

**Estudo da condução de calor em modelos mi-
croscópicos via coordenadas no espaço recíproco**

Ricardo Ribeiro de Ávila

Agosto de 2009

Estudo da condução de calor em modelos microscópicos via coordenadas no espaço recíproco

Ricardo Ribeiro de Ávila
Orientador: Prof. Emmanuel Araújo Pereira

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

Agosto de 2009

Agradecimentos

Ao professor Emmanuel pela orientação, apóio e incentivo desde do tempo em que nos conhecemos até os tempos atuais.

À minha família, em especial à minha mãe que se manteve firme até em momentos complicados e ao meu pai que já não está mais entre nós.

À Dani, que sempre esteve ao meu lado.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

Aos amigos feitos durante todos esses anos, em especial a Ana, Bárbara, Breno, Camacho, Douglas, Fabão e Leo por todos os encontros super descontraídos, aos piuaíenses e ao baiano pelos almoços ricos em piadas e brincadeiras.

Ao programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Aos funcionários do DF.

Ao CNPq pela bolsa.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	v
Abstract	1
1 Introdução	2
1.1 Uma breve referência histórica	2
1.2 Lei de Fourier	4
1.2.1 Relaxação para o estado de equilíbrio	4
1.2.2 Estado estacionário de não equilíbrio	5
1.2.3 Alguns trabalhos na literatura	6
1.3 A dissertação	10
2 Modelo microscópico via primeiros princípios	12
2.1 Dinâmica conservativa	12
2.1.1 Fluxo de calor do sistema	16
2.2 Cadeia harmônica	19
2.2.1 A solução geral	20
3 Alguns resultados da literatura	25
3.1 Cadeia harmônico com banhos térmicos apenas nas extremidades . .	25
3.2 Cadeia harmônica com banhos auto-consistentes	29
3.2.1 Solução geral do caso harmônico	29
3.2.2 Formalismo integral	31
3.3 Descrevendo o sistema no espaço recíproco	35
3.3.1 O caso harmônico	36

3.3.2	O caso anarmônico	41
4	Abordagem no espaço recíproco	44
4.1	Problema com condições periódicas	45
4.2	Problema com condições de Dirichlet	48
5	Um novo modelo a partir do espaço recíproco	54
5.1	O modelo	55
5.2	Próximos passos	62
6	Conclusões e perspectivas	64
A	Distribuição de Boltzmann-Gibbs para o estado de equilíbrio	67
A.1	Caso geral na dinâmica conservativa	67
B	Transformada de Fourier discreta	71
B.1	Ortogonalidade sobre pontos discretos	71
B.2	Transformada de Fourier discreta	72
	Bibliografia	73

Lista de Figuras

2.1	<i>Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo e acoplados com dois reservatórios com temperaturas diferentes.</i>	14
3.1	<i>Comportamento do perfil de temperatura T_j para o modelo puramente harmônico com reservatórios apenas nas extremidades. Figura retirada de [17].</i>	28

Resumo

Nesta dissertação trabalhamos com modelos Hamiltonianos de sistemas fora do equilíbrio térmico. Usamos ruídos estocásticos para modelar o contato do sistema com reservatórios térmicos. Revisamos alguns resultados da literatura principalmente para casos onde a dinâmica estocástica é linear. Verificamos que a solução destes problemas dependem completamente da linearidade do sistema, impossibilitando uma extensão direta para casos onde existe uma anarmonicidade no sistema. Revisamos, também, a representação integral desenvolvida pelo grupo para o tratamento do fluxo de calor de uma cadeia unidimensional no espaço das posições.

Estudamos o problema do fluxo de calor em modelos microscópicos usando coordenadas no espaço recíproco. Consideramos o problema com condições de contorno periódicas (presente na literatura) e condições de Dirichlet (natural para o problema de um sistema submetido a dois reservatórios térmicos diferentes em suas extremidades). Mostramos as diferenças nas expressões (Hamiltoniano, fluxo de calor) para as duas condições.

A partir de análise da dinâmica no espaço recíproco, propomos um novo modelo modificando os ruídos associados à dinâmica estocástica neste espaço. Com isso conseguimos construir uma representação integral para o tratamento das funções de correlação para coordenadas que são combinações reais das variáveis definidas no espaço dos vetores de onda k . A grande vantagem desta construção em relação ao formalismo feito para o espaço das posições é a de que nosso modelo depende apenas de duas temperaturas. A busca de um novo modelo aproximado ou efetivo para o tratamento do fluxo de calor em uma cadeia de tamanho N , torna-se necessária uma vez que ainda não sabemos resolver o problema de um Hamiltoniano anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades.

Abstract

We work with Hamiltonian models out of thermal equilibrium. We use stochastic noise to model the contact system with the thermal reservoirs. We review some results from the literature mainly for cases where the stochastic dynamics is linear. The solution of these problems depends of the linearity system, it is impossible a direct extension to cases where there is an anharmonic system. We review also the integral representation developed by the group for processing the heat flow from 1-dimensional chain in the position space.

We study the problem of heat flow in microscopic models using coordinates in reciprocal space. We consider the problem with periodic boundary conditions (in the literature) and Dirichlet conditions (natural to the problem of a system subjected to two different thermal reservoirs at its ends). Show differences in expression (Hamiltonian, heat flux) for both conditions.

From dynamics analysis in reciprocal space, we propose a new model by modifying the noise associated with stochastic dynamics in this space. Therefore we construct an integral representation for the correlation functions treatment of coordinates which are combinations of real variables defined in the wave vectors space. The great advantage of formalism building in this space instead positions space formalism is that our model depends on only two temperatures. The search for a new model even approximate or effective for the heat flow treatment into a chain of size N , becomes necessary because we do not yet know solved the problem of a anharmonic Hamiltonian with reservoirs only at the ends.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Uma breve referência histórica

Durante o século XIX desenvolveu-se a Termodinâmica para tratar de processos onde há transferência de calor. Com seu desenvolvimento conseguimos tratar sistemas macroscópicos, como por exemplo máquinas térmicas, a partir do estudo de grandezas como a temperatura, pressão, densidade, etc, que chamamos de grandezas termodinâmicas. Essas relacionam-se entre si quando o sistema macroscópico atinge um aparente repouso, i.e., atinge um estado no qual as grandezas termodinâmicas não mudam mais com o tempo. Tal estado chamamos de equilíbrio termodinâmico. A relação entre estas grandezas, para sistemas particulares, são obtidas através de postulados bastantes gerais e de informações específicas de substâncias que formam o sistema de interesse, que geralmente são obtidas de forma empírica [1]. Portanto, a Termodinâmica é uma ciência baseada em um pequeno número de princípios que são generalizações obtidas a partir de experimentos. Ela não se preocupa com questões tais como as deduções das equações de estados ou da explicação do porque que o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico.

A fim de melhorar este ponto de vista, 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. 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 fase [3].

Entretanto, tal sucesso não é compartilhado quando o assunto trata de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico [4, 5, 6]. Não existem princípios gerais que dizem respeito a tais fenômenos. 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, supondo a existência e unicidade do mesmo, sendo que esta última proposição ainda é um problema em aberto. Existem várias tentativas de se estender os resultados da Mecânica Estatística de equilíbrio para sistemas de não equilíbrio. Vários destes 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 [7, 8], que caracteriza simetrias nas flutuações da produção de entropia para sistemas fora do equilíbrio.

Uma abordagem comum para o tratamento de fenômenos macroscópicos de não equilíbrio está relacionado com a definição de coeficientes de transporte através de equações fenomenológicas constitutivas, postulando-se a proporcionalidade entre os fluxos e suas respectivas forças termodinâmicas [9], quando estes estão suficientemente próximos do equilíbrio. 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 deste 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 gerais sob as quais, em

um sistema dinâmico microscópico de partículas interagentes, é observada a validade da lei de Fourier para condutividade térmica.

Essa lei foi proposta em 1822 por Jean Baptiste Joseph Fourier, e nos diz que o fluxo de calor, $\mathbf{J}(x, t)$, em um dado ponto x é proporcional ao gradiente de temperatura, $\nabla T(x)$, i.e.,

$$\mathbf{J}(x, t) = -\kappa(T, x)\nabla T(x). \quad (1.1)$$

A constante de proporcionalidade $\kappa(T, x)$ 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 não foi feita. Uma boa revisão sobre o nosso estado atual de conhecimento (ou talvez fosse melhor dizer de “desconhecimento”) a respeito deste assunto pode ser encontrado em [10].

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. Este fala sobre a difusão da matéria devido à existência de um gradiente de temperatura.

1.2 Lei de Fourier

Existem pelo menos duas situações onde a lei de Fourier é observada experimentalmente com bastante precisão em diversos fluidos e cristais. Iremos separá-las nas seções seguintes.

1.2.1 Relaxação para o estado de equilíbrio

Considere um sistema macroscópico totalmente isolado termicamente, tal que no tempo inicial $t = 0$ ele esteja preparado com uma distribuição inicial de temperatura $T(x, t = 0) = T_0(x)$ não uniforme. Devido à diferença de temperatura existente no instante inicial, sabe-se que para $t > 0$ observa-se um fluxo de calor, i.e., de energia dentro do sistema que ocorre seguindo a lei de Fourier. A fim de simplificar o problema, suponha que não há transporte de matéria. Após um tempo suficientemente longo, i.e., no limite $t \rightarrow \infty$, o sistema atingirá uma distribuição estacionária de

equilíbrio, na qual a temperatura terá um mesmo valor em todos os pontos do sistema, $T(x) = \bar{T}$. Utilizando a conservação de energia no sistema e assumindo a validade da lei de Fourier (1.1), obtém-se

$$\frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = \frac{\kappa}{c_v} \nabla^2 T(x, t), \quad (1.2)$$

tal que c_v é o calor específico por unidade de volume.

A equação acima é extremamente conhecida e é chamada de equação de calor. Seu estudo levou ao desenvolvimento das séries de Fourier e sua solução é estudada nos cursos básicos de equações diferenciais parciais. Sua dedução pode ser vista em [11]. Mas note que para deduzir essa equação é necessário assumir a validade da lei de Fourier.

1.2.2 Estado estacionário de não equilíbrio

Considere agora um sistema que ocupa um certo volume Λ do espaço. Partes de sua fronteira $\partial\Lambda$, denotadas por $(\partial\Lambda)_\alpha$, com $\alpha = 1, 2, \dots, n$, estão em contato com reservatórios térmicos, tal que $T(x) = T_\alpha$, para todo $x \in (\partial\Lambda)_\alpha$. Para que o sistema não evolua para um estado de equilíbrio, é necessário que existam pelo menos dois índices α_1 e α_2 , tais que $T_{\alpha_1} \neq T_{\alpha_2}$. Novamente, suponha que não exista transporte de massa. Obviamente, assim como no caso anterior, podemos nos perguntar sobre a evolução temporal do perfil de temperatura deste sistema, governada por (1.2), dada a distribuição inicial $T_0(x)$. Porém, após um tempo suficientemente longo, assumiremos o fato de que o sistema evoluirá para o estado estacionário de não equilíbrio, independentemente de sua condição inicial. Como dito antes, o estudo das condições gerais para a existência e unicidade de estados estacionários de não equilíbrio e a convergência do sistema para o mesmo é outro difícil problema em aberto da Mecânica Estatística fora do equilíbrio. Um importante resultado para cadeias anarmônicas pode ser visto no trabalho de Eckmann, Pillet e Rey-Bellet [12], no qual mostraram a existência do estado estacionário de não equilíbrio para potenciais anarmônicos bem gerais.

