$$

De maneira a obter uma cota superior e inferior para o fator de retificação, necessitamos estudar $D_{j,j+1}$ em detalhes. Observemos que, devido à dependência em j , temos $D_{j,j+1} = D_{N-j,N-j+1}$; ou seja, $D_{j,j+1}$ é uma função quadrática de j com uma simetria em relação ao centro do conjunto $\{1, \dots, N-1\}$. Além disso, seu valor máximo é obtido quando $j = N/2$, se N for par; ou quando $j = (N+1)/2$ se N for ímpar. Já o valor mínimo acontece em $j = 1$ ou $j = N-1$. Por simplicidade, tomemos N par para as considerações restantes (para o caso ímpar a análise é similar). Nesse caso particular, temos

$$D_{1,2} \leq D_{j,j+1} \leq D_{N/2,(N/2)+1}. \quad (4.31)$$

Para finalizar, definimos mais um conjunto e algumas constantes. Primeiro, definimos o conjunto $\mathcal{I}_N \equiv \{j \in \{1, \dots, N-1\} : (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}) \neq 0\}$, i.e., o conjunto dos j tais que $(b_{j+1,j} - b_{j,j+1}) \neq 0$. Definimos também

$$\delta = \min_{j \in \mathcal{I}_N} (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}) \quad \text{e} \quad \tilde{\delta} = \max_{j \in \mathcal{I}_N} (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}).$$

Portanto, utilizando (4.31) e as definições e conjuntos construídos até aqui, podemos escrever (até $\mathcal{O}(\varepsilon)$) as seguintes desigualdades

$$\frac{\tilde{\delta}}{\mathcal{C}(N-1)} \frac{T_N - T_1}{D_{1,2}} > f_r > \frac{\delta}{\mathcal{C}(N-1)} \frac{T_N - T_1}{D_{N/2,(N/2)+1}}. \quad (4.32)$$

Agora, para deixarmos claro o crescimento de f_r com o aumento da diferença das temperaturas dos banhos das extremidades, mostremos que tanto a cota superior quanto a cota inferior, apresentadas em (4.32), são funções crescentes dessa diferença. Para isso, escrevemos $T_N^{1/2} = \eta T_1^{1/2}$ (onde $\eta > 1$) e mostremos que ambas as cotas são funções crescente de η . Com efeito, definindo

$$F(T_1, T_N) = \frac{T_N - T_1}{D_{1,2}}, \quad \text{e} \quad G(T_1, T_N) = \frac{T_N - T_1}{D_{N/2, N/2+1}},$$

temos

$$F(\eta) = \frac{\eta^2 - 1}{4\eta + \frac{2N-3}{(N-1)^2}(\eta-1)^2}, \quad \text{e} \quad G(\eta) = \frac{\eta^2 - 1}{4\eta + (\eta-1)^2}, \quad \eta > 1.$$

Como as derivadas $F'(\eta)$ e $G'(\eta)$ em η são positivas para $\eta > 1$, nossa asserção é demonstrada, ou seja, o fator de retificação cresce quando aumentamos a diferença entre as temperaturas.

Para finalizar esta seção, vamos estudar o comportamento da retificação térmica, para um fluxo de calor do segundo tipo (4.2), à medida em que aumentamos a diferença entre as temperaturas dos banhos das extremidades. Repetiremos a mesma estratégia adotada anteriormente.

Novamente, depois de algum trabalho, observamos que é possível determinar o perfil de temperatura para o modelo homogêneo quando $\beta = 1$. Lembramos que esse é o caso concreto do modelo dado por uma cadeia de osciladores quânticos, sem um potencial local e com um fraco acoplamento com os reservatórios internos, nos quais aplicamos a condição de auto-consistência [66]. Segue então, para esse caso particular homogêneo, que o perfil é dado por

$$T_j^2 = T_1^2 + \frac{j-1}{N-1}(T_N^2 - T_1^2). \quad (4.33)$$

Logo, repetindo uma pequena perturbação em relação ao sistema homogêneo, escrevemos

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = (\mathcal{C}_{j,j+1} \tilde{T}_j + \mathcal{C}_{j+1,j} \tilde{T}_{j+1})(\tilde{T}_j - \tilde{T}_{j+1}), \quad (4.34)$$

onde $\mathcal{C}_{i,j} = \mathcal{C} + b_{i,j}\varepsilon$ e $\tilde{T}_j^2 = T_j^2 + t_j\varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$. Novamente, assumimos $b_{i,j}$ limitado e ε suficientemente pequeno. Considerando uma expansão até ordem ε , escrevemos a corrente de calor como

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \mathcal{C}(T_j^2 - T_{j+1}^2) + [\mathcal{C}(t_j - t_{j+1}) + (b_{j,j+1}T_j + b_{j+1,j}T_{j+1})(T_j - T_{j+1})]\varepsilon.$$

Lembremos que $t_1 = t_N = 0$. Depois de algumas manipulações algébricas análogas às aquelas feitas para o caso anterior, obtemos, até $\mathcal{O}(\varepsilon)$,

$$\mathcal{F} = \left\{ \mathcal{C}(T_1 + T_N) + \left[\frac{1}{T_1 - T_N} \sum_{j=1}^{N-1} (b_{j,j+1} - b_{j+1,j})(T_j^2 - T_j T_{j+1}) + \frac{(T_1 + T_N)}{(N-1)} \sum_{j=1}^{N-1} b_{j+1,j} \right] \varepsilon \right\} \frac{T_1 - T_N}{N-1}. \quad (4.35)$$

Ou seja, definimos agora a condutividade térmica por

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = \mathcal{C}(T_1 + T_N) + \left[\frac{1}{T_1 - T_N} \sum_{j=1}^{N-1} (b_{j,j+1} - b_{j+1,j})(T_j^2 - T_j T_{j+1}) \right. \\ \left. + \frac{(T_1 + T_N)}{(N-1)} \sum_{j=1}^{N-1} b_{j+1,j} \right] \varepsilon . \end{aligned} \quad (4.36)$$

Para o sistema com os banhos térmicos invertidos, obtemos expressões similares trocando T_j por T'_j , onde

$$T_j'^2 = T_N^2 - \frac{j-1}{N-1} (T_N^2 - T_1^2) . \quad (4.37)$$

E então,

$$\mathcal{K} - \mathcal{K}' = \frac{1}{T_1 - T_N} \sum_{j=1}^{N-1} (b_{j,j+1} - b_{j+1,j})(T_1^2 + T_N^2 - D_j) \varepsilon , \quad (4.38)$$

onde definimos $D_j = T_j T_{j+1} + T'_j T'_{j+1}$ e utilizamos $T_j^2 + T_j'^2 = T_1^2 + T_N^2$. Assim, escrevemos o fator de retificação como

$$f_r = \left| \frac{1}{\mathcal{C}(T_1^2 - T_N^2)} \sum_{j=1}^{N-1} (b_{j,j+1} - b_{j+1,j})(T_1^2 + T_N^2 - D_j) \right| \varepsilon . \quad (4.39)$$

Lembramos que, dentro de nossas aproximações (i.e., uma não homogeneidade muito pequena), o fator de retificação é limitado por 1.

Com o intuito de investigar comportamento de (4.39) com a diferença da temperatura das extremidades da cadeia, observemos que existe uma simetria intrínseca ao sistema homogêneo em relação ao seu perfil de temperatura: $T_j = T'_{N-j+1}$ para todo $j \in \{1, \dots, N\}$. Isso implica que $D_j = D_{N-j+1}$. Estudemos, agora, o sinal de $T_1^2 + T_N^2 - D_j$. Depois de uma análise cuidadosa, segue que $D_{j-1} > D_j$ para todo $j \in \{1, \dots, N'/2\}$, onde $N' = N$ se N for par, ou $N' = N + 1$ para N ímpar. E mais, devido à última asserção, é fácil ver que $T_1^2 + T_N^2 - D_{N'/2} > \dots > T_1^2 + T_N^2 - D_1$. Logo, se provarmos que $T_1^2 + T_N^2 - D_1 > 0$, podemos garantir que $T_1^2 + T_N^2 - D_j > 0$ para todo j . Com efeito, temos

$$T_1^2 + T_N^2 - D_1 = T_1^2 + T_N^2 - (T_1 T_2 + T_N T_{N-1}) > T_1^2 + T_N^2 - \left(\frac{T_1^2 + T_2^2}{2} + \frac{T_N^2 + T_{N-1}^2}{2} \right) = 0 .$$

Agora, introduzimos as mesmas estruturas já analisadas no caso anterior. Novamente, consideramos uma cadeia do tipo *graded* com $b_{j+1,j+2} \geq b_{j+1,j} \geq b_{j,j+1}$ para todo j

definido no conjunto. Definimos também

$$\delta = \min_{j \in \mathcal{I}_N} (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}) \quad \text{e} \quad \tilde{\delta} = \max_{j \in \mathcal{I}_N} (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}),$$

onde $\mathcal{I}_N \equiv \{j \in \{1, \dots, N-1\} : (b_{j+1,j} - b_{j,j+1}) \neq 0\}$. Finalmente, para facilitar a análise, escolhamos o caso particular onde $T_1 < T_N$ e N ímpar. Então, obtemos, até $\mathcal{O}(\varepsilon)$,

$$\frac{\tilde{\delta}(N-1) T_1^2 + T_N^2 - D_{(N+1)/2}}{\mathcal{C}} > f_r > \frac{\delta(N-1) T_1^2 + T_N^2 - D_1}{\mathcal{C}}.$$

Agora, escrevemos $T_N^2 = \eta T_1^2$ ($\eta > 1$) e mostremos que tanto a cota superior quanto a cota inferior de f_r são funções crescentes do parâmetro η . Com efeito, as definições

$$F(T_1, T_N) = \frac{T_N^2 + T_1^2 - D_{(N+1)/2}}{T_N^2 - T_1^2}, \quad \text{e} \quad G(T_1, T_N) = \frac{T_N^2 + T_1^2 - D_1}{T_N^2 - T_1^2},$$

nos permitem escrever

$$F(\eta) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{2}{(N-1)^{2j}} \frac{(4j-3)!!}{(2j)!} \left(\frac{\eta-1}{\eta+1}\right)^{2j-1},$$

e

$$G(\eta) = \frac{\eta+1}{\eta-1} - \frac{1}{\eta-1} \sqrt{1 + \frac{\eta-1}{N-1}} - \frac{\eta}{\eta-1} \sqrt{1 - \frac{1}{N-1} \frac{\eta-1}{\eta}}.$$

Também, podemos verificar facilmente que tanto $F'(\eta)$ quanto $G'(\eta)$ são funções positivas para $\eta > 1$, o que prova que a retificação térmica cresce a medida em que aumentamos a diferença das temperaturas dos reservatórios acoplados nas extremidades do sistema. Apresentaremos aqui alguns comentários sobre a convergência da série que define $F(\eta)$ acima. Definindo

$$u_j = \frac{2}{(N-1)^{2j}} \frac{(4j-3)!!}{(2j)!} \left(\frac{\eta-1}{\eta+1}\right)^{2j-1},$$

temos $F = \sum_j u_j$. Pelo teste da razão

$$\left| \frac{u_{j+1}}{u_j} \right| \longrightarrow \frac{2}{(N-1)^2} \left(\frac{\eta-1}{\eta+1}\right)^2,$$

para j suficientemente grande. A razão acima fica menor do que um quando $N > 3$. Como para nosso problema N deve ser suficientemente grande, segue que a série, que define $F(\eta)$, é convergente.

Por fim, chamamos a atenção para dois pontos. O primeiro é a de que este crescimento da retificação térmica com o gradiente de temperatura do sistema acontece em ambos os tipos de fluxo, mas que, em particular, quando temos uma não homogeneidade muito pequena, o fator de retificação decai a medida em que aumentamos o tamanho do sistema. O segundo ponto é que utilizamos um comportamento da condutividade local com a temperatura dada por $1/T^\alpha$ ou T^β . Entretanto, em sistemas mais realistas essa dependência pode ser bem mais complicada e seu comportamento pode mudar significativamente se consideramos uma grande variação de temperatura. Nesse caso, uma análise mais detalhada deve ser necessária.

4.4 Resultados para uma cadeia bem pequena

Uma questão muito importante e de interesse prático está ligada a possibilidade de se obter sistemas com uma grande retificação térmica. Nas seções anteriores, devido a dificuldades técnicas associadas a não linearidade do modelo, analisamos o sistema não homogêneo apenas em dois regimes: primeiro, com uma pequena diferença de temperatura entre os banhos das extremidades e, segundo, com uma pequena não homogeneidade. Em ambos os casos, o fator de retificação é limitado já que no primeiro temos pequenos fluxos de calor resultantes e no segundo uma pequena retificação uma vez que, obviamente, não existe nenhuma retificação no modelo homogêneo. Uma resposta completa para a possível existência de um grande fator de retificação poderia vir da análise de um sistema suficientemente grande, com uma considerável assimetria e diferença de temperatura. Mas estudar o sistema nessas condições não é uma tarefa muito fácil.

A fim de tentar oferecer alguma sugestão para a solução do sistema completo (submetido a nenhuma aproximação) analisamos aqui um sistema extremamente pequeno, com apenas três sítios. Mostraremos que, pelos menos para um caso em particular, é possível obter um fator de retificação suficientemente grande.

Consideremos apenas o fluxo do primeiro tipo dado por (4.1). De (4.7) obtemos uma expressão para a temperatura interna T_2 em termos de T_1 e T_3 . Especificamente,

$$T_2^{\alpha+1} - \frac{\mathcal{C}_{2,1}T_3 + \mathcal{C}_{2,3}T_1}{\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3}}T_2^\alpha + \frac{\mathcal{C}_{1,2}T_1^\alpha + \mathcal{C}_{3,2}T_3^\alpha}{\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3}}T_2 - \frac{\mathcal{C}_{1,2}T_1^\alpha T_3 + \mathcal{C}_{3,2}T_1 T_3^\alpha}{\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3}} = 0. \quad (4.40)$$

Novamente, de (4.7), obtemos

$$\mathcal{F} = \frac{T_1 - T_3}{\mathcal{C}_{1,2}T_1^\alpha + (\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3})T_2^\alpha + \mathcal{C}_{3,2}T_3^\alpha}, \quad (4.41)$$

e

$$\mathcal{K} = \frac{2}{\mathcal{C}_{1,2}T_1^\alpha + (\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3})T_2^\alpha + \mathcal{C}_{3,2}T_3^\alpha}. \quad (4.42)$$

Resolvendo (4.40) para T_2 e substituindo em (4.42) encontramos a solução do problema completo. De maneira similar, obtemos a condutividade térmica para o sistema invertido, e então, encontramos o fator de retificação

$$f_r = \frac{1}{\min\{\mathcal{K}, \mathcal{K}'\}} \times \left| \frac{2[(\mathcal{C}_{3,2} - \mathcal{C}_{1,2})(T_1^\alpha - T_3^\alpha) + (\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3})(T_2'^\alpha - T_2^\alpha)]}{[\mathcal{C}_{1,2}T_1^\alpha + (\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3})T_2^\alpha + \mathcal{C}_{3,2}T_3^\alpha][\mathcal{C}_{1,2}T_3^\alpha + (\mathcal{C}_{2,1} + \mathcal{C}_{2,3})T_2'^\alpha + \mathcal{C}_{3,2}T_1^\alpha]} \right|. \quad (4.43)$$

Para facilitar a análise consideremos $\alpha = 1$. Nesse caso a solução completa para T_2 é facilmente obtida uma vez que (4.40) torna-se uma função de segundo grau.

Com intuito de deixarmos claro a possibilidade de um grande fator de retificação, consideremos o caso em que $\mathcal{C}_{3,2} \gg \mathcal{C}_{2,3}, \mathcal{C}_{2,1}, \mathcal{C}_{1,2}$, ou seja, uma enorme assimetria no sistema. Submetemos ainda o sistema a um grande gradiente de temperatura, i.e., $T_3 \gg T_1$. Nessas condições encontramos a seguinte desigualdade:

$$\frac{\mathcal{C}_{3,2}T_3}{(2\mathcal{C}_{1,2} + \mathcal{C}_{2,3})T_3 + \mathcal{C}_{3,2}T_1} \leq f_r \leq \frac{\mathcal{C}_{3,2}T_3}{\mathcal{C}_{2,3}T_3 + \mathcal{C}_{3,2}T_1},$$

onde definimos f_r por (4.43). Noutras palavras, para alta assimetria e gradiente de temperatura, nossos resultados indicam a possibilidade de obtenção de grandes fatores de retificação.

Apesar de resolvermos o problema completo apenas para uma cadeia de 3 sítios, o resultado acima mostra que o formalismo utilizado por nós possibilita a obtenção de uma grande retificação, pelo menos para sistemas do tipo *graded*. Lembramos que as hipóteses utilizadas para a construção dos fluxos de primeiro e segundo tipo são bem razoáveis e encontradas nos modelos padrões para transporte de calor em sólidos, o que faz com que acreditemos que propriedades descritas durante todo o capítulo devam seguir para materiais reais na natureza (lembrando de materiais do tipo *graded* podem ser encontrados na natureza e também podem ser manufacturados [77]).

Capítulo 5

Retificação térmica na cadeia harmônica com reservatórios auto-consistentes

No capítulo anterior trabalhamos com o fenômeno de retificação térmica. Discutimos, em sua introdução, a importância de um melhor entendimento do ponto de vista microscópico do mesmo e apresentamos algumas condições suficientes para sua existência. Agora vamos discutir um modelo em que sua versão clássica não apresenta retificação térmica [47, 48], diferentemente de sua versão quântica [75, 76]. O modelo em questão é o de uma cadeia de osciladores harmônicos com reservatórios internos submetidos à condição de auto-consistência. Faremos uma simples demonstração da ausência de retificação térmica para a cadeia clássica e, a partir da identificação de alguns ingredientes em relação ao fluxo de calor local, mostraremos a existência da mesma na cadeia quântica.

O conhecimento da ausência do fenômeno de retificação térmica na cadeia de osciladores harmônicos clássicos com reservatórios auto-consistentes, e o conhecimento da existência em sua versão quântica já é conhecida na literatura [47, 48, 75, 76]. Nossa contribuição aqui consiste em mostrar uma prova rigorosa para a ausência na versão clássica e, além disso, deixar claro o mecanismo presente na versão quântica (ausente na versão clássica) responsável pelo surgimento da retificação térmica.

Publicação relacionada ao capítulo: E. Pereira, H. C. F. Lemos e R. R. Ávila, *Phys. Rev. E* **84**, 061135 (2011).

Veremos que a versão quântica desse modelo de osciladores apresenta as características do fluxo do segundo tipo (4.2), apresentado na descrição geral anterior. Lembramos, que esses mesmos ingredientes estão presentes em modelos anarmônicos clássicos [49, 54, 56].

5.1 Ausência de retificação térmica na versão clássica

Nesta seção vamos mostrar, em detalhes, que uma cadeia harmônica com reservatórios auto-consistentes, em sua versão clássica, não pode exibir retificação térmica. Essa ausência de retificação térmica já foi indicada em [47], via um cálculo perturbativo, e em [48], utilizando uma análise direta de simetria e argumentos numéricos. O principal objetivo para a apresentação dessa prova é possibilitar uma comparação com a estrutura de uma cadeia harmônica, em sua versão quântica, no qual o fenômeno de retificação está presente.

As expressões utilizadas neste capítulo para o fluxo de calor da versão clássica dos osciladores harmônico com reservatórios associados a todos os sítios, segue o desenvolvimento do artigo de Casher e Lebowitz [19]. Não iremos entrar em detalhes técnicos em relação ao trabalho desenvolvido por esses autores, uma vez que apenas o conhecimento das expressões para o fluxo de calor e de algumas propriedades dos parâmetros envolvidos nas mesmas são suficientes para a obtenção dos nossos resultados.

Como já vimos no Cap.3, para o caso de N osciladores harmônicos, consideramos um Hamiltoniano dado por (3.5), com uma interação entre partículas da forma (3.6). Especificamente, utilizamos

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{p_j^2}{m_j} + \sum_{l=1}^N q_l J_{lj} q_j \right), \quad (5.1)$$

$$J_{lj} = 2\delta_{lj} - \delta_{l+1,j} - \delta_{l-1,j}, \quad j, l = 1, \dots, N. \quad (5.2)$$

A dinâmica será a padrão dada por, para $j \in \{1, \dots, N\}$,

$$\begin{aligned} dq_j &= \frac{p_j}{m_j} dt, \\ dp_j &= -(Jq)_j dt - \zeta p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde q_j e p_j descrevem a posição e momento das partículas (osciladores); m_j é massa da j -ésima partícula; J é a matriz $N \times N$ relacionada com a interação entre as

partículas; $\{dB_j\}_{j=1}^N$ uma família de ruídos brancos independentes; $\gamma_j = 2\zeta m_j k_B T_j$, onde k_B é a constante de Boltzmann; ζ é a constante dissipativa; T_j a temperatura do j -ésimo reservatório. Lembramos que somente os reservatórios das extremidades, T_1 e T_N , são dados *a priori*. Os demais, os reservatórios internos, têm suas temperaturas T_2, \dots, T_{N-1} determinadas via condição de auto-consistência (2.32) (para detalhes, ver [21] e seção 2.3).

Para analisar o corrente de calor que atravessa o sistema, vamos utilizar a fórmula para o fluxo de calor entre o ℓ -ésimo sítio da cadeia e seu respectivo banho térmico, \mathcal{F}_ℓ , derivado em [19],

$$\mathcal{F}_\ell = \sum_{j=1}^N (T_\ell - T_j) \frac{\zeta^2 m_\ell m_j}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^2 \left| [Z^{-1}(\omega)]_{\ell,j} \right|^2, \quad (5.4)$$

onde $Z(\omega) = J - i\omega ML - \omega^2 M$, M é a matriz diagonal relacionada com as massas das partículas da cadeia e $L = \zeta I_N$ é a matriz diagonal relativa à constante de dissipação do sistema (a constante de acoplamento entre cada sítio e seu respectivo banho). Utilizando a notação da seção 2.3, notemos que $\mathcal{F}_\ell = \langle R_\ell \rangle$.

Por conveniência, definimos a matriz A de tamanho $N \times N$

$$A_{\ell,j} = \frac{\zeta^2 m_\ell m_j}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^2 \left| [Z^{-1}(\omega)]_{\ell,j} \right|^2. \quad (5.5)$$

Repare que, pela equação acima $A_{\ell,j} > 0$. Para uma matriz simétrica J , e pela definição de $Z(\omega)$, segue que $A_{j,\ell} = A_{\ell,j}$. Logo, as equações de fluxo entre cadeia e banho podem ser reescritas como

$$\mathcal{F}_\ell = \sum_{j=1}^N A_{\ell,j} (T_\ell - T_j), \quad (5.6)$$

para $1 \leq \ell \leq N$. Vale observar, também, que se somarmos todas as equações acima, (5.6), obtemos $\mathcal{F}_1 + \dots + \mathcal{F}_N = 0$.

Como já dito, dada a temperatura das extremidades, T_1 e T_N , as demais $(N - 2)$ temperaturas internas são determinadas pela condição de auto-consistência, i.e., supomos que no estado estacionário não temos nenhuma troca de energia média entre os reservatórios internos e seus respectivos banhos: $\mathcal{F}_\ell = 0$ para $\ell = 2, \dots, N - 1$ (ver seção 2.3). Em resumo, com essas condições obtemos $(N - 2)$ equações e $(N - 2)$ variáveis. Escrevendo esse conjunto de equações como um sistema linear temos

$$\mathbb{H}\mathbf{T} = \mathbf{b}, \quad (5.7)$$

onde \mathbb{H} é uma matriz quadrada $(N - 2)$ com entradas definidas por, para $\ell, j \in \{2, \dots, N - 1\}$,

$$\mathbb{H}_{\ell,j} = -A_{\ell,j} + \delta_{\ell,j} \sum_{k=1}^N A_{\ell,k}. \quad (5.8)$$

Explicitamente,

$$\mathbb{H}_{\ell,j} = \begin{cases} \sum_{1 \leq k \leq N; k \neq \ell} A_{\ell,k} & , \text{ se } \ell = j, \\ -A_{\ell,j} & , \text{ se } \ell \neq j. \end{cases}$$

\mathbf{T} e \mathbf{b} são vetores colunas: $\mathbf{T} = [T_2, \dots, T_{N-1}]^T$ e $b_\ell = A_{\ell,1}T_1 + A_{\ell,N}T_N$, para todo $2 \leq \ell \leq N - 1$.

Mostremos, agora, que \mathbb{H} , acima, é invertível. Relembrando que A e \mathbb{H} são matrizes simétricas, então, dado qualquer vetor $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^{N-2}$, com $\mathbf{v} \neq 0$, temos, utilizando a notação padrão para produto interno,

$$(\mathbf{v}, \mathbb{H}\mathbf{v}) = \sum_{\ell,j=2}^{N-1} v_\ell \mathbb{H}_{\ell,j} v_j = \sum_{\ell=2}^{N-1} \mathbb{H}_{\ell,\ell} v_\ell^2 + 2 \sum_{2 \leq \ell < j \leq N-1} \mathbb{H}_{\ell,j} v_\ell v_j. \quad (5.9)$$

Utilizando (5.8), segue que

$$(\mathbf{v}, \mathbb{H}\mathbf{v}) = \sum_{\ell=2}^{N-1} \left[\sum_{1 \leq k \leq N; k \neq \ell} A_{\ell,k} \right] v_\ell^2 + 2 \sum_{2 \leq \ell < j \leq N-1} (-A_{\ell,j}) v_\ell v_j.$$

Percebamos que o primeiro termo da lado direito da igualdade pode ser reescrito como

$$\sum_{\ell=2}^{N-1} \left[\sum_{1 \leq k \leq N; k \neq \ell} A_{\ell,k} \right] v_\ell^2 = \sum_{\ell=2}^{N-1} (A_{\ell,1} + A_{\ell,N}) v_\ell^2 + \sum_{2 \leq \ell < j \leq N-1} A_{\ell,j} (v_\ell^2 + v_j^2). \quad (5.10)$$

Logo, voltando para a expressão do produto interno, obtemos

$$(\mathbf{v}, \mathbb{H}\mathbf{v}) = \sum_{\ell=2}^{N-1} [(A_{\ell,1} + A_{\ell,N}) v_\ell^2] + \sum_{2 \leq \ell < j \leq N-1} [A_{\ell,j} (v_\ell - v_j)^2] > 0, \quad (5.11)$$

para todo $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^{N-2}$, desde que $A_{\ell,j} > 0$. Ou seja, provamos que \mathbb{H} é estritamente positiva, e portanto, concluímos que ela é invertível. Além disso, existe uma única solução para (5.7), i.e., o perfil de temperatura é unicamente determinado pela condição de auto-consistência.

Com o intuito de investigarmos o fenômeno de retificação térmica, estudamos a mesma cadeia anterior, mas com os banhos das extremidades trocados, precisamente,

fazemos $T'_1 = T_N$ e $T'_N = T_1$ e determinamos o perfil de temperatura T'_2, \dots, T'_{N-1} . De maneira similar, resolvemos o sistema linear

$$\mathbb{H}\mathbf{T}' = \mathbf{b}', \quad (5.12)$$

onde \mathbb{H} é a mesma matriz de (5.8) e $b'_\ell = A_{\ell,1}T'_1 + A_{\ell,N}T'_N = A_{\ell,1}T_N + A_{\ell,N}T_1$, para todo $2 \leq \ell \leq N-1$. Novamente, o perfil de temperatura T'_2, \dots, T'_{N-1} é unicamente determinado pelo conjunto de soluções de (5.12).

Para mostrarmos a ausência de retificação térmica para esse sistema, de osciladores harmônicos clássicos com reservatórios auto-consistentes, veremos que não será necessário determinar o perfil: basta sabermos que o mesmo é unicamente determinado. Com efeito, somando as equações (5.7) e (5.12) obtemos um novo sistema linear

$$\mathbb{H}(\mathbf{T} + \mathbf{T}') = \mathbf{b} + \mathbf{b}', \quad (5.13)$$

tal que $(T + T')_\ell = T_\ell + T'_\ell$ e $(b + b')_\ell = (A_{\ell,1} + A_{\ell,N})(T_1 + T_N)$, for $2 \leq \ell \leq N-1$. Verificamos facilmente que (5.13) também tem uma única solução, com $T_\ell + T'_\ell = T_1 + T_N$ para todo ℓ :

$$\begin{aligned} [\mathbb{H}(T + T')]_\ell &= \sum_{j=2}^{N-1} \mathbb{H}_{\ell,j}(T_j + T'_j) = \left(\sum_{j=2}^{N-1} \mathbb{H}_{\ell,j} \right) (T_1 + T_N) \\ &= \left[\mathbb{H}_{\ell,\ell} + \sum_{2 \leq j \leq N-1; j \neq \ell} \mathbb{H}_{\ell,j} \right] (T_1 + T_N) \\ &= \left[\sum_{1 \leq j \leq N; j \neq \ell} A_{\ell,j} + \sum_{2 \leq j \leq N-1; j \neq \ell} (-A_{\ell,j}) \right] (T_1 + T_N) \\ &= (A_{\ell,1} + A_{\ell,N})(T_1 + T_N) = (b + b')_\ell. \end{aligned}$$

Para avaliarmos o fluxo de calor no sistema, basta analisarmos

$$\mathcal{F}_1 = \sum_{j=2}^N A_{1,j}(T_1 - T_j), \quad (5.14)$$

e para o sistema com os banhos invertidos

$$\mathcal{F}'_1 = \sum_{j=2}^N A_{1,j}(T'_1 - T'_j) = \sum_{j=2}^N A_{1,j}(T_N - T'_j). \quad (5.15)$$

Novamente, somando (5.14) e (5.15), segue que

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_1 + \mathcal{F}'_1 &= \sum_{j=2}^N A_{1,j} [(T_1 - T_j) + (T_N - T'_j)] = \\ &= \sum_{j=2}^N A_{1,j} [(T_1 + T_N) - (T_j + T'_j)] = 0,\end{aligned}$$

i.e. $\mathcal{F}'_1 = -\mathcal{F}_1$.