Em muitas situações, em cristais e líquidos, observa-se experimentalmente, em estados estacionários, a validade da lei de Fourier (1.1). O problema, como já falado, é mostrar as condições necessárias e suficientes nos modelos Hamiltonianos microscópicos para que ele ocorra. Considerando que o estado estacionário exista e

que o mesmo seja atingido, temos

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 .$$

Assumindo, agora, a validade de (1.1) o perfil de temperatura do estado estacionário será dado pela solução do problema de valor de contorno

$$\begin{cases} \nabla \cdot [\kappa(T(x))\nabla T(x)] = 0 & , \text{ se } x \in \Lambda \\ T(x) = T_\alpha & , \text{ se } x \in (\partial\Lambda)_\alpha \end{cases} . \quad (1.3)$$

Caso o material seja homogêneo, i.e, se a condutividade térmica for uma constante, a equação diferencial acima passa a ser uma equação de Laplace. Um exemplo usual é dado por uma barra metálica de comprimento L isolada termicamente, exceto por suas extremidades $x = 0$ e $x = L$, que estarão em contato com banhos térmicos de temperaturas distintas, $T(0) = T_L < T_R = T(L)$. Considere o caso em que a condutividade térmica κ seja previamente conhecida para a barra em questão, e que a mesma possa ser considerada uma constante independente da temperatura. Nesse caso específico, a equação (1.3) passa a ser uma equação de Laplace unidimensional, cuja solução tem o perfil linear de temperatura

$$T(x) = T_L + \frac{x}{L}(T_R - T_L), \quad x \in [0, L] .$$

Em geral, os modelos microscópicos em que trabalhamos levam muitas diferenças do modelo no qual temos o resultado acima. A primeira é que o problema que consideramos consiste em obter uma expressão para condutividade térmica para um modelo microscópico dado, logo não conhecemos κ . Outro fato é que modelos microscópicos a condutividade térmica pode ter uma dependência com a temperatura, que irá variar com a posição x , e levará a um perfil não linear de temperatura.

1.2.3 Alguns trabalhos na literatura

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 artigo de revisão para estudo desses modelos temos [13].

Entretanto muitas contradições existem. Por exemplo, os autores de [14] afirmam que a anamornicidade (fraca ou forte) de potenciais *on-site* é o bastante para garantir a lei de Fourier, mas em [15] os autores apresentam um contra-exemplo. A dificuldade de conseguirmos uma conclusão precisa a partir de estudos numéricos nestes problemas com condutividade térmica convergente ou divergente evidencia a importância de tratamentos mais apurados deste problema (para mais comentários sobre o assunto ver [16]).

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 estes modelos são feitas para casos unidimensionais de N partículas, cujas extremidades são acopladas a banhos térmicos a diferentes temperaturas. O objetivo é calcular o fluxo de energia 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 [17], 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 o modelo harmônico possui condutividade térmica anômala. Analogamente, podemos dizer que a condutividade térmica a tamanho finito é proporcional ao tamanho da cadeia N , e portanto é divergente no limite termodinâmico. 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 [22]. Esta mudança não levou a uma diferença na condutividade térmica a tamanho finito, que continuou sendo proporcional a N , e portanto anômala.

Em 2004, Bonetto, Lebowitz e Lukkarinen resolveram analiticamente o cristal harmônico com reservatórios estocásticos auto-consistentes [18]. Este modelo foi proposto por Bolsterli *et al.* em 1970 [19]. Diferente do modelo harmônico anterior, existe, neste caso, um acoplamento com reservatórios ao longo de toda a cadeia, mas de modo que os reservatórios internos não contribuam para a energia do sistema. Neste caso os reservatórios internos não têm um papel de banhos térmicos, propria-

mente ditos, mas sim de graus de liberdades a mais associados ao sistema e não colocados explicitamente no Hamiltoniano do problema. Para este modelo, Bonetto *et al.*, além de mostrarem a existência e unicidade do estado estacionário, também mostraram que a condutividade térmica não dependia da temperatura, levando o sistema a um perfil linear de temperatura no estado estacionário de não equilíbrio. Ainda nesse mesmo ano, Pereira e Falcão desenvolveram um formalismo integral para o tratamento de sistemas Hamiltonianos harmônicos e anarmônicos com reservatórios estocásticos acoplados a todos os sítios auto-consistentemente [20]. Para o cristal harmônico eles obteram, de forma perturbativa, uma condutividade finita e um perfil de temperatura linear, assim como [18]. A análise perturbativa, feita nesse caso, foi demonstrada rigorosamente em [21].

Outro resultado importante, para o caso anarmônico, foi produzido por Bricmont e Kupiainen em [22, 23]. Eles analisaram o cristal anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades. Para este modelo eles encontraram uma condutividade térmica dependendo inversamente do quadrado da temperatura, i.e., $\kappa \sim T^{-2}$. Neste caso, o perfil não é linear com T , mas sim com T^{-1} . Em um modelo análogo [24], 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 idéia do método empregado por eles possam 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*” [22]; “*a first principle derivation of the law is missing and, many would say, it is not even on the horizon*” [23]; “*a rigorous treatment of a non-linear system, even the proof of the conductivity coefficient, is out of reach of current mathematical techniques*” [25].

Além do interesse de entender a origem do mecanismo físico do transporte de energia, uma outra importante questão vem atraindo muita atenção: as aplicações baseadas na possibilidade de controle do fluxo de calor. Com o advento da nanotecnologia, a possibilidade de construção de (nano)dispositivos térmicos tais como retificadores ou diodos [26] e transistores térmicos [27] tornaram-se de grande interes-

se. Como é de conhecimento, um diodo térmico é um dispositivo em que a magnitude do fluxo de calor muda quando o mesmo é invertido em relação a banhos térmicos diferentes. Estes trabalhos (via métodos computacionais [26, 28]), de maneira geral, propõem a construção de um diodo térmico através da junção de duas ou três cadeias de sistemas com diferentes potenciais anarmônicos. Entretanto certos autores [29] declaram que, para esses modelos, a assimetria da condutividade térmica depende criticamente das propriedades da interface e do tamanho do sistema, sendo assim, eles concluem que deve ser uma tarefa muito complicada a construção de tais retificadores usando tal método.

Mas, em um recente trabalho [30], Chang *et al.* construíram experimentalmente um retificador térmico em nanoescala pegando nanotubos de carbono e boro nitrito, inicialmente com condutância térmica com simetria axial, e então eles foram adicionando uma carga de massa externamente de maneira que o nanotubo ficasse não homogêneo com moléculas mais pesadas. Daí construiu-se um sistema de massas crescentes numa direção e foi observada uma assimetria axial na condutância térmica, com um fluxo maior na direção de decréscimo da densidade de massa. Ainda nesse contexto, Pereira e Lemos em [32] demonstraram analiticamente, para o caso do sistema Hamiltoniano harmônico com reservatórios térmicos auto-consistentes, que uma retificação térmica significativa está ausente no modelo em que as massas das partículas crescem numa determinada direção. Isso mostra que a lei de Fourier e a não homogeneidade das massas não são suficientes para garantir a falta de simetria no fluxo de calor.

O estudo de materiais com massas crescentes numa determinada direção, i.e. materiais não homogêneos em que sua composição e/ou estrutura muda gradualmente com o espaço, tem uma grande importância: esses materiais são encontrados na natureza de forma abundante, podem ser manufacturados e têm atraído recentemente muito interesse de várias áreas (devido suas propriedades físicas): ciência dos materiais, engenharia, óptica, etc [31].

Diante de todos esses fatos, fica claro a importância de novos tratamentos analíticos para a investigação de fluxo de calor, mesmo que estes sejam modelos efetivos, estudos aproximados, etc, i.e., tudo que possa contribuir para o tratamento do problema físico de interesse, que é a análise do fluxo de calor para um sistema Hamiltoniano anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades da cadeia.

1.3 A dissertação

Nessa dissertação, iremos abordar o problema do fluxo de calor usando coordenadas no espaço recíproco, i.e., no espaço relativo aos modos de vibração da rede. Tal espaço é obtido através de uma transformada de Fourier discreta, como definida no apêndice B. Como é historicamente conhecido, a transformada de Fourier é de grande utilidade no estudo de equações diferenciais diversas, em particular, em problemas de fluxo de calor. Tais coordenadas se mostraram também eficientes no tratamento do modelo microscópico de condução de calor usado em [24]. Entretanto, como veremos no decorrer da dissertação, esse modelo é construído de maneira *ad-hoc* e apresenta uma diferença na dinâmica estocástica, em relação ao tratamento via primeiros princípios utilizado na literatura. Mesmo assim, acreditamos que tais coordenadas possam contribuir para a construção de um bom formalismo para a abordagem do problema, uma vez que no espaço recíproco a energia e o fluxo do sistema estão diretamente relacionada aos modos de vibração da rede. Em particular, vamos trabalhar com uma cadeia N -dimensional, sendo que em cada sítio existe uma partícula bem definida por sua posição em relação à sua posição de equilíbrio, q , e seu momento linear, p . Nosso intuito é de obter um modelo em que se aproxime ao máximo de um sistema Hamiltoniano anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades.

A dissertação será assim dividida. No capítulo 2 iremos definir o modelo estocástico utilizado, em princípio, por nós e que é o modelo padrão de sólidos, inspirado no trabalho de Debye. Mostraremos como, em geral, o fluxo de calor é obtido ao longo de uma cadeia e apresentaremos a solução forte para o caso em que a dinâmica é linear. No capítulo 3 apresentaremos alguns resultados na literatura acerca do caso em que temos um sistema com um Hamiltoniano harmônico. Nesse capítulo, verificaremos que o tratamento para esse modelos funcionam bem, em geral, apenas para dinâmica linear ou são aplicados apenas para esse caso. No capítulo 4 abordaremos o problema do fluxo de calor no espaço recíproco avaliando o sistema com condições periódicas e de Dirichlet. Verificaremos como a dinâmica se modifica após uma transformada de Fourier discreta para ambos os casos. No capítulo 5 vamos propor um modelo no qual modificamos o ruídos no espaço recíproco, inspirado nas propriedades do mesmo neste espaço, a fim de conseguir um formalismo integral para o problema. Verificaremos algumas consequência desta modificação no sistema. Por

fim, no capítulo 6, finalizamos a dissertação com nossas conclusões e perspectivas de trabalhos futuros. Também apresentamos dois apêndices. No primeiro, apêndice A, mostramos, através de um simples teste, que um sistema Hamiltoniano modelado por uma dinâmica tipo Langevin apresenta a medida de Boltzmann-Gibbs, no estado estacionário de equilíbrio. No apêndice B, apresentamos a transformada de Fourier discreta, mostrando que ela é bem definida a partir de suas relações de ortogonalidade.

Capítulo 2

Modelo microscópico via primeiros princípios

Neste capítulo falaremos um pouco do modelo microscópico utilizado nessa dissertação, que é o modelo padrão de sólidos, usado desde os trabalhos 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). Trataremos de modelos Hamiltonianos clássicos de dinâmica conservativa em uma cadeia unidimensional. Nosso sistema irá envolver uma cadeia de osciladores acoplados a banhos térmicos, simulados por ruídos estocásticos, e mostraremos que partindo das equações estocásticas, que regem a dinâmica do sistema, o cálculo do fluxo de calor no estado estacionário de não equilíbrio se resume ao cálculo das funções de correlação associadas às coordenadas das posições e momentos. Também, apresentaremos a solução forte associada à dinâmica linear, obtida quando o Hamiltoniano é do tipo harmônico.