Em resumo, não existe nenhuma retificação térmica para o modelo de osciladores clássicos com reservatórios auto-consistentes qualquer que seja a não homogeneidade (assimetria) das partículas e/ou distribuição de massas. Chamamos a atenção, novamente, que uma assimetria devido à distribuição de massa pode ser mapeada sobre outro sistema com assimetria na interação entre partículas (ver Cap.2 e [38, 39, 47]).

Chamamos a atenção para alguns pontos: o modelo homogêneo com massas unitárias, resolvido primeiramente em [21], apresenta uma condutividade independente da temperatura [21, 23, 24]. Além disso, em um trabalho desenvolvido pelo grupo [47], onde considerou-se a versão não homogênea do modelo em questão, foi mostrado que o perfil de temperatura é dado por

$$T_j = T_1 + \frac{\mathcal{G}_1^{-1} + \dots + \mathcal{G}_{j-1}^{-1}}{\mathcal{G}_1^{-1} + \dots + \mathcal{G}_{N-1}^{-1}} (T_N - T_1),$$

onde \mathcal{G}_j depende das massas das partículas e das interações entre as partículas J (mas não depende da temperatura). Esse perfil é obtido via uma análise perturbativa rigorosa e J é tomado suficientemente pequeno. Ou seja, o perfil de temperatura, pelo menos para pequenas interações entre as partículas, apresentam um comportamento linear, mas com diferentes inclinações. Se utilizamos esse fato em (5.14) podemos escrever o o fluxo que sai do reservatório localizado no primeiro sítio como

$$\mathcal{F}_1 = \left(\sum_j B_{1,j} \right) \frac{T_1 - T_N}{N - 1},$$

onde $B_{1,j}$ é função das massas das partículas da cadeia, de suas respectivas interações e do número de sítios. Ou seja, a condutividade térmica do modelo não homogêneo também independe da temperatura, pelo menos para interações entre partículas suficientemente pequenas. Essa independência em relação à temperatura do sistema já tinha sido observada nesse trabalho do grupo, mas resolvemos chamar a atenção para

tal fato uma vez que, como veremos na próxima seção, o análogo quântico dessa cadeia de osciladores harmônicos (já para o modelo homogêneo), apresenta uma dependência da condutividade térmica com a temperatura, que como vimos no capítulo anterior, é um dos principais ingredientes essenciais para o surgimento da retificação térmica.

5.2 Existência de retificação térmica na versão quântica

Para descrever o sistema quântico e sua evolução temporal, no estado estacionário, utilizaremos um formalismo do tipo Ford-Kac-Mazur, como detalhado em [66]: todos os banhos térmicos conectados a cadeia são modelados como sistemas mecânicos harmônicos, com coordenada e momento iniciais determinados por alguma distribuição estatística. Então, a fim de obter o fluxo de calor, no estado estacionário, resolvemos a dinâmica quântica via as equações de Heisenberg, fornecemos uma distribuição estocástica para as coordenadas iniciais e fazemos o limite de $t \rightarrow \infty$.

O Hamiltoniano nesse caso, como descrito no Cap.2, é composto por uma cadeia (W), com interações harmônicas entre partículas e potencial *on-site* também harmônico. Cada sítio está conectado com um banho (B), descrito por um Hamiltoniano que também possui apenas interações harmônicas. Especificamente, o Hamiltoniano do sistema é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_W + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{B_i} + \sum_{i=1}^N X_W^T V_{B_i} X_{B_i}, \quad (5.16)$$

com

$$\mathcal{H}_S = \frac{1}{2} \dot{X}_S^T M_S \dot{X}_S + \frac{1}{2} X_S^T \Phi_S X_S,$$

onde $S = W$ ou B_i ; M_W, M_{B_i} são matrizes diagonais onde cada elemento representa, respectivamente, a massa de uma partícula na cadeia e banho; Φ_W e Φ_{B_i} são matrizes simétricas associadas às interações harmônicas, tanto entre partículas quanto potencial *on-site*; V_{B_i} fornece a interação entre o i -ésimo banho e seu respectivo sítio. Para cada parte temos $X = [X_1, X_2, \dots, X_{N_s}]^T$, onde X_r é o operador posição da r -ésima partícula; $\dot{X} = M^{-1}P$, onde P_ℓ é o operador momento da ℓ -ésima partícula. Lembremos que $[X_r, P_\ell] = i\hbar\delta_{r,\ell}$.

Como dito, a evolução temporal é dada pelas equações de Heisenberg que nos

levam a

$$\begin{aligned} M_W \ddot{X}_W &= -\Phi_W X_W - \sum_i V_{B_i}^T X_{B_i}, \\ M_{B_i} \ddot{X}_{B_i} &= -\Phi_{B_i} X_{B_i} - V_{B_i}^T X_W. \end{aligned} \quad (5.17)$$

As fórmulas relacionadas com o fluxo de calor na cadeia e as relativas à troca de calor entre o banho e cada sítio estão diretamente relacionadas com $\langle X_W \dot{X}_W^T \rangle$ e $\langle X_{B_i} \dot{X}_W^T \rangle$, como vimos no Cap.2. Como uma observação, esse problema tem sido estudado por vários autores e a derivação dessas fórmulas é de conhecimento padrão (veja por exemplo [66]). O fluxo de calor que sai do ℓ -ésimo reservatório e vai para a cadeia é dado por (ver detalhes da dedução em [41, 66])

$$\mathcal{F}_\ell = \sum_{m=1}^N \zeta^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^2 \left| [G_W(\omega)]_{\ell,m} \right|^2 \times \frac{\hbar\omega}{\pi} [f(\omega, T_\ell) - f(\omega, T_m)] , \quad (5.18)$$

onde ζ é a constante de dissipação;

$$[G_W(\omega)]^{-1} = -\omega^2 M_W + \Phi_W - \sum_\ell \Sigma_\ell^+(\omega) , \quad (5.19)$$

a matriz Σ_ℓ^+ tem somente um elemento não nulo: $(\Sigma_\ell^+)_{\ell,\ell} = i\zeta\omega$; $f(\omega, T_\ell)$ é a distribuição padrão para fônons para o ℓ -ésimo banho

$$f(\omega, T_\ell) = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T_\ell) - 1] . \quad (5.20)$$

A variável ω na expressão acima vem da transformada de Fourier, utilizada nos cálculos, a saber, $\tilde{X}(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt X(t) e^{i\omega t}$.

Reparemos que aqui, já temos uma grande diferença entre as expressões de fluxo de calor das versões do modelo harmônico clássico e quântico. Comparando (5.4) com (5.18), podemos ver que essencialmente a diferença associada ao fluxo entre os dois modelos consiste na dependência com a temperatura no seguinte sentido: ao invés de termos uma diferença entre as temperaturas dos reservatórios que estão acoplados a cada sítio como na versão clássica, temos, na versão quântica, uma diferença entre funções não lineares em relação à temperatura de cada sítio. Veremos que a consequência dessa diferença é a dependência da condutividade térmica com a temperatura, o que permitirá o surgimento do fenômeno de retificação térmica, como observado logo adiante.

Para estudar o fluxo de calor e a retificação, não faremos como na seção anterior, i.e., não investigaremos as equações para o perfil de temperatura que aparecem com a condição de auto-consistência. Nesse modelo quântico, as equações são muito complicadas (equações acopladas e não lineares), bem diferente do caso anterior onde tínhamos um sistema linear. Devido a essa dificuldade, os resultados encontrados na literatura para o modelo de osciladores harmônicos com reservatórios auto-consistentes estão sempre restritos à algum tipo de simplificação: regime de resposta linear para investigação analítica [66, 78, 79]; sistemas muito pequenos [75]; resultados numéricos [76].

Para seguir com a análise, dividimos uma cadeia não homogênea em pequenos segmentos essencialmente homogêneos com extremidades indexadas por k e $k + 1$ ($k = 1, 2, \dots$), e com um número fixo de sítios. Esses pequenos segmentos, submetidos nas extremidades a temperaturas T_k e T_{k+1} , possuem, por hipótese, uma diferença de temperatura muito pequena. Então, utilizamos, em cada segmento, o resultado encontrado na literatura para a expressão do fluxo de calor no regime de resposta linear para o sistema homogêneo. Isso nos permite obter um conjunto de expressões $\mathcal{F}_{k \rightarrow k+1}$, $\mathcal{F}_{k+1 \rightarrow k+2}$, etc. Fazemos o mesmo para o caso em que invertemos os banhos das extremidades. Analisando essas expressões, que envolvem um fluxo de calor local com uma condutividade térmica dependente da temperatura local e de parâmetros de assimetria, mostramos que a retificação térmica no modelo fica evidente.

Explicitemos os detalhes técnicos. No estudo de cadeias de osciladores harmônicos quântico com reservatórios auto-consistentes, no regime de resposta linear, é mostrado que a lei de Fourier é válida e, além disso, que a corrente de calor, no estado estacionário, com N' sítios, é dado por (ver [66, 78])

$$\mathcal{F} = \mathcal{C}T^\beta \cdot \frac{(T_1 - T_{N'})}{N' - 1}, \quad (5.21)$$

onde \mathcal{C} depende da massa das partículas; da constante de dissipação ζ ; do potencial *on-site* e entre partículas (harmônico). Temos $\beta = 3$ (ou $1/2$) para um sistema com (ou sem) potencial *on-site* harmônico. Assim, dividimos nossa cadeia em N segmentos, e para o k -ésimo segmento tomamos o fluxo de calor como sendo

$$\mathcal{F}_{k \rightarrow k+1} = (\mathcal{C}_k T_k^\beta + \mathcal{C}_{k+1} T_{k+1}^\beta) \cdot (T_k - T_{k+1}). \quad (5.22)$$

Essa expressão é baseada em fórmulas anteriores que estabelecem a existência da lei de Fourier: o número de sítios no segmento é incluído nos \mathcal{C}_k e \mathcal{C}_{k+1} . Notemos que

para a cadeia homogênea a fórmula acima se reduz a

$$\mathcal{F}_{k \rightarrow k+1} = (\tilde{\mathcal{C}}\bar{T}_k^\beta) \cdot (T_k - T_{k+1}),$$

tal que, $\bar{T}_k^\beta = (T_k^\beta + T_{k+1}^\beta)/2$, e $\tilde{\mathcal{C}} = 2\mathcal{C}$.

Portanto, a partir da expressão acima para a corrente de calor local para cada segmento k , onde $k \in \{1, 2, \dots, N-1\}$, e utilizando o desenvolvimento do capítulo anterior, podemos demonstrar a existência de retificação térmica para o modelo: a expressão (5.22) é um fluxo local de segundo tipo (4.2). Da condição de auto-consistência, no estado estacionário, temos

$$\mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{F}_{2 \rightarrow 3} = \dots = \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow N} = \mathcal{F}. \quad (5.23)$$

Então, de (5.22) e da equação acima, segue que

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{C}_1 T_1^\beta + \mathcal{C}_2 T_2^\beta} &= T_1 - T_2, \\ \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{C}_2 T_2^\beta + \mathcal{C}_3 T_3^\beta} &= T_2 - T_3, \\ &\dots = \dots, \\ \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{C}_{N-1} T_{N-1}^\beta + \mathcal{C}_N T_N^\beta} &= T_{N-1} - T_N. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Somando as equações, encontramos

$$\mathcal{F} = \mathcal{K} \frac{T_1 - T_N}{N-1},$$

onde \mathcal{K} é a condutividade térmica total para N segmentos

$$\mathcal{K} = (N-1) \left[\sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{\mathcal{C}_j T_j^\beta + \mathcal{C}_{j+1} T_{j+1}^\beta} \right) \right]^{-1}. \quad (5.25)$$

Quando invertemos os reservatórios térmicos das extremidades, i.e., fazemos $T'_1 = T_N$ e $T'_N = T_1$, obtemos o fluxo de calor “invertido” \mathcal{F}' , no qual

$$\mathcal{F}' = \mathcal{K}' \frac{T'_1 - T'_N}{N-1},$$

com condutividade térmica

$$\mathcal{K}' = (N-1) \left[\sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{\mathcal{C}_j T_j'^\beta + \mathcal{C}_{j+1} T_{j+1}'^\beta} \right) \right]^{-1}. \quad (5.26)$$

Por simplificação, vamos considerar o sistema submetido a um pequeno gradiente de temperatura: $T_1 = T + a_1\varepsilon$, $T_N = T + a_N\varepsilon$, com ε pequeno. Logo, $T_j = T + a_j\varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$, e considerando cálculos até ordem $\mathcal{O}(\varepsilon)$ temos que a diferença entre as condutividades é dada por (ver o capítulo anterior: fluxo de segundo tipo)

$$\frac{1}{\mathcal{K}} - \frac{1}{\mathcal{K}'} = \frac{\beta\varepsilon(a_N - a_1)}{(N-1)T^{\beta+1}\mathcal{X}_{N-1}} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{(\mathcal{C}_j - \mathcal{C}_{j+1})}{(\mathcal{C}_j + \mathcal{C}_{j+1})^3}, \quad (5.27)$$

que mostra a existência de retificação térmica.

Chamamos atenção, novamente, que com nosso formalismo podemos verificar que o surgimento da retificação térmica não está condicionado à natureza quântica do modelo, como foi sugerido em [76]. Nós mostramos que a existência de um fluxo local de calor proporcional ao gradiente de temperatura, com uma condutividade local dependente da temperatura (que muda ao longo do sistema) e uma distribuição assimétrica na cadeia (por exemplo de massas do tipo *graded*) permitem uma retificação térmica. Podemos verificar que esses ingredientes não estão presentes no modelo harmônico com reservatórios auto-consistentes, em sua versão clássica, mas estão presentes em sua versão quântica. Ressaltamos, no entanto, que tais ingredientes também podem ser encontrados em modelos anarmônicos clássicos como observado em [54--56].

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas

Apesar da grande dificuldade em relação ao estudo do fluxo de calor a partir de sistemas microscópicos, mostramos, nesta tese, algumas maneiras de manipular a corrente de calor e, em especial, estudamos e entendemos detalhes diversos da retificação térmica (fenômeno base para a construção dos chamados dispositivos fonônicos [29]).

Especificamente, no terceiro capítulo mostramos um efeito de blindagem que surge em uma variedade de modelos completamente distintos (nós trabalhamos com três modelos clássicos) [37--41]. Portanto, isso sugere que esse fenômeno, i.e., uma pior condução de calor em sistemas de massas (potenciais *on-site*) alternadas (alternados) em relação aos análogos com a massa (potenciais *on-site*) das partículas todas (todos) iguais, acontece de maneira bem geral em sistemas físicos, podendo, então, ser utilizado para o controle ou manipulação do calor no sistema.

Nos capítulos restantes, concentramo-nos no fenômeno de retificação térmica. Primeiramente, mostramos algumas propriedades não triviais a respeito da retificação a partir de algumas hipóteses locais sobre o fluxo de calor do sistema. Mesmo não calculando explicitamente a corrente de calor para um modelo em específico, justificamos nossas hipóteses via alguns resultados encontrados na literatura para modelos homogêneos [23, 25--27, 51--53, 72] e alguns poucos para modelos não homogêneos [49]. Apesar dessas hipóteses já terem sido sugeridas em [54, 55], nós estendemos o formalismo proposto e encontramos uma explicação para uma aparente contradição encontrada na literatura em relação ao sentido do maior fluxo de calor, que atravessa o sistema para nano estruturas do tipo *graded* [20, 57]. Confirmamos também, que a retificação térmica parece acontecer, com grande generalidade, em materiais do tipo *graded*, já que nossas hipóteses são encontradas nos modelos padrões para transporte

de calor em sólidos, portanto, devem seguir para materiais reais na natureza. Além disso, mostramos que a retificação cresce à medida em que aumentamos o gradiente de temperatura, pelo menos para sistemas com uma pequena não homogeneidade.

No capítulo 5, aplicamos o formalismo desenvolvido no capítulo 4 para explicar porque a retificação térmica está presente no modelo de osciladores harmônicos quânticos acoplados a reservatórios auto-consistentes, mas não em seu análogo clássico. Mostramos que isso acontece devido à presença de alguns ingredientes no primeiro, mas ausentes no último. Apenas, ressaltamos aqui, que esses mesmos ingredientes são encontrados em modelos anarmônicos clássicos, descartando, portanto, qualquer condicionamento em relação à natureza quântica do sistema, como sugerido por [76]. Basicamente, esses ingredientes são: uma dependência local da condutividade com a temperatura; uma assimetria também local que se modifica durante todo o sistema; por fim, um gradiente local de temperatura.

Por último, no capítulo 6, em buscas que mecanismos que permitem aumentar significativamente a retificação térmica no sistema, estudamos os efeitos que interações de longo alcance podem causar no sistema. Verificamos que além de poder amplificar o fluxo de calor no sistema aumentando o alcance de interação entre as partículas de uma cadeia, podemos mudar o regime de transporte do sistema, passando de normal, onde a condução de calor obedece a lei de Fourier, para anômala, onde a condução de calor não obedece a lei de Fourier. E mais, utilizando interações além de vizinhos próximos conseguimos aumentar consideravelmente a retificação térmica no sistema em relação aos modelos que apresentam interação apenas entre primeiros vizinhos. Encontramos, numericamente, fatores de retificação milhares de vezes maiores. Também, apresentamos um exemplo, com alta assimetria, no qual o fator de retificação não decai à medida em que aumentamos o tamanho do sistema. Este é um dos motivos para os quais os modelos de diodos térmicos atuais recebem uma considerável crítica [33]. Portanto, acreditamos que o estudo de modelos que apresentam interações de longo alcance possa contribuir para a construção de diodos térmicos reais.

Agora, falaremos rapidamente sobre algumas possíveis continuações dos trabalhos aqui apresentados. Como vimos, a adição de interações de longo alcance no estudo inicial do transporte de calor em uma cadeia, já trouxe resultados bastante promissores. Além da necessidade de um estudo analítico mais cuidadoso para interações não

integráveis, devemos investigar com um pouco mais de cuidado o surgimento de novos fenômenos possíveis, já que somos capazes, via mudança no alcance entre as partículas do sistema, de modificar o regime de transporte do sistema.

Sob o ponto de vista do estudo local do fluxo de calor, pretendemos estudar o fenômeno de NDTR (*negative differential thermal resistance*) utilizando o *know how* obtido no estudo do fenômeno de retificação térmica. A partir de um trabalho desenvolvido pelo grupo [49], mostrou-se que um modelo anarmônico com potencial quártico submetido a reservatórios auto-consistentes, apresenta um NDTR local. Portanto, tendo esse exemplo como ponto de partida, pretendemos tentar estabelecer ingredientes necessários e/ou suficientes para o surgimento e/ou desaparecimento do NDTR no sistema, assim como foi feito para o caso de retificação térmica em nosso trabalho.

Apêndice A

Cálculo do fluxo de calor para a cadeia harmônica

Neste apêndice iremos mostrar como realizar a integral em (3.10). Esse cálculo segue a partir de uma série de substituições de variáveis não triviais. Essa mesma conta também pode ser encontrada em [41]. Vale lembrar que as expressões (3.10) e (3.11) assim definidas consideram $m_1 < m_2$.

A.1 Calculando a integral

Tendo em mente estabelecer uma notação, definimos \mathcal{I} como a integral que aparece em (3.10). Assim escrevemos o fluxo de calor como

$$\mathcal{F} = \frac{(T_1 - T_N)m_1m_2\zeta}{2\pi} \times \mathcal{I}, \quad (\text{A.1})$$

com \mathcal{I} sendo

$$\mathcal{I} = \int_0^{\frac{2}{m_2}} f(x) dx - \int_{\frac{2}{m_1}}^{\frac{2(m_1+m_2)}{m_1m_2}} f(x) dx, \quad (\text{A.2})$$

onde $f(x)$ é definida em (3.11).

Observando que os dois limites de integração representam intervalos de mesmo tamanho, fazemos a primeira mudança de variável mudando a origem do sistema de coordenadas para o ponto médio dos intervalos, i.e.,

$$u = x - \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right).$$

Esta mudança permite que a integral \mathcal{I} se modifique por

$$\mathcal{I} = \frac{2[1 + \zeta^2(m_1 + m_2)]}{m_1 m_2} \int_{\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}}^{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{4}m_1^2 m_2^2 \left[u^2 - \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^2}}{u \{ [1 + \zeta^2(m_1 + m_2)]^2 - \zeta^4 m_1^2 m_2^2 u^2 \}} du, \quad (\text{A.3})$$

onde, a partir dessa mudança de variável, subtraímos as duas partes de (A.2) e as juntamos em uma única integral.

Podemos reescrever um pouco melhor a integral acima produzindo uma nova mudança de variável no integrando. Definindo

$$w = m_1 u,$$

escrevendo r e \mathcal{X} como

$$r = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{e} \quad \mathcal{X}^{-1} = \zeta^2(m_1 + m_2), \quad (\text{A.4})$$

segue que

$$\mathcal{I} = \frac{2(1 + \mathcal{X}^{-1})}{m_1 m_2} \int_{1-r}^{1+r} \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{4r^2}[w^2 - (1 - r^2)]^2}}{w \left[(1 + \mathcal{X}^{-1})^2 - \frac{\mathcal{X}^{-2}}{(1+r)^2} w^2 \right]} dw. \quad (\text{A.5})$$

Com mais uma substituição de variável definida por

$$z = \frac{1}{2r} [w^2 - (1 + r^2)],$$

escrevemos \mathcal{I} como

$$\mathcal{I} = \frac{\mathcal{X}(1 + \mathcal{X})(1 + r)^2 ab}{m_1 m_2} \frac{1}{2r} \times \mathcal{J}, \quad (\text{A.6})$$

onde \mathcal{J} é definido por

$$\mathcal{J} = \int_{-1}^1 \frac{\sqrt{1 - z^2}}{(1 + az)(1 - bz)}, \quad (\text{A.7})$$

sendo a e b iguais a

$$a = \frac{2r}{1 + r^2} \quad \text{e} \quad b = \frac{2r}{(1 + \mathcal{X})^2(1 + r)^2 - (1 + r^2)}. \quad (\text{A.8})$$

Utilizando o método de frações parciais na integral (A.7) e, logo em seguida, fazendo $z = \text{sen}(\theta)$, podemos escrever \mathcal{J} como uma soma de duas integrais um pouco mais simples, ou seja,

$$\mathcal{J} = \left(1 + \frac{b}{a}\right)^{-1} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\cos^2 \theta}{1 + a \text{sen} \theta} d\theta + \left(1 + \frac{a}{b}\right)^{-1} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\cos^2 \theta}{1 - b \text{sen} \theta} d\theta. \quad (\text{A.9})$$

As duas integrais acima são iguais a menos de uma constante que multiplica a função seno no denominador do integrando. Portanto, basta saber integrar

$$\mathcal{N} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\cos^2 \theta}{1 + c \operatorname{sen} \theta} d\theta, \quad (\text{A.10})$$

onde c é uma constante real, diferente de zero, que pode ser positiva ou negativa.

Para realizar esta integração iremos utilizar a dita substituição de Weierstrass, $t = \operatorname{tg}(\theta/2)$. Esta mudança de variável não é tão comum e é interessante saber sua raiz, uma vez que ela é muito útil para resoluções de integrais semelhantes às apresentadas em (A.10). Ela está relacionada à projeção estereográfica de um semi círculo, no plano xy e de raio 1, na parte positiva da ordenada y como na Fig. A.1. A cada parâmetro t dado, associa-se um ponto do semi círculo a um ponto no eixo y via $y = t(x + 1)$. Como a equação do semi círculo é $x^2 + y^2 = 1$, podemos escrever

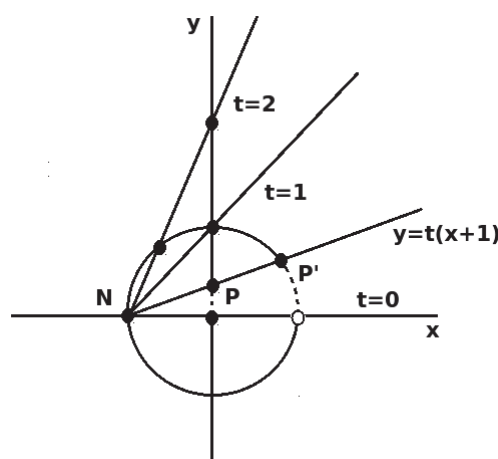


Figura A.1: Ilustração da projeção estereográfica. O ponto $N = (-1, 0)$ representa o polo norte comumente usado na literatura. O ponto P' no semi círculo de raio 1, $x^2 + y^2 = 1$, é mapeado no eixo y positivo (ponto P), via $y = t(x + 1)$. Cada valor de t representado na figura leva um ponto do semi círculo no eixo y positivo.

$$x = \frac{1 - t^2}{1 + t^2} \quad \text{e} \quad y = \frac{2t}{1 + t^2},$$

que em coordenadas polares representa

$$\cos \theta = \frac{1 - t^2}{1 + t^2} \quad \text{e} \quad \operatorname{sen} \theta = \frac{2t}{1 + t^2}. \quad (\text{A.11})$$

Logo, a substituição proposta ($t = \text{tg}(\theta/2)$) segue por simples identidades trigonométricas. Utilizando a mudança esta mudança de variável temos

$$\mathcal{N} = \int_{-1}^1 \frac{2(t^4 - 2t + 1)}{(t^2 + 2ct + 1)(1 + t^2)^2} dt. \quad (\text{A.12})$$

A integral acima é facilmente resolvida via método de frações parciais. Para o caso específico em que $|c| < 1$ (como \mathcal{X} e r são estritamente positivos temos a e b pertencentes ao intervalo $(0, 1)$), obtemos

$$\mathcal{N} = \frac{\pi}{c^2} (1 - \sqrt{1 - c^2}). \quad (\text{A.13})$$

Substituindo o resultado acima em (A.9) obtemos

$$\mathcal{J} = \frac{\pi}{a^2} \left(1 + \frac{b}{a}\right)^{-1} (1 - \sqrt{1 - a^2}) + \frac{\pi}{b^2} \left(1 + \frac{a}{b}\right)^{-1} (1 - \sqrt{1 - b^2}).$$

Utilizando o resultado acima dentro em (A.2) e as definições de a e b em (A.8), escrevemos \mathcal{I} como

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = & \frac{\pi}{m_1 m_2} \frac{\mathcal{X}}{1 + \mathcal{X}} \frac{(1 + r)}{2} \left\{ [(1 + \mathcal{X})^2 - (1 - r)^2](1 + r) \right. \\ & \left. - \sqrt{[(1 + r^2)\mathcal{X} + 2r(1 + \mathcal{X})]\mathcal{X}(\mathcal{X} + 2)} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Por fim, basta substituir as definições de r e \mathcal{X} em (A.4), e, posteriormente, usar (A.1) para encontrar (3.12) como requerido, i.e.,

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & \frac{(T_1 - T_N)}{4m_1 m_2 \zeta^3} \left[1 + \zeta^2(m_1 + m_2) - \frac{\zeta^4(m_2^2 - m_1^2)}{1 + \zeta^2(m_1 + m_2)} \right. \\ & \left. - \frac{\sqrt{[1 + 2\zeta^2(m_1 + m_2)](1 + 2\zeta^2 m_1)(1 + 2\zeta^2 m_2)}}{1 + \zeta^2(m_1 + m_2)} \right]. \end{aligned}$$

Apêndice B

Expressão da matriz $e^{-A^0 t}$

Neste apêndice mostraremos como obter a expressão para $e^{-A^0 t}$, (3.41), utilizada para relacionar as médias de ϕ em tempos distintos¹, (3.42), lembrando que A^0 é uma matriz real de tamanho $2N \times 2N$ dada por

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I} \\ M & \Gamma \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

onde \mathbb{I} é uma matriz identidade $N \times N$; M e Γ são matrizes diagonais, também de tamanho $N \times N$, cuja os elementos são dados por $M_{i,j} = M_j \delta_{i,j}$ e $\Gamma_{i,j} = \zeta_j \delta_{i,j}$. Por hipótese temos M_j e ζ_j maiores ou iguais a zero. Um dos métodos padrões utilizados para encontrar a exponencial de uma matriz é via diagonalização de matrizes. A ideia básica é encontrar uma transformação de similaridade de A^0 que leve a uma matriz diagonal D de tamanho $2N \times 2N$, i.e., encontrar uma matriz P , também de tamanho $2N \times 2N$, tal que $A^0 = PDP^{-1}$, onde P^{-1} é a inversa de P . Desse modo, temos

$$\begin{aligned} e^{-A^0 t} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (A^0)^n t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (PDP^{-1})^n t^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} P D^n P^{-1} t^n = P e^{-Dt} P^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde $n! = n \cdot (n-1) \cdots 2 \cdot 1$ (o fatorial de n).