2.1 Dinâmica conservativa

Apesar de tratarmos de Hamiltonianos unidimensionais, as relações que se seguem são aplicadas a Hamiltonianos definidos em redes de quaisquer dimensões. Sua extensão pode ser dada de maneira óbvia, mas focaremos, neste trabalho, apenas em Hamiltonianos definidos em uma cadeia de tamanho N . Então, consideremos tal cadeia de maneira que cada sítio da mesma seja indexado por $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, e represente 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

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^N V(q_j - q_l). \quad (2.1)$$

O potencial $U(q)$ é um potencial externo à cadeia. Em geral, é nesse potencial que associamos interações harmônicas e/ou anarmônicas. Pode ser interpretado como uma simples forma de modelarmos a interação entre a cadeia que estamos estudando e um substrato: sistemas de baixa dimensionalidade geralmente, na prática, são construídos sobre um substrato, como mostrado na Fig. 2.1. Este potencial é conhecido como *pinning*, pois tende a manter a partícula em sua posição de equilíbrio. De maneira mais geral, quando trabalhamos com uma rede finita, $U(q)$ também é chamado de potencial local ou *on site*. Já $V(q)$ fornece a interação entre as partículas da cadeia. Nosso caso, em questão, estudaremos apenas potenciais de interação $V(q)$ que dependem 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, costuma-se estudar apenas interações entre primeiros vizinhos, uma vez que estas devem ser as mais significativas e simplificam o problema de maneira adequada. Note que para o modelo em questão, $U(q)$ quebra a invariância por translação e portanto não há conservação do momento linear total no sistema.

Agora, devemos tratar da dinâmica do sistema. Consideremos, inicialmente, que a dinâmica é dada pelas equações de Hamilton, para que possamos entender como os ruídos estocásticos influem no modelo, alterando a energia com o tempo, na dinâmica conservativa. Para a cadeia de N osciladores indexados por $j = 1, 2, \dots, N$, temos $2N$ equações dadas por

$$\begin{aligned} dq_j(t) &= \frac{\partial H}{\partial p_j} dt, \\ dp_j(t) &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} dt. \end{aligned} \quad (2.2)$$

De maneira geral o hamiltoniano é uma função $H(q, p, t)$. Caso o Hamiltoniano seja uma função independente explicitamente do tempo, que é o nosso caso de interesse, a energia total do sistema é conservada, sendo assim uma constante de movimento,

pois

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial q_j} \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \right) + \frac{\partial H}{\partial p_j} \left(- \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) \right] = 0 .$$

Para estudarmos modelos microscópicos que simulem o sistema fora do equilíbrio, é preciso que exista uma boa maneira de modelarmos os banhos térmicos em contato com o sistema. Uma maneira natural de se fazer isso é acoplarmos à cadeia dois sistemas com um número arbitrariamente grande de partículas, de modo que cada um deles possa ser tratado como um subsistema infinito. Considerando o formalismo da Mecânica Estatística de equilíbrio, cuida-se para que cada um desses dois novos subsistemas estejam associados com a distribuição de Boltzmann-Gibbs de algum modo (por exemplo, suas coordenadas iniciais assim distribuídas), um com uma temperatura T_L , que é acoplado ao lado esquerdo da cadeia, e outro com uma temperatura T_R , que é acoplado à direita da cadeia. Na Fig 2.1 temos um esboço do sistema para uma cadeia de tamanho $N = 4$. Como discutido antes, o caso estacionário de não equilíbrio é obtido quando $T_L \neq T_R$.

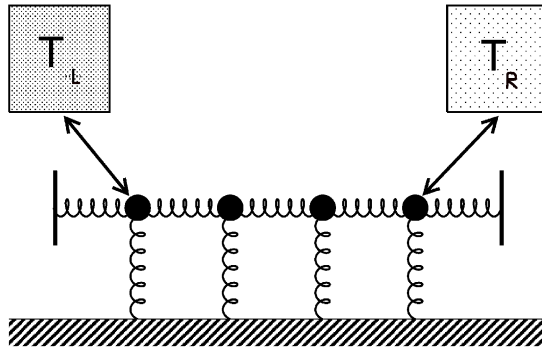


Figura 2.1: Representação pictórica de uma cadeia, de tamanho $N = 4$, de osciladores interagindo com um substrato externo e acoplados com dois reservatórios com temperaturas diferentes.

Os banhos térmicos em questão, podem ser modelados por ruídos estocásticos acrescentados a (2.2). Tais ruídos que farão a mímica dos reservatórios atuantes no modelo, pois os mesmos representarão uma força aleatória gerada no sistema. A modificação de (2.2) fica sendo

$$\begin{aligned}
dq_j(t) &= \frac{\partial H}{\partial p_j} dt = \frac{p_j}{m_j} dt, \\
dp_j(t) &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} dt - \gamma_j p_j dt + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} dB_j,
\end{aligned} \tag{2.3}$$

onde consideramos a constante de Boltzmann, k_B^1 , igual a um, $B_j(t)$ processos de Wiener independentes, m_j a massa de cada partícula, T_j a temperatura de cada reservatório associado à dinâmica e γ_j o acoplamento devido aos reservatórios.

Agora expliquemos cada termo. Na equação acima os $B_j(t)$ são processos de Wiener independentes. 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

$$\begin{aligned}
\langle \eta_j(t) \rangle &= 0, \\
\langle \eta_j(t) \eta_{j'}(t') \rangle &= \delta_{j,j'} \delta(t - t'),
\end{aligned} \tag{2.4}$$

onde $\langle \cdot \rangle$ é a média sobre as realizações do ruído. Noutras palavras, tratam-se de ruídos brancos gaussianos. A temperatura $T_j > 0$, que representa a energia do reservatório térmico em equilíbrio, expressa as diferentes intensidades relativas às contribuições de cada η_j . As demais constantes que estão multiplicando cada dB_j são tais que no estado estacionário de equilíbrio as constantes γ_j, m_j, T_j obedeçam as relações de Einstein, quando todos os reservatórios tem temperatura $T_j = T$, e a distribuição associada seja a de Boltzmann-Gibbs, como pode ser visto no apêndice A. Uma vez que os ruídos simulam banhos térmicos que fornecem energia ao sistema, o termo $(2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} dB_j$ injetaria energia de tal modo que a longos tempos a quantidade de energia na cadeia seria muito grande. A fim de se retirar este excesso de energia devemos colocar o termo dissipativo $(-\gamma_j p_j)$ nas equações da dinâmica. As constantes γ_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 liga-se a banhos térmicos apenas nas extremidades basta tomar $\gamma_j = 0$ para todo $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$. Optamos por apresentar a modificação na dinâmica da forma descrita acima, porque desta maneira podemos acoplar cada sítio da cadeia de modo bastante arbitrário com uma variável estocástica (significando banho térmico ou não).

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

2.1.1 Fluxo de calor do sistema

O intuito desta seção é apresentar, de maneira bem geral, como calcular o fluxo de calor de um j -ésimo sítio da cadeia. Para isso, a partir do Hamiltoniano (2.1), definimos a energia de cada sítio da cadeia como

$$H_j(q, p) = \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) + \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V(q_j - q_k) + V(q_k - q_j)], \quad (2.5)$$

no qual recuperamos o Hamiltoniano total do sistema, $H(q, p)$, se somarmos sobre todos os sítios, i.e., $H(q, p) = \sum_{j=1}^N H_j(q, p)$. Perceba que o fator $1/4$ é colocado na última expressão para que a energia de interação entre os sítios da cadeia seja simétrica.

Identificaremos o fluxo de calor de cada sítio na cadeia como a energia que atravessa o mesmo à medida que o tempo passa. O cálculo que faremos é análogo ao que já foi feito acima, i.e., 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. A atenção que devemos ter, agora, é que devido aos ruídos estocásticos associados à dinâmica, devemos utilizar o cálculo de Itô para desenvolver o diferencial dH_j . Segundo a fórmula de Itô [33], temos

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

Aplicamos algumas regras do cálculo de Itô e simplifiquemos um pouco a expressão. Segundo a regras da fórmula de Itô, para ruídos com correlações do tipo (2.4), 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 (2.3), tenho que $dq_k dq_l = dq_k dp_l = 0$ e $dp_k dp_l = 2\gamma_l m_l T_l \delta_{k,l} dt$, para cada $k, l \in \{1, 2, \dots, N\}$ fixado. Como o Hamiltoniano (2.5) não depende explicitamente do tempo, posso escrever que

$$dH_j = \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial H_j}{\partial q_l} dq_l + \frac{\partial H_j}{\partial p_l} dp_l \right) + \sum_{l=1}^N \gamma_l m_l T_l \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_l^2} dt. \quad (2.7)$$

Usando com cuidado as equações (2.3) e (2.5) encontramos que os termos da primeira

soma são

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial q_l} dq_l &= U'(q_j) \frac{p_j}{m_j} + \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_k}{m_k} dt . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Já para a segunda soma temos

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial p_l} dp_l &= -U'(q_j) \frac{p_j}{m_j} dt - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \\ &\quad - \gamma_j \frac{p_j^2}{m_j} dt + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Por fim, o terceiro termo fornece

$$\sum_{l=1}^N \gamma_l m_l T_l \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_l^2} dt = \gamma_j T_j dt . \quad (2.10)$$

Portanto, devido a (2.7)-(2.10), obtemos

$$\begin{aligned} dH_j &= -\frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) dt + \gamma_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \\ &\quad + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j . \end{aligned}$$

Em geral, nos modelos estudados na literatura, o potencial $V(q)$ é uma função par e, portanto, $V'(q)$ é uma função ímpar. Em particular, nesta dissertação, utilizaremos $V(q)$ como um função par. Neste caso

$$\begin{aligned} dH_j &= -\frac{1}{2} \sum_{k \neq j} V'(q_j - q_k) \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) dt + \gamma_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \\ &\quad + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j . \end{aligned} \quad (2.11)$$

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 (2.4), tenho

$$\left\langle \frac{dH_j(t)}{dt} \right\rangle = -\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow}(t) - \mathcal{F}_{\rightarrow j}(t) \rangle + \langle R_j(t) \rangle , \quad (2.12)$$

tal que

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow} = \frac{1}{2} \sum_{k>j} V'(q_j - q_k) \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) \quad (2.13)$$

é o fluxo de energia do j -ésimo sítio da cadeia, onde a soma acima é feita sobre todos os $k > j$. A expressão de $\mathcal{F}_{\rightarrow j}$ é obtida de maneira análoga. Já o termo $R_j(t)$ em (2.12) fornece o fluxo, no tempo t , do reservatório térmico para o sítio j da cadeia, e é definido como

$$R_j(t) = \gamma_j \left(T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right). \quad (2.14)$$

Podemos ver a partir de (2.14), agora de maneira mais clara, o fato de que o termo do ruído associado à dinâmica (2.3) modela a injeção de energia no sistema pelo banho térmico, e o termo dissipativo faz o papel de devolver energia ao banho térmico pelo sistema.