Vamos, então, diagonalizar A^0 . Antes iremos definir alguns elementos. Seja $A^{0(j)}$

¹Para verificar outras maneiras de se obter $e^{-A^0 t}$ ver [41, 82, 83]. Seguiremos aqui uma proposta parecida à apresentada em [83].

uma matriz real, de tamanho 2×2 , definida para $j \in \{1, \dots, N\}$ por

$$A^{0(j)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ M_j & \zeta_j \end{pmatrix}. \quad (\text{B.3})$$

Verifiquemos que, devido ao formato de A^0 , a partir de operações elementares de troca de linhas e colunas, podemos reescrever $(A^0 - \alpha\mathbb{I})$ como

$$\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I} = \begin{pmatrix} A^{0(1)} - \alpha\mathbb{I}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & A^{0(2)} - \alpha\mathbb{I}_{2 \times 2} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & A^{0(N)} - \alpha\mathbb{I}_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.4})$$

onde $\mathbb{I}_{2 \times 2}$ e $\mathbf{0}_{2 \times 2}$ representam, respectivamente, a matriz identidade e matriz nula, ambas de tamanho 2×2 . \mathcal{A}^0 é uma matriz diagonal por blocos, de tamanho $2N \times 2N$, onde as matrizes diagonais são $A^{0(1)}, A^{0(2)}, \dots, A^{0(N)}$. Indiquemos os passos necessários para obtermos a afirmação acima. Para $N = 1$, A^0 é uma matriz 2×2 e obviamente temos $A^0 - \alpha\mathbb{I} = A^{0(1)} - \alpha\mathbb{I}_2$. Para $N = 2$ temos

$$(A^0 - \alpha\mathbb{I}) = \begin{pmatrix} -\alpha & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & -1 \\ M_1 & 0 & \zeta_1 - \alpha & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & \zeta_2 - \alpha \end{pmatrix}. \quad (\text{B.5})$$

Realizando a troca da segunda linha pela terceira linha e, posteriormente, da segunda coluna pela terceira coluna obtemos a matriz desejada, i.e.,

$$\begin{pmatrix} -\alpha & -1 & 0 & 0 \\ M_1 & \zeta_1 - \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & -1 \\ 0 & 0 & M_2 & \zeta_2 - \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^{0(1)} - \alpha\mathbb{I}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & A^{0(2)} - \alpha\mathbb{I}_{2 \times 2} \end{pmatrix}.$$

De maneira geral, não é difícil mostrar que podemos obter (B.4) pelas seguintes seqüências de operações elementares em $(A^0 - \alpha\mathbb{I})$, na seqüência:

- (i) nas linhas: trocamos a N -ésima pela $(N + 1)$ -ésima linha; logo em seguida, trocamos essa nova $(N + 1)$ -ésima linha pela $(N + 2)$ -ésima; repetimos o processo até chegarmos à $(2N - 1)$ -ésima linha;

- (ii) nas colunas: trocamos a N -ésima pela $(N + 1)$ -ésima coluna; logo em seguida, trocamos essa nova $(N + 1)$ -ésima coluna pela $(N + 2)$ -ésima; repetimos o processo até chegarmos à $(2N - 1)$ -ésima coluna;
- (iii) Repetimos o processo (i)-(ii), só que agora começando na $(N - 1)$ -ésima e terminando na $(2(N - 1) - 1)$ -ésima linha (analogamente para as colunas); depois, repetimos todo o processo (i)-(ii) novamente, só que agora começando na $(N - 2)$ -ésima e terminando na $(2(N - 2) - 1)$ -ésima linha (analogamente para as colunas); fazemos esse processo sucessivamente para $N - 3$, $N - 4$, etc, até que, por fim basta trocarmos a segunda e terceira linha, assim como, a segunda e terceira coluna.

Denominando E como a matriz que representa a sequências das operações descritas acima para troca de linhas, podemos escrever

$$\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I} = E(A^0 - \alpha\mathbb{I})E . \quad (\text{B.6})$$

Chamamos a atenção que a multiplicação da matriz E do lado direito de $(A^0 - \alpha\mathbb{I})$ representa as operações nas colunas². Da mesma forma, chamamos a atenção de que $\mathcal{A}^0 = EA^0E$. Também, não é difícil ver que $E^{-1} = E$ (para detalhes ver [84]). Agora, utilizando (B.6) temos $\det(\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I}) = (\det E)^2 \det(A^0 - \alpha\mathbb{I})$. Lembrando que a matriz elementar que representa, por exemplo, uma troca de linhas é obtida trocando as linhas requeridas na matriz identidade, não é difícil ver que $\det E = \pm 1$ (dependendo do valor de N). Portanto $\det(\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I}) = \det(A^0 - \alpha\mathbb{I})$. Notemos também que o cálculo de $\det(\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I})$ é muito simples. Especificamente,

$$\det(\mathcal{A}^0 - \alpha\mathbb{I}) = \det(A^{0(1)} - \alpha\mathbb{I}_2) \det(A^{0(2)} - \alpha\mathbb{I}_2) \cdots \det(A^{0(N)} - \alpha\mathbb{I}_2) ,$$

já que \mathcal{A}_0 é uma matriz diagonal por blocos. Devido à estrutura de cada $A^{0(j)}$ podemos determinar a matriz diagonal D e a matriz P de maneira bem direta. Basta resolver um problema de autovalores e autovetores de uma matriz 2×2 . Para cada j determinamos os autovalores por

$$0 = \det(A^{0(j)} - \mathbb{I}_2) = \det \begin{pmatrix} -\alpha & -1 \\ M_j & \zeta_j - \alpha \end{pmatrix} = \alpha^2 - \zeta_j\alpha + M_j . \quad (\text{B.7})$$

²Como um exemplo de E consideremos, por simplificação, o caso de uma matriz 2×2 . Nesse caso $E = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$. Para dimensões maiores podemos construir E de maneira análoga (ver [84])

o que implica em

$$\alpha_j^\pm = \frac{\zeta_j}{2} \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\zeta_j}{2}\right)^2 - M_j\right]} = \frac{\zeta_j}{2} \pm \rho_j. \quad (\text{B.8})$$

Diretamente verificamos que os autovetores associados serão

$$v_j^\pm = \begin{pmatrix} -\alpha_j^\mp \\ M_j \end{pmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

onde v^+ é o autovetor associado ao autovalor α^+ e v^- é o autovetor associado ao autovalor α^- . Assim sendo, a matriz $P^{(j)}$ formada pelos autovetores v^\pm de $A^{0(j)}$

$$P^{(j)} = \begin{pmatrix} -\alpha_j^+ & -\alpha_j^- \\ M_j & M_j \end{pmatrix}, \quad (\text{B.10})$$

cuja a inversa é

$$P^{-1(j)} = \frac{1}{2M_j\rho_j} \begin{pmatrix} -\alpha_j^+ & -\alpha_j^- \\ M_j & M_j \end{pmatrix}, \quad (\text{B.11})$$

é a matriz que diagonaliza $A^{0(j)}$ para cada $j \in \{1, \dots, N\}$. Podemos constatar isso facilmente, lembrando que para todo j definido no conjunto acima temos

$$\begin{aligned} \alpha_j^+ + \alpha_j^- &= \zeta_j, \\ \alpha_j^+ - \alpha_j^- &= 2\rho_j, \\ \alpha_j^+ \alpha_j^- &= M_j. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Precisamente temos

$$D^{(j)} = P^{-1(j)} A^{0(j)} P^{(j)} = \begin{pmatrix} \alpha_j^- & 0 \\ 0 & \alpha_j^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{B.13})$$

Daí segue que

$$\begin{aligned} e^{-D^{(j)}t} &= \begin{pmatrix} e^{-\alpha_j^- t} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_j^+ t} \end{pmatrix} \\ &= e^{-\frac{\zeta_j}{2}t} \left[\cosh(\rho_j t) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sinh(\rho_j t) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Portanto

$$e^{-A^{0(j)}t} = P^{(j)} e^{-D^{(j)}t} P^{-1(j)} = e^{-\frac{\zeta_j}{2}t} \cosh(\rho_j t) \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\tanh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2} & 1 \\ -M_j & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right]. \quad (\text{B.15})$$

Definindo então \mathcal{D} como a matriz diagonal

$$\mathcal{D} = \begin{pmatrix} D^{(1)} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & D^{(2)} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & D^{(N)} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.16})$$

i.e., com sua diagonal definida pelas matrizes diagonais 2×2 definidas acima, e similarmemente definindo \mathcal{P} como

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} P^{(1)} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & P^{(2)} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & P^{(N)} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.17})$$

e

$$\mathcal{P}^{-1} = \begin{pmatrix} P^{-1(1)} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & P^{-1(2)} & \cdots & \mathbf{0}_{2 \times 2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0}_{2 \times 2} & \mathbf{0}_{2 \times 2} & \cdots & P^{-1(N)} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.18})$$

não é complicado verificar que $D = EDE$, $P = EPE$ e $P^{-1} = EP^{-1}E$, definem as matrizes, de tamanho $2N \times 2N$, requeridas no início desta seção. Segue então que $e^{-A^0 t} = Ee^{-\mathcal{A}^0 t}E$, onde $e^{-\mathcal{A}^0 t}$ é a matriz diagonal por blocos, no qual cada bloco é definido pela matriz $e^{-A^{(j)} t}$, de tamanho 2×2 , para $j \in \{1, \dots, N\}$. De modo a deixar claro a expressão final, dados os índices j, ℓ , tais que $1 \leq j, \ell \leq N$, os elementos da matriz $e^{-A^0 t}$ são:

$$\begin{aligned} (e^{-A^0 t})_{j,\ell} &= \delta_{j,\ell} e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \cosh(\rho_j t) \left[1 + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \tanh(\rho_j t) \right], \\ (e^{-A^0 t})_{j,\ell+N} &= \delta_{j,\ell} e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \frac{1}{\rho_j} \sinh(\rho_j t), \\ (e^{-A^0 t})_{j+N,\ell} &= \delta_{j,\ell} e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \left(-\frac{M_j}{\rho_j} \right) \sinh(\rho_j t), \\ (e^{-A^0 t})_{j+N,\ell+N} &= \delta_{j,\ell} e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \cosh(\rho_j t) \left[1 - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \tanh(\rho_j t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Apêndice C

Cálculo do fluxo de calor para o caso anarmônico

Neste apêndice, iremos mostrar alguns passos que foram omitidos na seção, 3.2.1 para o cálculo do fluxo de calor em uma cadeia de osciladores anarmônicos com reservatórios auto-consistentes. Especificamente, na próxima seção mostramos como obter (3.47) e, na última seção do apêndice, utilizando a condição de alta anarmonicidade (detalhes adiante), chegamos em (3.49) partindo de (3.47).

C.1 Expressão para as funções de correlação

Para o cálculo de (3.47), temos como ponto de partida a equação (3.46). A partir das definições de $F(\phi)$, $W_J(\phi)$ e $W_{\lambda J}(\phi)$ em (3.32)-(3.34), calculamos o valor da função de correlação de dois pontos realizando a integração sobre a medida $d\mu_*$, definida em (3.45), e da variável temporal τ .

O primeiro termo de (3.46) não apresenta dependência temporal. Logo, o mesmo é dado de maneira direta por

$$\langle \phi_u \phi_v F(\phi) \rangle = \int d\mu_* \phi_u \phi_v F(\phi) = (2\zeta_u T_u)^{-1} \mathcal{J}_{u,v} \langle \phi_u^2 \phi_v^2 \rangle, \quad (\text{C.1})$$

onde consideramos $u > N$ e $v \leq N$ fixados. Também utilizamos a definição $\gamma_u = 2\zeta_u T_u$. Vale lembrar que $\zeta_u \equiv \zeta_{u-N}$ e $T_u \equiv T_{u-N}$.

Para os demais termos, necessitamos calcular a expressão da exponencial da matriz \mathcal{A} aplicada a um vetor ϕ no espaço de fase. A partir da expressão (3.41), trocando

M_j por \mathcal{M}_j temos

$$\exp(-\tau\mathcal{A}) = e^{-\tau\frac{\zeta_j}{2}} \cosh(\tau\rho_j) \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\tanh(\tau\rho_j)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2} & 1 \\ -\mathcal{M}_j & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right\}, \quad (\text{C.2})$$

onde $\rho_j = [(\zeta_j/2)^2 - \mathcal{M}_j]^{1/2}$. Estendendo a expressão acima para uma matriz $2N \times 2N$, podemos escrever (ver apêndice B), fixados $u > N$ e $v \leq N$,

$$\begin{aligned} (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_u &= \sum_k (e^{-\tau\mathcal{A}})_{u,k} \phi_k = e^{-\tau\zeta_u/2} \cosh(\tau\rho_u) \phi_u + \frac{1}{\rho_u} \sinh(\tau\rho_u) \left[-\mathcal{M}_u \phi_{u-N} - \frac{\zeta_u}{2} \phi_u \right], \\ (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_v &= \sum_k (e^{-\tau\mathcal{A}})_{v,k} \phi_k = e^{-\tau\zeta_v/2} \cosh(\tau\rho_v) \phi_v + \frac{1}{\rho_v} \sinh(\tau\rho_v) \left[\frac{\zeta_v}{2} \phi_v + \phi_{v+N} \right], \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

onde relembremos que $k \in \{1, \dots, 2N\}$ e $\rho_u \equiv \rho_{u-N}$, já que também temos $\mathcal{M}_u \equiv \mathcal{M}_{u-N}$.

Devemos agora substituir a expressão acima na última média de (3.46). Com isso percebe-se que, devido ao fato de passarmos toda a dependência temporal para o termo da exponencial, as integrais em (3.46), em relação ao parâmetro τ , se resumem a integrais do tipo

$$\int_0^\infty e^{-\beta\tau} \sinh(\alpha\tau) d\tau = \frac{\alpha}{\beta^2 - \alpha^2} \quad \text{e} \quad \int_0^\infty e^{-\beta\tau} \cosh(\alpha\tau) d\tau = \frac{\beta}{\beta^2 - \alpha^2}, \quad (\text{C.4})$$

com $\text{Re}(\beta \pm \alpha) > 0$, onde denotamos $\text{Re}(\cdot)$ como a parte real do argumento. Especificamente, para nosso caso, em particular, teremos o parâmetro β associado aos valores de ζ_j e α associados aos valores de ρ_j . Em resumo, a condição $\text{Re}(\beta \pm \alpha) > 0$ segue diretamente do fato de termos $\text{Re}(\zeta_j/2 \pm \rho_j) > 0$ para todo $j \in \{1, \dots, N\}$. Com efeito, pelas definições de ζ_j e \mathcal{M}_j , dadas na seção 3.2.1, lembremos que ambos sempre serão maiores do que zero. Além disso,

$$\frac{\zeta_j}{2} \pm \rho_j = \frac{\zeta_j}{2} \pm \frac{\zeta_j}{2} \sqrt{1 - \mathcal{M}_j \left(\frac{2}{\zeta_j} \right)^2}.$$

Portanto, se $\zeta_j/2 > \mathcal{M}_j^{1/2}$ a soma acima é real e maior do que zero e menor do que ζ_j . Quando $\zeta_j/2 \leq \mathcal{M}_j^{1/2}$ a soma acima representa um número complexo com parte imaginária diferente de zero e com parte real igual a $\zeta_j/2$. Logo a asserção acima segue do fato de $\zeta_j > 0$ para todo j definido no conjunto especificado.

Nosso interesse é calcular as integrais do definidas em (3.46), ou seja, integrais da forma

$$\int d\mu_* \int_0^\infty d\tau (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_u (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_v W(\phi),$$

onde aqui $W(\phi)$ representa $W_J(\phi)$ e $W_{\lambda J}(\phi)$ definidas em (3.33) e (3.34), respectivamente. Como a integral temporal atua apenas nos termos das exponenciais, podemos escrever, utilizando (C.4) e identidades de soma e produto das funções hiperbólicas,

$$\int_0^\infty d\tau (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_u (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_v = \frac{(\zeta_u + \zeta_v)\mathcal{M}_v}{D_{u,v}} \phi_u \phi_v + \frac{(\mathcal{M}_v - \mathcal{M}_u)}{D_{u,v}} \phi_u \phi_{v+N} \quad (\text{C.5})$$

$$- \frac{\mathcal{M}_u[\zeta_v(\zeta_u + \zeta_v) + (\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v)]}{D_{u,v}} \phi_{u-N} \phi_v - \frac{\mathcal{M}_u(\zeta_u + \zeta_v)}{D_{u,v}} \phi_{u-N} \phi_{v+N} ,$$

onde $D_{u,v} \equiv (\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v)^2 + (\mathcal{M}_u \zeta_v + \mathcal{M}_v \zeta_u)(\zeta_u + \zeta_v)$.

Nosso próximo passo será calcular as integrais associadas aos produtos dos ϕ 's em relação à medida $d\mu_*$ definida em (3.45). Relembrando que, a partir desta medida, fixados $u > N$ e $v \leq N$, teremos $\langle \phi_u^m \phi_v^n \rangle = \langle \phi_u^m \rangle \langle \phi_v^n \rangle$ para todo m e n inteiros não negativos. Além disso, sabemos que quando m ou n for ímpar a média em relação a medida $d\mu_*$ será nula (como mostrada na seção 3.2.1). Com isso, utilizando as expressões para $W_J(\phi)$, $W_{\lambda J}(\phi)$, e as definições para A_0 e $\mathcal{P}(\phi)$, obtemos

$$\int d\mu_* \int_0^\infty d\tau \quad (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_u (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_v W_J(\phi) = \quad (\text{C.6})$$

$$- (\mathcal{M}_v - \mathcal{M}_u)(D_{u,v})^{-1} (\gamma_u^{-1} + \gamma_v^{-1}) \mathcal{J}_{u,v} \langle \phi_u^2 \phi_{v+N}^2 \rangle +$$

$$- \frac{\zeta_u + \zeta_v}{D_{u,v}} [\mathcal{M}_u \zeta_v \gamma_v^{-1} \langle \phi_{u-N}^2 \phi_{v+N}^2 \rangle - \mathcal{M}_v \zeta_u \gamma_u^{-1} \langle \phi_u^2 \phi_v^2 \rangle] \mathcal{J}_{v,u}^\dagger$$

$$- \frac{\mathcal{M}_u}{D_{u,v}} [(\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v) + \zeta_v(\zeta_u + \zeta_v)] \times \{ (M_u \gamma_u^{-1} + M_v \gamma_v^{-1}) \langle \phi_{u-N}^2 \phi_v^2 \rangle \mathcal{J}_{v,u}^\dagger \} ,$$

e

$$\int d\mu_* \int_0^\infty d\tau \quad (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_u (e^{-\tau\mathcal{A}}\phi)_v W_{\lambda J}(\phi) = - \frac{\mathcal{M}_u}{D_{u,v}} [(\mathcal{M}_u - \mathcal{M}_v) + \zeta_v(\zeta_u + \zeta_v)] \times$$

$$\{ [\lambda_{u-N} \langle \phi_{u-N} \mathcal{P}'(\phi_{u-N}) \phi_v^2 \rangle \gamma_u^{-1} + \lambda_v \langle \phi_{u-N} \mathcal{P}'(\phi_v) \phi_v \rangle \gamma_v^{-1}] \mathcal{J}_{v,u}^\dagger \} . \quad (\text{C.7})$$

Portanto a expressão (3.47) segue diretamente de (C.1), (C.6) e (C.7).

C.2 Expressão para o fluxo de calor

Como vimos na seção 3.2.1, o fluxo do calor do sistema é obtido via

$$\mathcal{F}_{u \rightarrow v} = \frac{\mathcal{J}_{u-N,v}}{2} (\langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi - \langle \varphi_{u-N} \varphi_{v+N} \rangle_\varphi) , \quad (\text{C.8})$$

onde, como sempre, fixamos $u > N$ e $v \leq N$ ($u - N \neq v$). Utilizando o método aproximativo, descrito em capítulos anteriores, para as funções de correlações de dois

pontos de uma cadeia de osciladores anarmônicos com reservatórios auto-consistentes, escrevemos $\langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi$ em função das médias sobre as componentes de um processo ϕ mais simples do que φ . Além disso, essas médias são calculadas em relação a uma distribuição de equilíbrio $d\mu_*$. A expressão aproximativa para $\langle \varphi_u \varphi_v \rangle_\varphi$ é dada por (3.47) e, na seção anterior, mostramos como obtê-la. Para encontrar o termo $\langle \varphi_{u-N} \varphi_{v+N} \rangle_\varphi$ basta substituímos v por $u - N$ e u por $v + N$ nas expressões da seção anterior. Depois, basta notarmos que $\mathcal{J}_{u,v} = \mathcal{J}_{v+N,u-N}$ para quaisquer $u > N$ e $v \leq N$ fixados. Isso acontece porque a matriz J , de tamanho $N \times N$, que define \mathcal{J} , é simétrica por definição.

O que falta fazer, agora, é calcular o valores das médias dos respectivos ϕ 's utilizando a medida de equilíbrio $d\mu_*$. Para isso, perceba que é necessário encontrarmos apenas os valores de $\langle \phi_u^2 \rangle$, $\langle \phi_v^2 \rangle$ e $\langle \phi_v^4 \rangle$ (ver (3.47), lembrando que $\mathcal{P}(\phi) = \phi^4/4$). Para o primeiro termo a média é mais simples. Nesse caso

$$\langle \phi_u^2 \rangle = \int d\mu_* \phi_u^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_u \phi_u^2 e^{-\frac{\phi_u^2}{2T_u}}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_u e^{-\frac{\phi_u^2}{2T_u}}} = \frac{\int_0^{\infty} d\phi_u \phi_u^2 e^{-\frac{\phi_u^2}{2T_u}}}{\int_0^{\infty} d\phi_u e^{-\frac{\phi_u^2}{2T_u}}} = T_u. \quad (\text{C.9})$$

As duas outras médias a distribuição associada não é Gaussiana como no caso anterior. Especificamente, temos

$$\langle \phi_v^2 \rangle = \int d\mu_* \phi_v^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_v \phi_v^2 e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_v e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}} = \frac{\int_0^{\infty} d\phi_v \phi_v^2 e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}}{\int_0^{\infty} d\phi_v e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}} \quad (\text{C.10})$$

e

$$\langle \phi_v^4 \rangle = \int d\mu_* \phi_v^4 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_v \phi_v^4 e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_v e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}} = \frac{\int_0^{\infty} d\phi_v \phi_v^4 e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}}{\int_0^{\infty} d\phi_v e^{-\frac{M_v \phi_v^2}{2T_v} - \lambda_v \frac{\phi_v^4}{4T_v}}} \quad (\text{C.11})$$

Vamos trabalhar primeiramente apenas com a integral (C.10). Fazendo a mudança de variável

$$\phi_v^4 = \frac{4zT_v}{\lambda_v},$$

podemos reescrever (C.10) como

$$\langle \phi_v^2 \rangle = \frac{2T_v^{1/2}}{\lambda_v^{1/2}} \frac{\int_0^{\infty} dz z^{-1/4} \exp \left[\frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} z^{1/2} - z \right]}{\int_0^{\infty} dz z^{-3/4} \exp \left[\frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} z^{1/2} - z \right]} \quad (\text{C.12})$$

Note que se fizermos $M_v = 0$ na expressão acima teremos

$$\langle \phi_v^2 \rangle = 2 \frac{T_v^{1/2} \Gamma(3/4)}{\lambda_v^{1/2} \Gamma(1/4)},$$

onde $\Gamma(\cdot)$, representa a função Gamma, i.e.,

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt.$$

Verifiquemos, agora, que sob um regime de alta anarmonicidade, explicitamente, considerando λ_v suficientemente grande e M_v suficientemente pequeno de modo que

$$\frac{M_v}{\lambda_v^{1/2} T_v^{1/2}} \ll 1, \quad (\text{C.13})$$

podemos escrever $\langle \phi_v^2 \rangle$ aproximadamente como

$$\langle \phi_v^2 \rangle = 2c_1 \frac{T_v^{1/2}}{\lambda_v^{1/2}}. \quad (\text{C.14})$$

Utilizando a condição (C.13), escrevemos

$$\exp \left[-\frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2} z^{1/2}} \right] = 1 - \frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} z^{1/2} + \mathcal{O} \left(\frac{M_v^2}{T_v \lambda_v} z \right),$$

onde o símbolo $\mathcal{O}(\cdot)$ representa os termos de ordem menores ou iguais às especificadas no argumento. Substituindo o resultado acima nas integrais do numerador e denominador de (C.12), podemos reescrevê-los, respectivamente, como

$$\int_0^\infty dz z^{-1/4} \exp \left[\frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} z^{1/2} - z \right] = \Gamma(3/4) - \frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} \Gamma(5/4) + \mathcal{O} \left(\frac{M_v^2}{T_v \lambda_v} \right),$$

e

$$\int_0^\infty dz z^{-3/4} \exp \left[\frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} z^{1/2} - z \right] = \Gamma(1/4) - \frac{M_v}{T_v^{1/2} \lambda_v^{1/2}} \Gamma(3/4) + \mathcal{O} \left(\frac{M_v^2}{T_v \lambda_v} \right).$$

Portanto, considerando o regime de alta anarmonicidade (C.13), podemos escrever (C.14), já que os termos dominantes no numerador e denominador são respectivamente $\Gamma(3/4)$ e $\Gamma(1/4)$.

Falta ainda calcular $\langle \phi_v^4 \rangle$. Entretanto, este último procedimento adotado acima pode ser igualmente aplicado para esse caso (fazemos a mesma mudança de variável

para a realização da integral e, além disso, trabalhamos com o mesmo regime de alta anarmonicidade). Segue então que podemos escrever

$$\langle \phi_v^4 \rangle = 4c_2 \frac{T_v}{\lambda_v}. \quad (\text{C.15})$$

Em resumo, devido à dificuldade de realizarmos a integral associada a ϕ_v , fazemos uma estimativa para os valores médios $\langle \phi_v^2 \rangle$ e $\langle \phi_v^4 \rangle$ dados, respectivamente, por (C.14) e (C.15), em um regime de alta anarmonicidade. Entretanto, os parâmetros c_1 e c_2 em (C.14) e (C.15), ainda devem ser ajustados. Para isso iremos utilizar (C.8) e as expressões aproximativas para as funções de correlação de dois pontos.