Analisemos, agora, algumas situações para (2.12). Imagine uma cadeia de tamanho N no qual temos banhos térmicos em contato apenas com suas extremidades: $j = 1$ e $j = N$. Assumindo que para um tempo suficientemente longo o sistema convirja para o estado estacionário de não equilíbrio, quando temos $T_1 = T_L \neq T_R = T_N$. Mesmo se valer ou não valer a lei de Fourier, esperamos que neste limite o fluxo de calor seja estacionário para cada sítio interno, ou seja, $\langle dH_j/dt \rangle = 0$. Porém, esses sítios não estão acoplados a ruídos estocásticos, o que implica $\langle R_j \rangle = 0$. Logo, para os sítios interiores à cadeia, i.e., para $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$, vale

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle, \quad (2.15)$$

o que significa que a divergência da corrente de energia em um dado sítio interno fixado é igual a zero, pois, a grosso modo, 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 $\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle$, ou equivalentemente por $\langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle$. 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, é de 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. Este caso particular foi rigorosamente resolvido por Rieder, Lebowitz e Lieb em [17]. 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 auto-consistentes. Este modelo foi proposto primeiramente em 1970 por [19] e resolvido de maneira rigorosa apenas em 2004 por [18]. Nesse modelo todos os sítios são acoplados a banhos térmicos, sendo que a temperatura dos banhos associados às partículas que estão nas extremidades da cadeia são mantidas fixas, sendo T_L e T_R as temperaturas da extremidade esquerda e direita, respectivamente. Já as temperaturas dos banhos interiores são escolhidos auto-consistentemente requerendo a não existência de fluxo de energia, na média, entre qualquer reservatório interno e o sistema, no estado estacionário. Do ponto de vista físico, podemos pensar que os reservatórios internos representam, esquematicamente, o efeito de graus de liberdade não incluídas no Hamiltoniano. Então, a condição $\langle dH_j/dt \rangle = 0$, obtida no estado estacionário, fornece

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

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

$$\frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j} = T_j , \quad j = 2, 3, \dots, N - 1 . \quad (2.16)$$

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 estacionário de não equilíbrio não haja fluxo de calor médio entre o sítio e seu respectivo reservatório.

2.2 Cadeia harmônica

Nesta seção apresentaremos com mais detalhes o modelo no qual temos o potencial local e de interação dados por uma forma quadrática, sendo que no último as interações serão feitas apenas a primeiros vizinhos. Esse é o caso de um sistema com dinâmica linear: é muito simples e pode ser analiticamente estudado em detalhes.

2.2.1 A solução geral

Como dito antes, o interesse agora é calcular o fluxo de calor através das expressões das funções de correlação (2.13). Entretanto isso nem sempre se dá de forma simples. Em particular, quando $U(q)$ e $V(q)$ são harmônicos e a interação associada ao último é dada apenas a primeiros vizinhos, podemos encontrar uma expressão geral para a solução das variáveis relativas à posição e ao momento. Considerando, então, interações apenas entre primeiros vizinhos em (2.1) e que os potenciais associados tenham a forma

$$U(q) = \frac{\omega_0^2}{2}q^2, \quad V(q) = \frac{\omega^2}{2}q^2, \quad (2.17)$$

tal que ω_0 e ω sejam reais e positivos. O Hamiltoniano (2.1) fica dado por

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{\omega_0^2}{2}q_j^2 \right) + \sum_{j=1}^{N+1} \frac{\omega^2}{2}(q_j - q_{j-1})^2, \quad (2.18)$$

onde os termos relativos a q_0 e q_{j+1} são especificados pelas condições de contorno do sistema.

A dinâmica do problema, que é dada em (2.3), pode ser escrita no espaço de fase pelo vetor $\phi = (q, p) \in \mathbb{R}^{2N}$. Em detalhes, as primeiras N entradas de ϕ serão dadas pelas variáveis relativas à posição e as restantes serão relativas aos momentos, i.e., $\phi_j = q_j$ e $\phi_{j+N} = p_j$ para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Daí segue de (2.3) e (2.18) que

$$\begin{aligned} d\phi_j &= \frac{\phi_{j+N}}{m_j} dt, \\ d\phi_{j+N} &= -\omega_0^2 \phi_j dt - \omega^2(2\phi_j - \phi_{j-1} - \phi_{j+1})dt - \gamma_j \phi_{j+N} dt + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} dB_j, \end{aligned} \quad (2.19)$$

para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. De forma mais compacta podemos escrever (2.19) como

$$d\phi(t) = -A\phi(t)dt + \Sigma dB(t), \quad (2.20)$$

onde as matrizes A e Σ são matrizes quadradas de ordem $2N$ compostas por quatro blocos $N \times N$,

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\mathcal{M}^{-1} \\ \Phi & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \Sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Gamma\mathcal{M}\mathcal{T} \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

onde \mathcal{M} , Γ e \mathcal{T} são matrizes diagonais: $\mathcal{M}_{i,j} = m_j \delta_{i,j}$, $\Gamma_{i,j} = \gamma_j \delta_{i,j}$ e $\mathcal{T}_{i,j} = T_j \delta_{i,j}$ para todo $i, j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Perceba que escrevemos Σ^2 na forma diagonal apesar

do ruído relativo à coordenada ϕ_{j+N} estar associado a dB_j em (2.19). Mas como podemos reenumerar as coordenada do vetor $dB(t) = \eta(t)dt \in R^{2N}$, podemos definir Σ desta forma, sem perda de generalidade. Para este caso específico a matriz Φ é uma matriz tridiagonal da forma

$$\Phi = \omega^2 \begin{pmatrix} 2 + \nu^2 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & 2 + \nu^2 & -1 & 0 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 + \nu^2 & -1 \\ 0 & & 0 & -1 & 2 + \nu^2 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

com $\nu^2 = \omega_0^2/\omega^2$, assumindo condições de contorno de Dirichlet, i.e., $q_0 = q_{N+1} = 0$. Sendo Δ a matriz $N \times N$ do Laplaciano da cadeia, cujos os elementos são $\Delta_{i,j} = -2\delta_{i,j} + \delta_{i-1,j} + \delta_{i+1,j}$, podemos então escrever $\Phi = \omega_0^2 \mathbb{I}_N + \omega^2(-\Delta)$, com \mathbb{I}_N sendo a matriz identidade de ordem N .

Para encontrarmos a solução de (2.20) devemos multiplicar ambos os lados pelo fator integrante e^{At} , o que resulta, via fórmula de Itô, em

$$d(e^{At}\phi) = e^{At}\Sigma dB.$$

Integrando ambos os lados obtemos o resultado

$$\phi(t) = e^{-At}\phi(0) + \int_0^t e^{-A(t-s)}dB(s). \quad (2.23)$$

Na literatura, a expressão acima é denominada como a solução forte de (2.20).

Em geral, estamos interessados em conhecer o comportamento de (2.23) quando fazemos o limite de $t \rightarrow \infty$, pois será este o limite que representará o estado estacionário de não equilíbrio. Logo a existência deste limite deve ser analisada. Em [34] os autores demonstraram que se a matriz A for estável² e considerando que $\Sigma^2 = \Sigma\Sigma^T$ é uma matriz não negativa, então o $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t)$ fica bem definido.

Com o intuito de calcular as funções de correlação de dois pontos, $\langle q_k p_j \rangle$, definimos $\mathcal{C}(t, t') = \langle \phi(t)\phi(t')^T \rangle$ como a matriz covariância, onde $\phi(t')^T$ é a transposição da matriz coluna que representa o vetor $\phi(t)$. Para calcular a matriz $\mathcal{C}(t, t')$ calculemos o produto coordenada a coordenada. Sejam $k, j \in \{1, 2, \dots, 2N\}$ fixados. Então

²Dizemos que uma matriz é estável se todos os seus valores característicos apresentam parte real positiva

utilizando a notação de Einstein, no qual temos uma soma implícita nos índices repetidos,

$$\begin{aligned}
\phi_k(t)\phi_j^T(t') &= (e^{-At})_{k,l}\phi_l(0)\phi_{l'}^T(0)(e^{-A^T t'})_{l',j} + \\
&\left[\int_0^t (e^{-A(t-s)})_{k,l}\Sigma_{l,m}dB_m(s) \right] \phi_{l'}^T(0)(e^{-A^T t'})_{l',j} + \\
&+(e^{-At})_{k,l}\phi_l(0) \left[\int_0^{t'} dB_{m'}(s')\Sigma_{m',l'}^T(e^{-A^T(t'-s)})_{l',j} \right] + \\
&+ \int_0^t \int_0^{t'} (e^{-A(t-s)})_{k,l}\Sigma_{l,m}dB_m(s)dB_{m'}(s')\Sigma_{m',l'}^T(e^{-A^T(t'-s)})_{l',j} .
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Sabemos, das propriedades do cálculo de Itô, que para uma certa classe de funções f bem comportadas ³, temos $\langle \int f dB(s) \rangle = 0$. Além disso, sabemos que dadas duas funções f, g bem comportadas temos

$$\left\langle \left(\int_0^t f dB(s) \right) \left(\int_0^{t'} g dB(s') \right) \right\rangle = \left\langle \int_0^t f g dt \right\rangle . \tag{2.25}$$

De posse destes dois resultados, podemos verificar que o segundo e o terceiro termo da lado direito de (2.26) serão iguais a zero quando fazemos a média. Já para o último termo, suponha que $t > t'$, já que (2.25) fornece um resultado apenas quando o integrando é avaliado no mesmo intervalo de tempo. Então dividindo o limite de integração da integral relativo ao intervalo $(0, t)$,

$$\begin{aligned}
&\int_0^t \int_0^{t'} (e^{-A(t-s)})_{k,l}\Sigma_{l,m}dB_m(s)dB_{m'}(s')\Sigma_{m',l'}^T(e^{-A^T(t'-s)})_{l',j} = \\
&\int_0^{t'} \int_0^{t'} (e^{-A(t-s)})_{k,l}\Sigma_{l,m}dB_m(s)dB_{m'}(s')\Sigma_{m',l'}^T(e^{-A^T(t'-s)})_{l',j} + \\
&+ \int_{t'}^t \left(\int_0^{t'} (e^{-A(t-s)})_{k,l}\Sigma_{l,m}dB_{m'}(s')\Sigma_{m',l'}^T(e^{-A^T(t'-s)})_{l',j} \right) dB_m(s) .
\end{aligned} \tag{2.26}$$

A média do último termo de (2.26) é zero pelo fato que $\langle \int f dB(s) \rangle = 0$. O outro termo, devido a (2.25) e usando o fato que $dB_m(t)dB_{m'}(t) = \delta_{m,m'}dt$, fornece média igual a

$$\int_0^{t'} (e^{-A(t-s')})_{k,l}\Sigma_{l,m}\Sigma_{m,l'}^T(e^{-A^T(t'-s')})_{l',j} ds' .$$

³Esta classe é bem definida, por exemplo, em [33], e engloba um razoável número de funções f , além das que utilizamos neste texto.

Escrevendo $\Sigma^2 = \Sigma\Sigma^T$ a forma geral para o último termo da matriz covariante, para $t > t'$, será

$$e^{-A(t-t')} \int_0^{t'} e^{-A(t'-s')} \Sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} ds' . \quad (2.27)$$

Fazendo um cálculo análogo para o caso em que $t' > t$ podemos escrever de forma geral que

$$\mathcal{C}(t, t') \equiv \langle \phi(t) \phi^T(t') \rangle = \begin{cases} e^{-A(t-t')} \mathcal{C}(t', t') & , \text{ se } t \geq t' , \\ \mathcal{C}(t, t') e^{-A^T(t'-t)} & , \text{ se } t < t' , \end{cases} \quad (2.28)$$

tal que

$$\mathcal{C}(t, t) = e^{At} \langle \phi(0) \phi^T(0) \rangle e^{-A^T t} + \int_0^t e^{-As} \Sigma^2 e^{-A^T s} ds . \quad (2.29)$$

Costuma-se fazer $\phi(0) = 0$ a fim de simplificar as equações. Isso se justifica devido à estabilidade da matriz A e o nosso interesse investigar os valores da matriz covariância apenas no estado estacionário de não equilíbrio, i.e., quando $t \rightarrow \infty$. Como $\phi(0)$ é finito e $e^{-At} \rightarrow 0$, quando $t \rightarrow \infty$, os valores da matriz covariância independem, no limite estacionário, das condições de contorno no tempo inicial.

Por fim, o cálculo da covariância resume-se ao cálculo de $C = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(t, t)$, i.e., de

$$C = \int_0^\infty e^{-As} \Sigma^2 e^{-A^T s} ds . \quad (2.30)$$

Outro caminho para obtermos a covariância C seria utilizando alguns resultados apresentados em [34], mais precisamente o teorema 2.2. As hipóteses deste teorema é de que a matriz A seja estável e Σ^2 não negativa, que é o nosso caso em questão. Satisfeitas as hipóteses do teorema, ele afirma que a matriz C , como definida em (2.30) é a única solução da equação

$$AC + CA^T = \Sigma^2 . \quad (2.31)$$

De um modo mais canônico, a equação acima pode também ser derivada a partir da equação de Fokker-Planck, considerando-se que à distribuição estacionária será gaussiana.

Daí nosso problema resume-se a resolver uma equação linear. Mesmo assim, como veremos em alguns exemplos no próximo capítulo, nem sempre é fácil resolver (2.31). Chamamos a atenção que este método de solução descrito acima é aplicável apenas

para o caso em que a dinâmica associada ao sistema é linear. Nos casos em que trabalhamos com um Hamiltoniano anarmônico não temos nada parecido para o tratamento do problema.

No próximo capítulo veremos que existe um tratamento integral para os casos anarmônicos, entretanto para que o mesmo seja aplicável é necessário que acoplemos reservatórios a todos os sítios. Como dito na introdução, isso é feito de maneira auto-consistente. Para este caso o tratamento perturbativo associado ao sistema não pode ser feito de maneira ingênua, i.e., desenvolvendo a forma integral em séries de Taylor, como veremos mais tarde. E o pior problema: é muito complicado o estudo do comportamento do sistema no limite em que os acoplamentos dos banhos internos vão a zero, i.e., o estudo do modelo com reservatórios apenas nas extremidades.

A idéia da dissertação é propor um modelo que se aproxime ao máximo do modelo genuinamente anarmônico dado por uma cadeia de osciladores anarmônicos interagentes, com banhos térmicos nas extremidades. Para isso, ao invés de tratar o problema no espaço de fase padrão, vamos analisar o mesmo no espaço de fase recíproco, i.e., no espaço obtido através de uma transformação de Fourier discreta, como definida no apêndice B. Este tipo de tratamento foi feito, por exemplo, em [24]. Lá os autores obtiveram uma relação bastante simples para as funções de correlação no estado estacionário. Para o caso harmônico, a relação resultava em um sistema linear de simples solução e para o caso anarmônico uma relação entre funções de correlação de n -pontos com funções de $(n - 2)$ -pontos e $(n + 2)$ -pontos. Entretanto, no modelo deles existem alguns pontos que devem ser abordados com cuidado. O primeiro é relativo às condições de contorno do sistema. Os autores usaram condições de contorno periódicas que simplificaram o problema de maneira significativa. Como veremos, este fato muda drasticamente o sistema. Para recuperar o problema original de condução de calor (genuinamente não periódica) os autores modificam a dinâmica do sistema de maneira *ad-hoc*.

Então faz-se necessário um estudo um pouco mais detalhados de modelos harmônico e anarmônico nessas novas coordenadas, a fim de verificar se existe alguma nova informação que possa facilitar a análise do fluxo de calor em sistemas Hamiltonianos com reservatórios estocásticos apenas nas extremidades.

Capítulo 3

Alguns resultados da literatura

O intuito desse capítulo é apresentar alguns resultados da literatura pertinentes ao trabalho aqui desenvolvido. Verificaremos, basicamente, como sistemas com Hamiltonianos harmônicos foram resolvidos rigorosamente. Ficará claro que o formalismo, muito às vezes adotado, permite apenas uma aplicação para casos onde a dinâmica é linear. Em alguns casos até existe uma extensão para Hamiltoniano anarmônicos onde existem reservatórios acoplados a todos os sítios. Mas o problema com reservatórios apenas nas extremidades, ainda, é carente de um formalismo integral para seu tratamento.

Discutiremos, também, com um pouco mais de detalhes, o trabalho desenvolvido por Lefevere e Schenckel [24]. Tentaremos deixar claro que uma tentativa do uso de novas coordenadas, mas não com condições de contorno periódicas como proposto por eles, pode, talvez, ser uma boa maneira para abordar o problema do fluxo de calor para sistemas Hamiltonianos microscópicos.

3.1 Cadeia harmônico com banhos térmicos apenas nas extremidades

Esboçaremos o trabalho de Z. Rieder, J. L. Lebowitz e E. Lieb [17]. Eles trabalharam com uma cadeia harmônica acoplada a dois banhos térmicos distintos em suas extremidades e utilizaram interações apenas a primeiros vizinhos. Este foi um resultado importante no estudo de sistemas fora do equilíbrio, pois trata-se de um dos primeiros trabalhos rigorosos da área.

Utilizando a notação do capítulo anterior, no modelo apresentado por [17], temos $U(q) = 0$ e $V(q) = (\omega^2/2)q^2$, tal que o último representa interações apenas a primeiros vizinhos. Perceba que neste modelo há conservação de momento devido ao potencial local ser nulo. Φ terá a mesma forma do capítulo anterior, exceto pelo fato que, agora, $\nu = 0$, ou seja, $\Phi = \omega^2(-\Delta)$. As massa são feitas todas iguais a uma unidade, logo a matriz A de antes modifica-se por $\mathcal{M} \rightarrow \mathbb{I}_N$. Como os reservatórios apresentam-se apenas nas extremidades, temos $\gamma_j = 0$ para $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$ e além disso os autores fazem $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$. As temperaturas associadas aos reservatórios serão $T_1 = T(1 + \eta)$ e $T_N = T(1 - \eta)$, no qual $T > 0$ é a temperatura média dos banhos e $|\eta| < 1$. Defini-se R e E matrizes diagonais $N \times N$ tais que

$$R_{j,j} = \delta_{j,1} + \delta_{j,N}, \quad E_{j,j} = \delta_{j,1} - \delta_{j,N}.$$

Daí segue que as matrizes em (2.21) podem ser escritas como $\Gamma = \gamma R$ e $\mathcal{T} = T(R + \eta E)$.

A matriz covariância C de ordem $2N$, no estado estacionário, é escrita como

$$C = \begin{pmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{z} \\ \mathbf{z}^T & \mathbf{y} \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

onde os blocos \mathbf{x} , \mathbf{y} e \mathbf{z} são de ordem N e estão respectivamente relacionados com as funções de dois pontos $\langle q_j q_k \rangle$, $\langle p_j p_k \rangle$ e $\langle q_j p_k \rangle$ para $j, k \in \{1, 2, \dots, N\}$. Para encontrar a solução do problema deve-se resolver (2.31).

A fim de facilitar a solução do problema algébrico, os autores propõem partir da solução conhecida para o caso do estado estacionário de equilíbrio, i.e., quando $T_1 = T_N = T$, ou se preferir, quando $\eta = 0$. Neste limite sabemos que a distribuição associada ao sistema será a de Boltzmann-Gibbs (ver apêndice B), que fornece a medida

$$d\mu(q, p) = Z^{-1} \exp \left[-\frac{1}{T} H(q, p) \right] dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N,$$

onde Z é um fator de normalização. Neste caso chamamos de fator de função partição. Como o Hamiltoniano é harmônico, o que caracteriza uma medida gaussiana, podemos calcular de maneira direta que a covariância no estado de equilíbrio é dada por

$$C(\eta = 0) = T \begin{pmatrix} \omega^2(-\Delta^{-1}) & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Assim, os blocos em (3.1) serão reescritos como

$$\begin{aligned}\mathbf{x}(\eta) &= T\omega^2[(-\Delta^{-1}) + \eta X] , \\ \mathbf{y}(\eta) &= T(\mathbb{I}_N + \eta Y) , \\ \mathbf{z}(\eta) &= \gamma^{-1}T\eta Z ,\end{aligned}$$

no qual as matrizes X , Y e Z fornecem justamente a diferença entre os estados estacionários de equilíbrio e de não equilíbrio.

Substituindo as expressões acima em (3.1) e usando (2.31) encontramos as seguintes equações matriciais:

$$Z = -Z^T , \quad (3.3)$$

$$Y = X(-\Delta) + ZR , \quad (3.4)$$

$$2E - YR - RY = \frac{\omega^2}{\gamma^2}[(-\Delta)Z - Z(-\Delta)] , \quad (3.5)$$

com a condição

$$X = X^T , \quad Y = Y^T . \quad (3.6)$$

O próximo passo seria a resolução do sistema acima, usando (3.3)-(3.6), para encontrar X , Y e Z . Apresentaremos apenas a solução, e para maiores detalhes verificar [17]. Defina α como o número real tal que

$$\cosh \alpha = 1 + \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\gamma} ,$$

e seja ϕ_j , para $j \in \{1, 2, N-1\}$, dados por

$$\phi_j = \frac{\sinh[(N-1)\alpha]}{\sinh(N\alpha)} .$$

Os elementos das matrizes X , Y e Z são dados em função de α e ϕ_j 's definidos acima. O fluxo de calor deste sistema, que é o que estamos interessados, está associado com $\langle q_j p_k \rangle$ e, portanto, aos elementos de Z . No limite termodinâmico, quando $N \rightarrow \infty$, o fluxo de calor no sistema, no estado estacionário de não equilíbrio, é

$$J(\gamma, \omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\gamma} T \left[1 + \frac{\omega^2}{2\gamma^2} - \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{2\gamma} \left(1 + \frac{4\gamma^2}{\omega^2} \right)^{1/2} \right] (T_1 - T_N) . \quad (3.7)$$

Podemos ver acima que, para a cadeia harmônica ligada a reservatórios apenas nas extremidades, o fluxo de calor é proporcional à diferença de temperatura $T_1 - T_N$, e

não ao gradiente $(T_1 - T_N)/(N - 1)$. Este resultado nos mostra que a condutividade térmica, κ , diverge no limite termodinâmico proporcionalmente a N .

Definindo a temperatura T_j do j -ésimo sítio como a temperatura cinética $T_j = \langle p_j^2 \rangle$, os autores encontram um perfil de temperatura constante no centro da cadeia, i.e., $T_j = T$ para $1 \ll j \ll N$. O esboço do comportamento do perfil de temperatura pode ser visto na Fig. 3.1 Este é outro modo de vermos que o sistema não obedece a lei de Fourier, pois apesar da temperatura ser constante ao longo da cadeia, existe um fluxo de energia não nulo.

Outro fato que chamamos a atenção, novamente, é a de que a solução do problema linear em questão ficou resumido a um problema de álgebra linear, i.e., basicamente, um problema não trivial de inversão de matrizes. Evidentemente, quando associamos à dinâmica termos não lineares a solução do problema não pode mais ser tratado da mesma maneira. Repare, também, que não existe nenhuma extensão óbvia para o caso onde associamos potenciais anarmônicos ao sistema.