Uma vez que obtemos valor de $\langle \phi_v^2 \rangle$ podemos escrever \mathcal{M}_v como

$$\mathcal{M}_v = M_v + \lambda_v \langle \phi_v^2 \rangle \approx M_v + 2c_1 \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2} \approx 2c_1 \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2}, \quad (\text{C.16})$$

onde utilizamos o regime (C.13). Lembrando em nossa notação $\mathcal{M}_u \equiv \mathcal{M}_{u-N}$, também teremos seu valor dado pelo último termo de (C.16), i.e., $\mathcal{M}_u \approx 2c_1 \lambda_u^{1/2} T_u^{1/2}$. Substituindo esses valores na expressão para o fluxo de calor no sistema (C.8), das expressões das médias (C.9)-(C.11), encontramos o fluxo dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{u-N \rightarrow v} = & \frac{\mathcal{J}_{u,v}^2 c_1^2}{D_{u,v}} [c_1 (\lambda_u^{1/2} T_u^{1/2} - \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2})^2 + (\zeta_v \lambda_u^{1/2} T_u^{1/2} + \zeta_u \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2})(\zeta_u + \zeta_v)] \times \\ & \left(\frac{T_u^{1/2}}{\zeta_v \lambda_u^{1/2}} - \frac{T_v^{1/2}}{\zeta_u \lambda_v^{1/2}} \right) - \frac{\mathcal{J}_{u,v}^2 c_1}{\zeta_u \zeta_v D_{u,v}} (\lambda_u^{1/2} T_u^{1/2} - \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2})(\zeta_u T_u + \zeta_v T_v) \\ & + \frac{4\mathcal{J}_{u,v}^2 c_1^2 c_2}{\zeta D_{u,v}} [2c_1 (\lambda_u T_u - \lambda_v T_v) + (\zeta_v \lambda_u^{1/2} T_u^{1/2} - \zeta_u \lambda_v^{1/2} T_v^{1/2})(\zeta_u + \zeta_v)] \times \\ & \left(\frac{T_v^{1/2}}{\zeta_u \lambda_v^{1/2}} - \frac{T_u^{1/2}}{\zeta_v \lambda_u^{1/2}} \right) + \frac{2\mathcal{J}_{u,v}^2 c_1^2}{D_{u,v}} (\zeta_u + \zeta_v)(T_u - T_v). \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Por fim, ajustamos os parâmetros c_1 e c_2 de maneira que $\mathcal{F}_{u-N \rightarrow v} = 0$ quando $T_u = T_v = T$, ou seja, quando o sistema está em equilíbrio térmico requeremos que não exista fluxo na cadeia. Quando colocamos todas as temperaturas iguais a um T arbitrário em (C.17), podemos separar a expressão em uma parte que multiplica T e outra que multiplica $T^{3/2}$. Cada parte deve se anular individualmente já que multiplicam diferentes potências em T . Segue então, anulando a primeira expressão que multiplica T , que c_2 deve obedecer

$$1 - 4c_2 = 0,$$

o que implica $c_2 = 1/4$. Anulando a segunda expressão que multiplica o termo $T^{3/2}$ e já substituindo o valor de c_2 , obtemos

$$c_1(4c_1^2 - 1) = 0 .$$

A equação acima apresenta como soluções os resultados 0, $-1/2$ e $1/2$. Desde que a média de função de correlação em questão não pode ser nula nem negativa, concluímos que $c_1 = 1/2$. Estes resultados de c_1 e c_2 substituídos em (C.17) resultam em

$$\mathcal{F}_{u-N \rightarrow v} = \frac{\mathcal{J}_{u,v}^2}{D_{u,v}} (\zeta_u + \zeta_v)(T_u - T_v) . \quad (\text{C.18})$$

Para obter a expressão do fluxo como em (3.49), basta colocar $u - N = j$ e $v = j + 1$, o que implica em

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{J_{j,j+1}^2}{D_{j,j+1}} (\zeta_j + \zeta_{j+1})(T_j - T_{j+1}) , \quad (\text{C.19})$$

onde considerando o regime de alta anarmonicidade, escrevemos

$$\begin{aligned} D_{j,j+1} &= (\mathcal{M}_j - \mathcal{M}_{j+1})^2 + (\mathcal{M}_j \zeta_{j+1} + \mathcal{M}_{j+1} \zeta_j)(\zeta_j + \zeta_{j+1}) \\ &\approx 4c_1^2 (\lambda_j^{1/2} T_j^{1/2} - \lambda_{j+1}^{1/2} T_{j+1}^{1/2}) + 2c_1 (\zeta_j + \zeta_{j+1}) (\zeta_{j+1} \lambda_j^{1/2} T_j^{1/2} + \zeta_j \lambda_{j+1}^{1/2} T_{j+1}^{1/2}) . \end{aligned}$$

Reescalando as massas das partículas, i.e., trocando $\lambda_j \rightarrow \lambda/m_j^2$, $J_{j,j+1} \rightarrow J/(m_j m_{j+1})$ e tomando $\zeta_j = \zeta$ para todo $j \in \{1, \dots, N\}$, temos (3.49) como requerido.

Apêndice D

Implementação numérica

Neste apêndice apresentamos apenas dois exemplos de rotinas utilizadas para os cálculos numéricos utilizados no Cap.6, a fim de deixarmos claro o procedimento adotado nessa parte do trabalho. Vamos apresentar as duas rotinas em linguagem Fortran. Nossa rotina de inversão de matrizes é dada em dois passos: primeiro a subrotina DGETF2 faz uma decomposição LU da matriz de interesse; depois a subrotina DGETRI inverte a matriz resultante. Utilizamos o pacote LAPACK fornecido em <http://gams.nist.gov/>.

Chamamos a atenção de que, além de efetuarmos vários outros cálculos para outros exemplos (basicamente fazemos apenas algumas pequenas mudanças dos dois casos apresentados), esses cálculos numéricos foram repetidos de maneira independente no Mathematica e Mathcad, com o intuito de confirmar nossos resultados. Escolhemos apresentar apenas a rotina em Fortran por conveniência.

D.1 Exemplo de rotina para o caso homogêneo

Adiante apresentamos uma das rotinas escritas em linguagem Fortran para o cálculo do inverso do fluxo de calor para o calo em que temos $\mathcal{K}_{j,\ell} = 1/2^{|j-\ell|}$. Utilizamos aqui $T_1 = 2$ e $T_N = 1$.

```
program matriz
implicit none
integer LWORK, LDA, INFO1, INFO2
integer ii, i, j, k, N
```

```

real*8 d, c
real*8, dimension(:), allocatable ::a(:,:),b(:)
real*8, dimension(:), allocatable ::WORK(:)
integer, dimension(:),allocatable :: IPIV(:)

WRITE (*,*) 'Tamanho da matriz'
READ (*,*) N
Allocate(a(N-1,N-1),b(N-1), WORK(N-1),IPIV(N-1))

LWORK = N-1
LDA = N-1

call matriz_a(a,N)
call DGETF2(N-1,N-1,a,LDA,IPIV,INFO1)
call DGETRI(N-1,a,LDA,IPIV,WORK,LWORK,INFO2)
call vetor_b(b,N)
c=0
do k=1,N-1
c=c+a(1,k)*b(k)
enddo
d=1.0/c
write(*,*) N-1, d, INFO1, INFO2
end

subroutine matriz_a(a,n)
integer i, j, n
real*8 a(n-1,n-1),tot1
a(1,1)=-1.0
do j=2,n-1
a(1,j)= -1.0/(2.0**(j-1.0))
enddo
do i=2,n-1
a(i,1)= 0.0

```

```

enddo
tot1= 0.5
do i=1,n-2
tot1 = tot1 + 1.0/(2.0**i)
enddo
a(2,2)= tot1
do i=3,n-1
a(i,2)= -1.0/(2.0**(i-2.0))
enddo
do j=3,n-1
do i=2,n-1
if (i.gt.j) then
a(i,j) = a(i-j+2,2)
else
if (i.eq.j) then
a(i,j)= a(i-1,j-1) + 1.0/(2.0**(i-1.0))-1.0/(2.0**(n-j+1.0))
else
a(i,j)=a(j-i+2,2)
endif
endif
enddo
enddo
return
end

```

```

subroutine vetor_b(b,n)
integer i,n
real*8 b(n-1), tot
tot=0
do i=1,n
tot = tot+1.0/(2.0**i)
enddo
t1=2.0

```



```

tn=1.0
b(1) = -tot*t1 + tn/(2.0**(n-1.0))
do i=2,n-1
b(i) = t1/(2.0**(i-1.0)) + tn/(2.0**(n-i))
enddo
return
end

```

```

include 'dgetrf.f'
include 'DGETRI.f'

```

D.2 Exemplo de rotina para o caso não homogêneo

Adiante mostramos uma das rotinas, em Fortran, utilizadas para encontrar a retificação térmica em um sistema não homogêneo com $\mathcal{K}_{j\ell}$ do tipo $g(|j - \ell|)/(c_j T_j^\alpha + c_\ell T_\ell^\alpha)$, onde $g(|j - \ell|) \sim 1/|j - \ell|^{1.1}$ e $c_j = j$. Lembrando que nesse caso utilizamos $T_j = T + a_j \varepsilon$, para os reservatórios das extremidades utilizamos, aqui, $T = 1$, $a_1 = 2$, $a_N = 1$ e $b_1 = b_N = 0$.

```

program matriz
implicit none
integer N, LWORK, LDA, INFO1, INFO2
integer ii, i, j, k
real*8 r,t1,tn,alpha,T,ts1,tsn,F1,F1inv,F2,F2inv,RetF1,RetF2,Fator
real*8, dimension(:), allocatable ::a(:,:),b(:),d(:,:),binv(:)
real*8, dimension(:), allocatable ::z(:),zinv(:),x(:),WORK(:)
real*8, dimension(:), allocatable ::u(:),uinv(:),h(:),hinv(:)
real*8, dimension(:), allocatable ::soma1(:),soma1inv(:)
integer, dimension(:),allocatable :: IPIV(:)
r=100.0
t1=2.0
tn=1.0
ts1=0.0

```

```

tsn=0.0
T=1.0
alpha=1.5

WRITE (*,*) 'Tamanho da matriz'
READ (*,*) N
Allocate(a(N-2,N-2),b(N-2),z(N-2),d(N-2,N-2),WORK(N-2),IPIV(N-2))
Allocate(binv(N-2),zinv(N-2),x(N-2),u(N-2),uinv(N-2),h(N-2))
Allocate(hinv(N-2),soma1(N-2),soma1inv(N-2))

LWORK = N-2
LDA = N-2

call matriz_a(a,N) call matriz_d(d,N)
print*, ' '
call DGETF2(N-2,N-2,d,LDA,IPIV,INFO1)
call DGETRI(N-2,d,LDA,IPIV,WORK,LWORK,INFO2)
call vetor_b(b,N)
do i=1,N-2
z(i)=0
do k=1,N-2
z(i)=z(i)+d(i,k)*b(k)
enddo
enddo
call vetor_binv(binv,N)
do i=1,N-2
zinv(i)=0
do k=1,N-2
zinv(i)=zinv(i)+d(i,k)*binv(k)
enddo
enddo
do i=1,N-2
x(i)=z(i)+zinv(i)

```

```

enddo

do i=2,N-3
soma1(i)=0
do k=1,i-1
soma1(i)=soma1(i)+(r/(abs(i-k)**1.1))*((z(i)-z(k))/(((i+k+2.0)**
#2.0)*T))*(z(i)*(i+1.0)+z(k)*(k+1.0))
enddo
do k=i+1,N-2
soma1(i)=soma1(i)+(r/(abs(i-k)**1.1))*((z(i)-z(k))/(((i+k+2.0)**
#2.0)*T))*(z(i)*(i+1.0)+z(k)*(k+1.0))
enddo
soma1(i)=soma1(i)+(r/(i**1.1))*((z(i)-t1)/(((i+2.0)**2.0)*T))*(
#z(i)*(i+1.0)+t1*1.0)+(r/(abs(i+1.0-N)**1.1))*((z(i)-tn)/(((i+1.0+N
#)**2.0)*T))*(z(i)*(i+1.0)+tn*N)
enddo
soma1(1)=0
do k=2,N-2
soma1(1)=soma1(1)+(r/(abs(1.0-k)**1.1))*((z(1)-z(k))/(((1.0+k+2.0
#)**2.0)*T))*(z(1)*(1.0+1.0)+z(k)*(k+1.0))
enddo
soma1(1)=soma1(1)+(r/(1.0**1.1))*((z(1)-t1)/(((1.0+2.0)**2.0)*T))*
#(z(1)*(1.0+1.0)+t1*1.0)+(r/(abs(1.0+1.0-N)**1.1))*((z(1)-tn)/(((
#1.0+1.0+N)**2.0)*T))*(z(1)*(1.0+1.0)+tn*N)

soma1(N-2)=0
do k=1,N-3
soma1(N-2)=soma1(N-2)+(r/(abs(N-2-k)**1.1))*((z(N-2)-z(k))/(((N-
#2+k+2.0)**2.0)*T))*(z(N-2)*(N-2+1.0)+z(k)*(k+1.0))
enddo
soma1(N-2)=soma1(N-2)+(r/((N-2)**1.1))*((z(N-2)-t1)/(((N-2.0+2.0)*
**2.0)*T))*(z(N-2)*(N-2.0+1.0)+t1*1.0)+(r/(abs(N-2.0+1.0-N)**1.1))*
#((z(N-2)-tn)/(((N-2.0+1.0+N)**2.0)*T))*(z(N-2)*(N-2.0+1.0)+tn*N)

```

```

do i=1,N-2 h(i)= (r/(i**1.1))*(ts1/(1.0+i+1.0))+r/(abs(N-(i+1.0))**1.1)*(
#tsn/(N+i+1.0))+alpha*soma1(i)
enddo
do i=1,N-2
u(i)=0
do k=1,N-2
u(i)=u(i)+d(i,k)*h(k)
enddo
enddo

do i=2,N-3
soma1inv(i)=0
do k=1,i-1
soma1inv(i)=soma1inv(i)+(r/(abs(i-k)**1.1))*((zinv(i)-zinv(k))/(
#((i+k+2.0)**2.0)*T))*(zinv(i)*(i+1.0)+zinv(k)*(k+1.0)) enddo do k=i+1,N-2
soma1inv(i)=soma1inv(i)+(r/(abs(i-k)**1.1))*((zinv(i)-zinv(k))/(
#((i+k+2.0)**2.0)*T))*(zinv(i)*(i+1.0)+zinv(k)*(k+1.0))
enddo
soma1inv(i)=soma1inv(i)+(r/(i**1.1))*((zinv(i)-tn)/(((i+2.0)**
#2.0)*T))*(zinv(i)*(i+1.0)+tn*1.0)+(r/(abs(i+1.0-N)**1.1))*((
#zinv(i)-t1)/(((i+1.0+N)**2.0)*T))*(zinv(i)*(i+1.0)+t1*N)
enddo
soma1inv(1)=0
do k=2,N-2
soma1inv(1)=soma1inv(1)+(r/(abs(1.0-k)**1.1))*((zinv(1)-zinv(k))/
#(((1.0+k+2.0)**2.0)*T))*(zinv(1)*(1.0+1.0)+zinv(k)*(k+1.0))
enddo
soma1inv(1)=soma1inv(1)+(r/(1.0**1.1))*((zinv(1)-tn)/(((1.0+2.0)**
#2.0)*T))*(zinv(1)*(1.0+1.0)+tn*1.0)+(r/(abs(1.0+1.0-N)**1.1))*((
#zinv(1)-t1)/(((1.0+1.0+N)**2.0)*T))*(zinv(1)*(1.0+1.0)+t1*N)
soma1inv(N-2)=0
do k=1,N-3
soma1inv(N-2)=soma1inv(N-2)+(r/(abs(N-2-k)**1.1))*((zinv(N-2)-