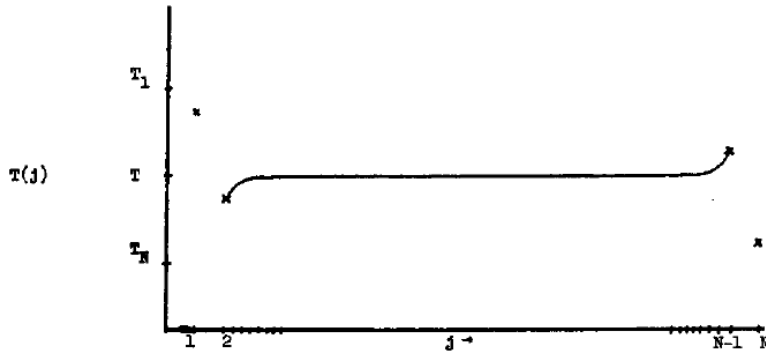


Figura 3.1: *Comportamento do perfil de temperatura T_j para o modelo puramente harmônico com reservatórios apenas nas extremidades. Figura retirada de [17].*

Mais tarde em [35] estudou-se o modelo harmônico com reservatórios apenas nas extremidades, mas alterando periodicamente a massa das partículas do sistema. Neste artigo, outro formalismo um pouco mais geral foi usado, mas ainda baseado em álgebra linear. O resultado também não levou a lei de Fourier, mostrando que talvez a validade desta esteja associado a algum tipo de anarmonicidade no sistema.

3.2 Cadeia harmônica com banhos auto-consistentes

Como vimos, na seção anterior, o modelo em que o Hamiltoniano é puramente harmônico e apresenta reservatórios apenas nas extremidades não obedece à lei de Fourier. A idéia, então, é associar algum tipo de anarmonicidade ao sistema. Isso foi feito no modelo de cadeia harmônica com reservatórios acoplados a todos os sítios proposto, primeiramente, em [19]. As interações são puramente harmônicas e dadas como em (2.17) no qual $V(q)$ também associa interação apenas a primeiros vizinhos. Os ruídos estocástico são acoplados a toda cadeia de maneira auto-consistente, assim como definido em (2.16). A idéia é que esta condição simule um certo tipo de anarmonicidade no sistema que não é especificada pelo Hamiltoniano. Verificaremos que este modelo obedece à lei de Fourier. Isto foi feito de maneira rigorosa em [18].

Outro trabalho relacionado foi feito pelo grupo em [20] no qual foi desenvolvido um formalismo integral para o tratamento de modelos hamiltonianos com reservatórios em todos os sítios. Apesar da análise do formalismo desenvolvido ser via um método perturbativo, em [21] foi demonstrado que para o caso harmônico a série perturbativa associado ao modelo é convergente e que, portanto, é, também, uma solução rigorosa para o problema. A vantagem deste formalismo é a de que existe uma representação integral para o caso anarmônico, diferentemente do método adotado por Bonetto *et al.* em [18], o qual funciona apenas quando a dinâmica é linear. A dificuldade do tratamento dos casos anarmônicos, no formalismo integral, está na análise perturbativa do problema. Mostraremos nas duas próximas seções aspectos gerais das duas soluções, de maneira mais breve possível.

3.2.1 Solução geral do caso harmônico

Começemos com a solução proposta por [18]. Para isso considere, novamente, que todas as partículas da cadeia tenham massa $m_j = 1$, e que as constantes de acoplamento sejam todas iguais, i.e., $\gamma_j = \gamma$, para $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Em notação matricial escrevemos $\mathcal{M} = \mathbb{I}_N$ e $\Gamma = \gamma \mathbb{I}_N$. Os potenciais são os mesmo dados em (2.17), com $\omega, \omega_0 > 0$. Perceba que nesse modelo, ao contrário do anterior, não há conservação do momento linear no sistema. As condições de contorno associadas à

cadeia serão de Dirichlet ($q_0 = q_{N+1} = 0$) e portanto

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ \Phi & \gamma\mathbb{I}_N \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

lembrando de (2.22) que $\Phi = \omega_o\mathbb{I} + \omega^2(-\Delta)$.

Em [18] os autores mostram que os autovalores da matriz Φ são todos estritamente positivos e dados por

$$\mu_k = \omega_0^2 + 4\omega^2 \text{sen}^2\left(\frac{\pi k}{2(N-1)}\right) > 0, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.9)$$

Deste modo, pode-se verificar no apêndice A de [18] que os $2N$ autovalores da matriz A são

$$\alpha_k^\pm = \frac{\gamma}{2} \pm \rho_k, \quad \text{com} \quad \rho_k = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \mu_k}, \quad (3.10)$$

para $k \in \{1, 2, \dots, N\}$. Analisando a expressão acima, verificamos que para quaisquer valores de γ e μ_k os autovalores da matriz A terão parte real positiva, portanto, a mesma será uma matriz estável.

Devemos, agora, determinar a matriz Σ^2 como feito em (2.21). Para isso determinemos a matriz \mathcal{T} . Observe que como o modelo envolve a condição de auto-consistência, conhecemos apenas as temperatura nas extremidades dadas por $T_1 = T_L$ e $T_N = T_R$. Mas como $T_j > 0$ para todos os j 's, Σ^2 é uma matriz não negativa e, portanto, o problema obedece às condições do teorema 2.2 de [34], já que A é estável. Portanto, poderíamos resolver o problema a partir de (2.31), como foi feito no caso anterior. O problema que agora além de não conhecer a covariância C , também não conhecemos Σ^2 . Então o procedimento será um pouco diferente. Escrevemos, novamente, a matriz covariância em blocos

$$C = \begin{pmatrix} U & Z \\ Z^T & V \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Já a equação (2.31) pode ser reescrita como um conjunto de equações matriciais

$$\begin{aligned} Z &= -Z^T, \\ V &= \frac{1}{2}(\Phi U + U\Phi) + \frac{1}{2}(Z\Gamma - \Gamma Z), \\ Z\Gamma + \Gamma Z &= \Phi U - U\Phi, \\ \Gamma(\mathcal{T} - V) + (\mathcal{T} - V)\Gamma &= \Phi Z - Z\Phi. \end{aligned} \quad (3.12)$$

As equações, ainda, podem ser simplificadas usando que $\Gamma = \gamma \mathbb{I}_N$ e, devido à relação de auto-consistência, os elementos de \mathcal{T} e de V devem obedecer

$$V_{j,j} = \langle p_j^2 \rangle = T_j, \quad j = 2, 3, \dots, N-1, \quad (3.13)$$

e $V_{1,1} = T_L$, $V_{N,N} = T_N$, por definição.

A solução completa do problema pode ser encontrada em [18], e aqui apresentaremos apenas o resultado final relativo ao fluxo de calor no sistema. Denominando $J^{(N)}$ o fluxo de calor no estado estacionário de não equilíbrio, os autores verificaram que o modelo obedece à lei de Fourier quando é tomado o limite termodinâmico, i.e.,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (N-1)J^{(N)} = \kappa(T_L - T_R), \quad (3.14)$$

onde obtêm-se a condutividade térmica

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\gamma} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}, \quad \text{com} \quad \nu^2 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}. \quad (3.15)$$

A condutividade térmica acima é independente da temperatura e, portanto, o modelo possui um perfil de temperatura linear no limite estacionário. Este foi o primeiro resultado analítico em que se mostrou a validade da lei de Fourier a partir de primeiros princípios, para um modelo microscópico Hamiltoniano, ainda que em um modelo efetivo.

Novamente chamo a atenção para a linearidade do problema. Apesar da condição de auto-consistência representar uma certa anarmonicidade no sistema, a dinâmica relacionada ao mesmo continua linear. Então, novamente, basta resolver um problema de álgebra linear, que neste caso, em particular, não é algo trivial.

3.2.2 Formalismo integral

A partir das seções anteriores, podemos verificar que os métodos usados para o tratamento do fluxo de calor, ao longo de uma cadeia de tamanho N , ficaram restritos aos casos em que temos uma dinâmica linear. Isso acontece porque os procedimentos adotados se resumem a análise de um problema algébrico, i.e., à resolução de sistemas lineares obtidos a partir de (2.31). Entretanto, quando tratamos de modelos anarmônicos não temos algo semelhante. Portanto, a idéia é criar um formalismo que seja válido tanto para o caso harmônico quanto para o caso anarmônico. Isso foi

proposto pelo grupo em [20] e utilizado para analisar o comportamento de diferentes sistemas com Hamiltonianos anarmônicos e reservatórios estocásticos acopladas ao longo de toda a cadeia de maneira auto-consistente [36, 37].

Considere um Hamiltoniano escrito da forma

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (p_j^2 + Mq_j^2) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l=1 \\ j \neq l}}^N q_j J_{j,l} q_l + \lambda \sum_{j=1}^N \mathcal{P}(q_j), \quad (3.16)$$

onde $J_{j,l} = f(|l - j|)$ e $\mathcal{P}(q_j)$ é um potencial anarmônico, por exemplo, $\mathcal{P}(q_j) = q_j^4$ (o modelo ϕ^4 para forte anarmonicidade) ou $\mathcal{P}(q_j) = 1 - \cos(q_j)$ (o modelo Frenkel-Kontorova para fraca anarmonicidade).

Comparando (3.16) com (2.18), verificamos que podemos escrever $M = \omega_0^2 + 2\omega^2$ e definir uma matriz J como

$$J = \omega^2 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ -1 & 0 & -1 & 0 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 0 & -1 \\ 0 & & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

ou seja, $J = \omega^2[(-\Delta) - 2\mathbb{I}_N]$, para mapear o problema no mesmo sistema anterior adicionado por um termo anarmônico dado por $\lambda\mathcal{P}(q)$. O Hamiltoniano (3.16) fornece uma dinâmica

$$\begin{aligned} d\phi_j &= \frac{\phi_{j+N}}{m_j} dt, & (3.18) \\ d\phi_{j+N} &= -[M\phi_j - \omega^2(\phi_{j-1} + \phi_{j+1})]dt - \gamma_j \phi_{j+N} dt - \lambda \mathcal{P}'(\phi_j) dt + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} dB_j, \end{aligned}$$

definida no espaço de fase $\phi \in \mathbb{R}^{2N}$.

Com isso a matriz A apresentada em (2.21) pode ser escrita como uma soma $A = A^0 + \mathcal{J}$ de duas outras matrizes $2N \times 2N$, tal que

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ M\mathbb{I}_N & \Gamma \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Perceba que quando fazemos $\mathcal{J} = 0$ e $\lambda = 0$ podemos escrever a dinâmica do sistema como

$$d\phi(t) = -A^0 \phi(t) dt + \Sigma dB(t), \quad (3.20)$$

sendo Σ a mesma matriz de ordem $2N$ apresentado anteriormente por (2.21), tomando $\mathcal{M} = \mathbb{I}_N$. A equação diferencial (3.20) apresenta a solução análoga a de (2.20), i.e.,

$$\phi(t) = e^{-A^0 t} \phi(0) + \int_0^t e^{-(t-s)A^0} \Sigma dB(s), \quad (3.21)$$

que por simplificação faremos $\phi(0) = 0$, pois pode-se mostrar que A^0 é estável e, como discutido antes, as condições iniciais do problema não inferem nos resultados obtidos no limite estacionário, i.e., quando $t \rightarrow \infty$. Diagonalizando A^0 podemos obter

$$\exp(-tA^0) = e^{-t\frac{\gamma}{2}} \cosh(t\rho) \left\{ \begin{pmatrix} \mathbb{I}_N & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix} + \frac{\tanh(t\rho)}{\rho} \begin{pmatrix} \frac{\gamma}{2}\mathbb{I}_N & \mathbb{I}_N \\ -M & -\frac{\gamma}{2}\mathbb{I}_N \end{pmatrix} \right\}, \quad (3.22)$$

tal que $\rho = [(\gamma/2)^2 - M]^2$. A dedução de (3.22) pode ser encontrada, por exemplo, em [38]. Logo, no limite estacionário, a média do processo é nula e a covariância é

$$C_0 = \int_0^\infty e^{-A^0 s} \Sigma^2 e^{-A^{0T} s} ds = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{T}}{M} & 0 \\ 0 & \mathcal{T} \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Como pode-se verificar, a solução para o caso particular acima é encontrada de maneira bem direta e a medida, $d\mu_{C_0}$, associada ao sistema é Gaussiana, i.e.,

$$d\mu_{C_0}(\phi) = \frac{\exp[-\frac{1}{2}(\phi, C_0^{-1}\phi)] d\phi}{\int \exp[-\frac{1}{2}(\phi, C_0^{-1}\phi)] d\phi}, \quad (3.24)$$

uma vez que a dinâmica é linear. A idéia do método empregado por [20] é utilizar as informações obtidas na solução do processo (3.20) com o processo definido por (3.18), uma vez que o último pode ser escrito como

$$d\varphi(t) = -A^0 \varphi(t) - [\mathcal{J}\varphi(t) + \lambda\mathcal{P}] dt + \Sigma dB(t), \quad (3.25)$$

tal que as matrizes A^0, \mathcal{J}, Σ são definidas acima, $\varphi \in \mathbb{R}^{2N}$ representa um vetor no espaço de fase e $\mathcal{P}'(\phi)$ é uma matriz $2N \times 1$ com $\mathcal{P}'(\phi)_j = 0$ para $j = 1, 2, \dots, N$ e

$$\mathcal{P}'(\phi)_i = \frac{d\mathcal{P}(\phi_{i-N})}{d\phi_{i-N}}, \quad i = N+1, N+2, \dots, 2N, \quad (3.26)$$

onde, daqui por diante, usaremos a letra i para os índices grandes ($i \in \{N+1, N+2, \dots, 2N\}$) e a letra j para índices pequenos ($j \in \{1, 2, \dots, N\}$). A letra k será reservada para quando quisermos varrer todos eles, i.e., $k \in \{1, 2, \dots, 2N\}$.

A proposta de [20] é a de encontrar as soluções das funções de correlação de n -pontos do processo (3.25) a partir do conhecimento das funções de correlação do

processo (3.20). Isso é feito via teorema de Girsanov [33]. Este basicamente nos fala como escrevemos a medida, $d\rho$, de um processo que se origina a partir de uma perturbação de outro, no qual nós conhecemos a medida, $d\mu_{C_0}$, associada.

Sendo $\mathcal{J}\varphi$ e $\lambda\mathcal{P}$ a diferença dos processo (3.20) e (3.25), apliquemos o teorema de Girsanov. Defina

$$Z(t) = \exp\left(\int_0^t u \cdot dB - \frac{1}{2} \int_0^t \|u\|^2 ds\right), \quad \alpha_i^{1/2} u_i = -\mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t) - \lambda \mathcal{P}'(\phi)_i, \quad (3.27)$$

tal que $\alpha_i = 2\gamma T_{i-N}$ e levando em consideração a notação de Einstein para somas, i.e., quando repetimos um mesmo índice quer dizer que existe uma soma implícita associado à expressão. Nessa dissertação usaremos sempre esta notação, a menos que explicitemos o contrário.

Então, o teorema de Girsanov diz que

$$\langle \varphi_{k_1}(t_1) \dots \varphi_{k_n}(t_n) \rangle = \frac{\int \phi_{k_1}(t_1) \dots \phi_{k_n}(t_n) Z(t) d\mu_{C_0}(\phi)}{\int Z(t) d\mu_{C_0}(\phi)}, \quad t_1, \dots, t_n \leq t, \quad (3.28)$$

sendo $d\mu_{C_0}$ a medida associada ao processo (3.20) e $Z(t)$ é dado por

$$Z(t) \equiv \exp\{-F_1(\phi(t)) + F_1(\phi(0)) - \lambda F_2(\phi(t)) + \lambda F_2(\phi(0))\} \times \quad (3.29) \\ \times \exp\left\{-\int_0^t W_J(\phi(s)) ds - \int_0^t \lambda W_\lambda(\phi(s)) ds - \int_0^t \lambda W_{\lambda J}(\phi(s)) ds\right\},$$

com

$$\begin{aligned} F_1(\phi(t)) &= \alpha_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t), \quad (3.30) \\ F_2(\phi(t)) &= \alpha_i^{-1} \mathcal{P}'(\phi)_i(t) \phi_i(t), \\ W_J(\phi(s)) &= \alpha_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} A_{j,k}^0 \phi_k(s) + \phi_k(s) A_{k,i}^{0T} \alpha_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j',i}^T \alpha_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s), \\ \lambda W_\lambda(\phi(s)) &= \lambda \alpha_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{P}''(\phi)_i(s) A_{i-N,k}^0 \phi_k(s) + \lambda \alpha_i^{-1} \mathcal{P}'(\phi)_i(s) A_{i,k}^0 \phi_k(s) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \lambda^2 \alpha_i^{-1} (\mathcal{P}'(\phi)_i)^2(s), \\ \lambda W_{\lambda J}(\phi(s)) &= \lambda \alpha_i^{-1} \mathcal{P}'(\phi)_i(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s). \end{aligned}$$

A expressão acima é demonstrada no teorema 1 de [21].

No caso particular em que a cadeia é harmônica, i.e., quando $\lambda = 0$, os autores demonstram, no teorema 2 de [21] que até a ordem de J^2 , o fluxo de calor é dado por

$$\mathcal{F} = \left[M \sum_{j=1}^{N-1} \frac{2\gamma}{(J_{j,j+1})^2} \right]^{-1} (T_1 - T_N), \quad (3.31)$$

tal que $J_{j,j'}$ é o elemento (j, j') da matriz J . Esta fórmula é obtida calculando a expansão de (3.28) em séries de Taylor em relação a J (com $\lambda = 0$).

Como $J_{j,j+1} = J_{1,2}$ para todo $j \in \{1, 2, \dots, N-1\}$, então

$$\mathcal{F} = \frac{(J_{1,2})^2 T_1 - T_N}{2\gamma M (N-1)}, \quad (3.32)$$

fornecendo condutividade

$$\kappa = \frac{(J_{1,2})^2}{2\gamma M} \cong \frac{\omega^4}{2\gamma\omega_0^2}, \quad (3.33)$$

até J .

Perceba que apesar da diferença entre (3.33) e o resultado exato (3.15), os dois formalismos fornecem o mesmo perfil de temperatura e a mesma conclusão de que o modelo obedece a lei de Fourier. A diferença das expressões está associado ao fato de que observamos apenas os termos de primeira ordem em J . Se expandirmos (3.15) até primeira ordem em ω^2 verifica-se que temos a mesma expressão que (3.33). Destacamos, novamente, que a grande vantagem do método, aqui desenvolvido, em relação ao desenvolvido na seção anterior é a de que o primeiro pode ser estendido para casos onde tratamos hamiltonianos anarmônicos [20], apesar das dificuldades da análise perturbativa que aparecem neste caso. Já o formalismo tratado na seção anterior depende exclusivamente da verificação de que a matriz A seja estável e de que, acima de tudo, a equação diferencial associada ao modelo seja linear, ou seja, o hamiltoniano pode conter apenas potências até a ordem quadrática em q e p . Além disso podemos tratar, com esse formalismo integral, de sistemas harmônicos não homogêneo, o que fica muito difícil na abordagem anterior envolvendo álgebra linear.

3.3 Descrevendo o sistema no espaço recíproco

Em 2006, Lefevre e Schenkel [24] propuseram um uso de novas coordenadas para resolver o problema de um Hamiltoniano anarmônico do tipo ϕ^4 . Essas novas coordenadas são obtidas através da transformada de Fourier discreta associada às variáveis relativas às posições e momentos de cada partícula localizada no j -ésimo sítio de uma cadeia de tamanho N . Em seu formalismo, os autores fazem uso de condições de contorno periódicas a cada elemento da cadeia, i.e., se q_j é a posição da partícula no j -ésimo sítio, então $q_j = q_{j+N}$. Ou seja, a cadeia é invariante mediante a uma

translação de tamanho N , o que, evidentemente, contraria a idéia da cadeia estar submetida a temperaturas diferentes nas extremidades.

Devido a este fato, a solução do problema harmônico, no modelo apresentado pelos autores, resume-se a resolver um sistema linear muito simples. Entretanto, por causa das condições de contorno periódicas, para representar um sistema com fluxo de calor os autores são obrigados a apresentar uma modificação na dinâmica do sistema relativa a parte associada ao ruído estocástico em (2.3). Esta mudança é proposta de maneira *ad-hoc*.

Logo depois, em 2007, Lefevre [39] propôs uma nova mudança na dinâmica. Ao invés de se mudar a parte relativa ao ruído estocástico em (2.3), ele propõe uma mudança no coeficiente que multiplica cada ruído e acrescenta um termo a mais na dinâmica, que é proporcional ao gradiente de temperatura e invariante por translação.

3.3.1 O caso harmônico

Considere, como antes, as partículas com massas unitárias e localizadas em uma cadeia periódica de tamanho e periodicidade N , tal que suas coordenadas e momentos sejam indicadas, respectivamente, por q_j e p_j , para $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. A dinâmica das partículas é dada pelas equações de Hamilton e por uma força aleatória externa, de maneira análoga a (2.3), mas com uma modificação em relação a parte associada ao ruído, como veremos logo abaixo. O Hamiltoniano a ser considerado será

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2} + \omega^2 \mu^2 \frac{q_j^2}{2} + \frac{\omega^2}{2} (q_j - q_{j-1})^2 \right]. \quad (3.34)$$

Perceba que fazemos $\omega_0 = \omega\mu$, na notação utilizada anteriormente.

A fim de trabalhar no espaço recíproco, introduzimos as coordenadas Q_k e P_k a partir da transformada de Fourier discreta, i.e.,

$$\mathfrak{F}\{q_j\}_k = Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i(2\pi/N)kj} q_j, \quad \text{com} \quad -\frac{N}{2} + 1 \leq k \leq \frac{N}{2}. \quad (3.35)$$

O análogo é feito para P_k . Para simplificar notação consideramos N divisível por 4. Outro fato importante que deve ser notado é que devido a $q_j, p_j \in \mathbb{R}$, para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, então temos como consequência direta que $Q_k^* = Q_{-k}$, assim como $P_k^* = P_{-k}$, para todo $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$, onde o sinal de $*$ significa o complexo

conjugado. Para recuperar q_j , para algum $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ fixado, a partir de todas as coordenadas Q_k 's fazemos

$$\mathfrak{F}^{-1}\{Q_k\}_j = q_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{-i(2\pi/N)kj} Q_k, \quad \text{com} \quad 1 \leq j \leq N. \quad (3.36)$$

Também, o análogo é feito para cada p_j . A partir de (3.35) e (3.36) as leis de transformações associadas a q_j e Q_k ficam bem definidas, assim como discutido no apêndice B.

Perceba que nas coordenadas Q_k e P_k , o Hamiltoniano (3.34) é escrito de forma mais simples. Ele tem a forma diagonal

$$H(Q, P) = \frac{1}{2} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} (|P_k|^2 + \omega_k^2 |Q_k|^2), \quad (3.37)$$

tal que $\omega_k^2 = \omega^2(\mu^2 + 4\text{sen}^2(\pi k/N))$.