```

```

#zinv(k))/(((N-2+k+2.0)**2.0)*T))*(zinv(N-2)*(N-2+1.0)+zinv(k)*(k+
#1.0))
enddo
soma1inv(N-2)=soma1inv(N-2)+(r/((N-2)**1.1))*((zinv(N-2)-tn)/(((N-
#2.0+2.0)**2.0)*T))*(zinv(N-2)*(N-2.0+1.0)+tn*1.0)+(r/(abs(N-2.0+
#1.0-N)**1.1))*((zinv(N-2)-t1)/(((N-2.0+1.0+N)**2.0)*T))*(zinv(N-2)
#*(N-2.0+1.0)+t1*N)

do i=1,N-2
hinv(i)= (r/(i**1.1))*(tsn/(1.0+i+1.0))+r/(abs(N-(i+1.0))**1.1))*
#(ts1/(N+i+1.0))+alpha*soma1inv(i)
enddo
do i=1,N-2
uinv(i)=0
do k=1,N-2
uinv(i)=uinv(i)+d(i,k)*hinv(k)
enddo
enddo

F1=0
do i=1,N-2
F1=F1+(r/(i**1.1))*(1/((i+2.0)*T**alpha))*(t1-z(i))
enddo
F1=F1+(r/((N-1)**1.1))*(1/((N+1.0)*T**alpha))*(t1-tn)

F1inv=0
do i=1,N-2
F1inv=F1inv+(r/(i**1.1))*(1/((i+2.0)*T**alpha))*(tn-zinv(i))
enddo
F1inv=F1inv+(r/((N-1)**1.1))*(1/((N+1.0)*T**alpha))*(tn-t1)
RetF1=F1+F1inv
write(*,*) F1, F1inv
print*, ' '

```

```

F2=0
do i=1,N-2
F2=F2+(r/(i**1.1))*(1/((i+2.0)*T**alpha))*(ts1-u(i))-alpha*(r/(i**
#1.1))*((t1-z(i))*(1.0*t1+(i+1)*z(i))/(((i+2.0)**2.0)*T**(alpha+1.0
#)))
enddo
F2=F2+(r/((N-1.0)**1.1))*(1/((N-1.0+2.0)*T**alpha))*(ts1-tsn)-
#alpha*(r/((N-1.0)**1.1))*((t1-tn)*(1.0*t1+(N-1.0+1.0)*tn)/(((N-1.0
#+2.0)**2.0)*T**(alpha+1.0)))

F2inv=0
do i=1,N-2
F2inv=F2inv+(r/(i**1.1))*(1/((i+2.0)*T**alpha))*(tsn-uinv(i))-
#alpha*(r/(i**1.1))*((tn-zinv(i))*(1.0*tn+(i+1)*zinv(i))/(((i+2.0)
**2.0)*T**(alpha+1.0)))
enddo
F2inv=F2inv+(r/((N-1.0)**1.1))*(1/((N-1.0+2.0)*T**alpha))*(tsn-ts1
#)-alpha*(r/((N-1.0)**1.1))*((tn-t1)*(1.0*tn+(N-1.0+1.0)*t1)/(((N-
#1.0+2.0)**2.0)*T**(alpha+1.0)))

RetF2=F2+F2inv
write(*,*) F2, F2inv
print*, ' '
Fator=RetF2/F1

write(*,*) 'fator de ret=', Fator, INFO1, INFO2
end

subroutine matriz_a(a,n)
implicit none
double precision a(n-2,n-2), r
integer n
integer i,j,m

```

```

a(1,1)=0
r=100.0
do i=3,n-1
a(i-1,1)=(-r)/(abs(i-2)**1.1)
enddo
do j=2,n-2
do i=1,n-2
if (i.gt.j) then
a(i,j) = a(i-j+1,1)
else
if (i.lt.j) then
a(i,j)=a(j-i+1,1)
else
a(i,j)=0
endif
endif
enddo
enddo
return
end

```

```

subroutine matriz_d(d,n)
implicit none
double precision a(n-2,n-2), d(n-2,n-2), r, soma
integer n
integer i,j,m
call matriz_a(a,n)
r=100.0
d(1,1)=0
do i=2,n-2
d(i,1)=(1.0/((i+1.0)+2.0))*a(i,1)
enddo
do i=1,n-2

```

```

do j=1,n-2
if (i.eq.j) then
d(i,j)=0
else
d(i,j)=(1.0/((i+1.0)+(j+1.0)))*a(i,j)
endif
enddo
enddo
do i=1,n-2
soma=0
do j=1,n-2
soma=soma-d(i,j)
enddo
d(i,i)=soma+(1.0/((i+1)+n))*(r/(abs(n-(i+1))*1.1))+(1.0/((i+1)+
#1))*(r/(i**1.1))
enddo
return
end

```

```

subroutine vetor_b(b,n)
implicit none
integer i,n,j
real*8 b(n-2), t1, tn, r
t1=2.0
tn=1.0
r=100.0
do i=1,n-2
b(i)=t1*(1.0/(1.0+(i+1)))*(r/(i**1.1)) + tn*(1.0/(n+(i+1)))*(r/(
#abs(n-(i+1))*1.1))
enddo
return
end

```



```

subroutine vetor_binv(binvs,n)
implicit none
integer i,n,j
real*8 binvs(n-2, t1, tn, r
t1=2.0
tn=1.0
r=100.0
do i=1,n-2
binvs(i)=tn*(1.0/(1.0+(i+1)))*(r/(i**1.1))+t1*(1.0/(n+(i+1)))*(r/
#(abs(n-(i+1))**1.1))
enddo
return
end

include 'dgetrf.f'
include 'DGETRI.f'

```

Bibliografia

- [1] F. W. Sears e G. L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Inc., 3a edição (1986).
- [2] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., 2a edição (1987).
- [3] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford Universit Press, Inc (1971).
- [4] J. L. Lebowitz, Rev. Mod. Phys. **71**, 346 (1999).
- [5] D. Ruelle, Physica A **263**, 540 (1999).
- [6] D. Ruelle, Nature **414**, 6861 (2001).
- [7] J.-P. Eckmann, C.-A. Pillet, e L. Rey-Bellet, Commun. Math. Phys. **201**, 657 (1999).
- [8] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, J. Lukkarinen e S. Olla, J. Stat. Phys. **134**, 1097 (2009).
- [9] G. Gallavotti e E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).
- [10] G. Gallavotti e E. G. D. Cohen, J. Stat. Phys. **80**, 931 (1995).
- [11] S. R. de Groot e P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New York (1984).
- [12] F. Bonetto, J. L. Lebowitz e L. Rey-Bellet, Mathematical Physics 2000 (2001).
- [13] S. Lepri, R. Livi e A. Politi, Phys. Rep. **377**, 1 (2003).
- [14] A. Dhar, Adv. Phys. **57**, 457 (2008).

- [15] G. P. Tsironis, A. R. Bishop, A. V. Savin e A. V. Zolotaryuk, *Phys. Rev. E* **60**, 6610 (1999).
- [16] A. V. Savin e O. V. Gendelman, *Phys. Rev. E* **67**, 041205 (2003).
- [17] O. V. Gendelman e A. V. Savin, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 074301 (2004).
- [18] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, e E. Lieb, *J. Math. Phys.* **8**, 1073 (1967).
- [19] A. Casher e J. L. Lebowitz, *J. Math. Phys.* **12**, 1701 (1971).
- [20] C.W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar e A. Zettl, *Science* **314**, 1121 (2006).
- [21] F. Bonetto, J. L. Lebowitz e J. Lukkarinen, *J. Stat. Phys.* **116**, 783 (2004).
- [22] M. Bolsterli, M. Rich e W. M. Visscher, *Phys. Rev. A* **4**, 1086 (1970).
- [23] E. Pereira e R. Falcão, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 100601 (2006); E. Pereira e R. Falcão, *Phys. Rev. E* **70**, 046105 (2004).
- [24] R. Falcão, A. Francisco Neto e E. Pereira, *Theor. and Math. Phys.* **156**, (1) 1081 (2008).
- [25] J. Bricmont e A. Kupiainen, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 214301 (2007).
- [26] J. Bricmont e A. Kupiainen, *Commun. Math. Phys.* **274**, 555 (2007).
- [27] R. Lefevere e A. Schenckel, *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, L02001 (2006).
- [28] C. Bernardin e S. Olla, *J. Stat. Phys.* **121**, 271 (2005).
- [29] N. Li, J. Ren, L. Wang, G. Zhang, P. Hänggi, e B. Li, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1045 (2012).
- [30] L. Wang e B. Li, *Physics World* **21**, 27 (2008); G. Casati, *Nature Nanotech.* **2**, 23 (2007).
- [31] M. Terraneo, M. Peyrard e G. Casati, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 094302 (2002).
- [32] B. Li, L. Wang e G. Casati, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 184301 (2004).

- [33] B. Hu, L. Yang e Y. Zhang, Phys. Rev. Lett. **97**, 124302 (2006).
- [34] B. Li, L. Wang e G. Casati, Appl. Phys. Lett. **88**, 143501 (2006).
- [35] L. Wang e B. Li, Phys. Rev. Lett. **99**, 177208 (2007).
- [36] L. Wang e B. Li, Phys. Rev. Lett. **101**, 267203 (2008).
- [37] F. Barros, H. C. F. Lemos e E. Pereira, Phys. Rev. E **74**, 052102 (2006).
- [38] E. Pereira e R. B. Solha, Phys. Rev. E **81**, 062101 (2010).
- [39] E. Pereira, L. M. Santana e R. R. Ávila, Phys. Rev. E **84**, 011116 (2011).
- [40] L. M. Santana e E. Pereira, Phys. Rev. E **86**, 032105 (2012).
- [41] L. M. Santana, *Propriedades do transporte de calor em cristais harmônicos e anarmônicos com massas alternadas*. Dissertação de Mestrado em Física, UFMG (2012).
- [42] G. Mahan, B. Sales e J. Sharp, Phys. Today **50**, 42 (1997); F. J. DiSalvo, Science **285**, 703 (1999); M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial e P. Gogna, Adv. Mater. **19**, 1043 (2007).
- [43] J.P. Eckmann e C. Mejía-Monasterio, Phys. Rev. Lett. **97**, 094301 (2006).
- [44] D. Segal e A. Nitzan, Phys. Rev. Lett. **94**, 034301 (2005).
- [45] N. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 033107 (2009); N. Yang, G. Zhang e B. Li, Appl. Phys. Lett. **93**, 243111 (2008); M. Hu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 211908 (2008).
- [46] N. Yang, N. Li, L. Wang e B. Li, Phys. Rev. B **76**, 020301(R) (2007).
- [47] E. Pereira e H. C. F. Lemos, Phys. Rev. E **78**, 031108 (2008).
- [48] D. Segal, Phys. Rev. E **79**, 012103 (2009).
- [49] E. Pereira, Phys. Rev. E **82**, 040101(R) (2010).
- [50] E. Pereira, Physica A **390**, 4131 (2011).

- [51] K. Aoki, J. Lukkarine e H. Spohn, *J. Stat. Phys.* **124**, 1105 (2006).
- [52] K. Aoki e D. Kusnezov, *Phys Lett. A* **265**, 250 (2000).
- [53] N. Li e B. Li, *Phys. Rev. E* **76**, 011108 (2007).
- [54] E. Pereira, *Phys. Rev. E* **83**, 031106 (2011).
- [55] J. Wang, E. Pereira e G. Casati, *Phys. Rev. E* **86**, 010101(R) (2012).
- [56] R. R. Ávila e E. Pereira, *J. Phys. A: Math. Theor.* **46**, 055002 (2013).
- [57] M. Alaghemandi, F. Leroy, F. Müller-Plathe e M.C. Böhm, *Phys. Rev. B* **81**, 125410 (2010).
- [58] E. Pereira, H. C. F. Lemos e R. R. Ávila, *Phys. Rev. E* **84**, 061135 (2011).
- [59] D. He, S. Buyukdagli e B. Hu, *Phys. Rev. B* **80**, 104302 (2009).
- [60] D. He, B-q. Ai, H-K. Chan e B. Hu, *Phys. Rev. E* **81**, 041131 (2010).
- [61] W-R. Zhong, P. Yang, B-Q. Ai, Z-G. Shao e B. Hu, *Phys. Rev. E* **79**, 050103(R) (2009).
- [62] Z-G. Shao e L. Yang, *EPL* **94**, 34004 (2011).
- [63] W-R. Zhong, M-P Zhang, B-Q Ai e B. Hu, *Phys. Rev. E* **84**, 031130 (2011).
- [64] E. Pereira e R. R. Ávila. Trabalho submetido à publicação.
- [65] H. Suzuura e T. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 266603 (2002); T. N. Teles, F. P. da C. Benetti, R. Pakter e Y. Levin, *ibid.* **109**, 230601 (2012); I. Duchemin, T. Deutsch e X. Blase, *ibid.* **109**, 167801 (2012); M. Kastner, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 167 (2008).
- [66] A. Dhar e D. Roy, *J. Stat. Phys.* **125**, 801 (2006).
- [67] Y. Dubi e M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131 (2011).
- [68] B. Øksendal, *Stochastic differential equations: An introduction with applications*, Springer, 6a edição (1999).

- [69] G. W. Ford, M. Kac e P. Mazur. *J. Math. Phys.* **6**, 504 (1965).
- [70] G. Benenti, G. Casati e J. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 070604 (2013); G. Casati, C. Mejía-Monasterio e T. Prosen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 016601 (2008); M. Horvat, T. Prosen e G. Casati, *Phys. Rev. E* **80**, 010102(R) (2009).
- [71] R. B. Solha. *Condução de calor em cadeias de osciladores harmônicos com massas alternadas*. Dissertação de Mestrado em Física, UFMG (2010).
- [72] E. Pereira, R. Falcao e H. C. F. Lemos, *Phys. Rev. E* **87**, 032158 (2013).
- [73] E. Pereira, *Physica A* **388**, 4695 (2009).
- [74] B. Li, G. Casati, J. Wang e T. Prosen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 254301 (2004).
- [75] E. Pereira, *Phys. Lett. A*, **374**, 1933 (2010).
- [76] M. Bandyopadhyay e D. Segal, *Phys. Rev. E* **84**, 011151 (2011).
- [77] J. P. Huang e K. W. Yu, *Phys. Rep.* **431**, 87 (2006).
- [78] A. Francisco Neto, H. C. F. Lemos e E. Pereira, *Phys. Rev. E*, **76**, 031116 (2007).
- [79] E. Pereira e H. C. F. Lemos, *J. Phys. A*, **42**, 225006 (2009).
- [80] R. S. Thebaldi, E. Pereira e A. Procacci, *J. Math. Phys.* **46**, 053302 (2005).
- [81] J. Dimock, *J. Stat. Phys.* **58**, 1181 (1990).
- [82] R. Falcão, *Fluxo de Calor em Estados Estacionários de Não Equilíbrio: Um Estudo Microscópico*, Teste de Doutorado em Física, UFMG (2006).
- [83] H. C. F. Lemos, *Estudo analítico da condutividade térmica em modelos microscópicos hamiltonianos fora do equilíbrio*, Tese de Doutorado em Física, UFMG (2008).
- [84] K. Hoffman, R. Kunze, *Linear Algebra*, Prencite-Hall, Inc., 2ª edição (1971).