Além desta mudança de coordenadas, os autores propõem uma combinação linear entre os Q_k 's e P_k 's, inspirada nos operadores de criação e destruição (de Dirac na Mecânica Quântica [40]), dada por

$$A_k^\pm = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} (P_k \pm i\omega_k Q_k). \quad (3.38)$$

Neste caso o Hamiltoniano também tem uma forma diagonal

$$H(A^+, A^-) = \frac{1}{2} \sum_{-N/2+1}^{N/2} \omega_k^2 (|A_k^+|^2 + |A_k^-|^2). \quad (3.39)$$

De maneira direta, podemos verificar que as transformações (3.35) e (3.38) aplicadas a (2.2) fornecem, para cada $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$ fixado,

$$dA_k^\pm = \pm i\omega_k A_k^\pm dt. \quad (3.40)$$

Então verificamos que a partir da equação acima obtemos a amplitude das ondas que possuem vetor de onda k e que atravessam a cadeia em uma direção positiva e negativa. Note que se considerarmos apenas (3.40) temos $|A_k^\pm(t)| = |A_k^\pm(0)|$ para cada $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$ fixado, i.e., a energia total se conserva, realçando que a dinâmica tratada é conservativa. Para acoplar os banhos térmicos ao sistema, os autores propõem uma dinâmica associada à equação estocástica

$$dA_k^\pm = \pm iA_k^\pm dt - \frac{\gamma}{2}(A_k^+ + A_k^-)dt + dW_k^\pm. \quad (3.41)$$

onde os processos de Wiener W_k^\pm satisfazem à relação

$$d(W_k^s W_{k'}^{s'}) \equiv I_{k,k'}^{s,s'} dt \equiv 2 \left[\frac{\gamma T}{\omega_k} + (s - s') \tau \alpha \left(\frac{\pi k}{N} \right) \right] \delta_{k,-k'} dt, \quad (3.42)$$

tal que $s \in \{1, -1\}$, γ é o usual termo de dissipação que atua somente em P_k , α é uma função ímpar sem dimensão de período π e o fator $s - s'$ representa a direção no qual a corrente, que irá ser criada na cadeia, vai ser mais excitada. Segundo os autores, o processo de Wiener representa uma injeção aleatória de energia no sistema e, como discutido anteriormente, o termo γ é colocado a fim de que a energia não se torne arbitrariamente grande para um tempo suficientemente longo. A princípio, o acoplamento γ é colocado em todos os sítios, caracterizando uma cadeia com a condição auto-consistente. Continuando a análise dos termos de (3.42), os autores afirmam que a escolha de α fisicamente relevante é fixada pelo efeito do gradiente de temperatura local no termo de transporte que não é invariante a uma translação na cadeia. Finalmente, eles interpretam τ como um parâmetro de não equilíbrio do modelo, i.e., quando $\tau = 0$ a cadeia periódica está em equilíbrio térmico a uma temperatura T , e quando $\tau \neq 0$ uma corrente de calor estacionária, proporcional a τ , é criada.

Observando (3.41), (3.42) e os comentários feitos pelos autores, alguns pontos devem ser discutidos. Antes de mais nada, a partir de uma simples conta, podemos verificar que a dinâmica proposta pelos autores não pode ser obtida a partir da transformada de Fourier discreta de (2.3). Ou seja, os autores modificaram a dinâmica do sistema em relação ao procedimento padrão, dado a partir de primeiros princípios. Eles apresentam um ruído, ainda um processo de Wiener, mas que não apresenta as propriedades (2.4) de um ruído branco. A partir de (3.42) verifica-se que os ruídos não comutam em relação aos sinais \pm , i.e., a diferença $d(W_k^+ W_{k'}^-) - d(W_k^- W_{k'}^+)$ não é nula. Perceba que isso não é verdadeiro para o caso em que utilizamos os ruídos dB_j definidos anteriormente. Como veremos, mais tarde, serão estas as diferenças que irão produzir resultados completamente diferentes quando tratarmos, no próximo capítulo, o problema de um hamiltoniano harmônico, a partir de primeiros princípios, no espaço recíproco.

O fluxo de calor associado ao sistema, em termos das coordenadas Q_k 's e P_k 's, é

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \frac{\omega^2}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen}(2\pi k/N) \Im(\langle Q_{-k} P_k \rangle), \quad (3.43)$$

onde $\Im(z)$ denota a parte imaginária do número complexo z . Os autores definem a função de correlação de dois pontos como

$$\Phi_{k,k'}^{s,s'} \equiv \langle A_k^s A_{k'}^{s'} \rangle, \quad (3.44)$$

implicando que

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \frac{\omega^2}{2N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen}(2\pi k/N) (\Phi_{k,-k}^{+,-} - \Phi_{k,-k}^{-,+}). \quad (3.45)$$

A partir de (3.41) pode-se obter uma relação entre as funções de correlação de dois pontos que deve ser obedecida no limite em que $t \rightarrow \infty$, i.e., quando atingimos o regime de estado estacionário. Segundo os autores a relação obtida é

$$i(s\omega_k + s'\omega_{k'})\Phi_{k,k'}^{s,s'} = \gamma\Phi_{k,k'}^{s,s'} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,k'}^{-s,s'} + \Phi_{k,k'}^{s,-s'}) - \frac{1}{2}I_{k,k'}^{s,s'}. \quad (3.46)$$

Basta resolvermos a equação linear acima para obtermos as expressões das funções de correlação de dois pontos. Para isso separemos os casos em que temos $k \neq -k'$ e $k = -k'$ para quaisquer $k, k' \in \{-N/2+1, \dots, N/2\}$ fixados. Para $k \neq -k'$ temos as equações

$$\begin{aligned} i(\omega_k - \omega_{k'})\Phi_{k,k'}^{+,-} &= \gamma\Phi_{k,k'}^{+,-} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,k'}^{-,-} + \Phi_{k,k'}^{+,+}), \\ i(-\omega_k + \omega_{k'})\Phi_{k,k'}^{-,+} &= \gamma\Phi_{k,k'}^{-,+} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,k'}^{+,+} + \Phi_{k,k'}^{-,-}), \\ i(\omega_k + \omega_{k'})\Phi_{k,k'}^{+,+} &= \gamma\Phi_{k,k'}^{+,+} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,k'}^{-,+} + \Phi_{k,k'}^{+,-}), \\ -i(\omega_k + \omega_{k'})\Phi_{k,k'}^{-,-} &= \gamma\Phi_{k,k'}^{-,-} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,k'}^{+,-} + \Phi_{k,k'}^{-,+}). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Este sistema pode ser reescrito em forma matricial como $A(k, k')\Phi(k, k') = 0$, tal que

$$A(k, k') = \begin{pmatrix} i(\omega_k + \omega_{k'}) - \gamma & 0 & -\gamma/2 & -\gamma/2 \\ 0 & -[i(\omega_k + \omega_{k'}) + \gamma] & -\gamma/2 & -\gamma/2 \\ -\gamma/2 & -\gamma/2 & i(\omega_k - \omega_{k'}) - \gamma & 0 \\ -\gamma/2 & -\gamma/2 & 0 & -[i(\omega_k - \omega_{k'}) + \gamma] \end{pmatrix},$$

sendo o vetor $\Phi(k, k') = (\Phi_{k,k'}^{+,+}, \Phi_{k,k'}^{-,-}, \Phi_{k,k'}^{+,-}, \Phi_{k,k'}^{-,+})$.

Logo $\det A(k, k') \neq 0$ uma vez que $\omega_k \neq \omega_{k'}$, a não ser que $k = k'$. Neste caso $\det A(k, k) = 4\gamma^2\omega_k^2 + \gamma^4/2 \neq 0$. Logo o sistema (3.47) apresenta apenas solução trivial.

Já para $k = -k'$, temos

$$\begin{aligned}
0 &= \gamma\Phi_{k,-k}^{+,-} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,-k}^{-,-} + \Phi_{k,-k}^{+,+}) - \frac{\gamma T}{\omega_k} - 2\tau\alpha\left(\frac{\pi k}{N}\right), \\
0 &= \gamma\Phi_{k,-k}^{-,+} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,-k}^{+,+} + \Phi_{k,-k}^{-,-}) - \frac{\gamma T}{\omega_k} + 2\tau\alpha\left(\frac{\pi k}{N}\right), \\
2i\omega_k\Phi_{k,-k}^{+,+} &= \gamma\Phi_{k,-k}^{+,+} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,-k}^{-,+} + \Phi_{k,-k}^{+,-}) - \frac{\gamma T}{\omega_k}, \\
-2i\omega_k\Phi_{k,-k}^{-,-} &= \gamma\Phi_{k,-k}^{-,-} + \frac{\gamma}{2}(\Phi_{k,-k}^{+,-} + \Phi_{k,-k}^{-,+}) - \frac{\gamma T}{\omega_k}.
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Analogamente, ao que foi feito anteriormente, podemos escrever o sistema acima em forma matricial $A(k, -k)\Phi(k, -k) = -v$, com

$$v = \begin{pmatrix} \gamma T/\omega_k \\ \gamma T/\omega_k \\ \gamma T/\omega_k + 2\tau\alpha(\pi k/N) \\ \gamma T/\omega_k - 2\tau\alpha(\pi k/N) \end{pmatrix},$$

onde $A(k, -k)$ e $\Phi(k, -k)$ são como definidos antes.

Neste caso temos $\det A(k, -k) = \det A(k, k) \neq 0$. Portanto existe uma única solução que é dada por

$$\Phi(k, -k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{T}{\omega_k} + 2\frac{\tau\alpha}{\gamma} \\ \frac{T}{\omega_k} - 2\frac{\tau\alpha}{\gamma} \end{pmatrix}.$$

Em resumo, podemos expressar a solução de (3.46) por

$$\Phi_{k,k'}^{s,s'} = \left[\frac{T}{\omega_k} \delta_{s,-s'} + (s - s') \frac{\tau}{\gamma} \alpha\left(\frac{\pi k}{N}\right) \right] \delta_{k,-k'}. \tag{3.49}$$

Substituindo a solução (3.49) em (3.45) obtemos

$$\langle \mathcal{F} \rangle = 2 \frac{\omega^2 \tau}{\gamma N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen}\left(\frac{2\pi k}{N}\right) \alpha\left(\frac{\pi k}{N}\right). \tag{3.50}$$

Para comparar este resultado com o obtido em (3.15) e (3.33), faça $j = \pi k/N$ para todo $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$. Como $\Delta k = 1$ para dois k 's adjacentes podemos reescrever (3.50) como

$$\langle \mathcal{F} \rangle = 2 \frac{\omega^2 \tau}{\gamma \pi} \sum_{j=-\pi/2+\pi/N}^{\pi/2} \text{sen}(2j) \alpha(j) \Delta j, \tag{3.51}$$

que apresenta um limite contínuo, quando $N \rightarrow \infty$, dado pela integral

$$\langle \mathcal{F} \rangle = 4 \frac{\omega^2 \tau}{\gamma \pi} \int_0^{\pi/2} \alpha(x) \text{sen}(2x) dx, \quad (3.52)$$

onde usamos o fato que $\alpha(x)$ é uma função ímpar.

Agora, os autores interpretam τ como um parâmetro local de não equilíbrio e definem a condutividade, para o caso harmônico, como

$$\kappa \equiv \frac{\langle \mathcal{F} \rangle}{\tau} \sim \frac{\omega^2}{\gamma}, \quad (3.53)$$

que comporta-se como esperado por (3.15) e (3.33).

Chamamos a atenção que, apesar da dependência da condutividade em ω e γ ser coerente com os resultados (3.15) e (3.33), o modelo apresentado por [24] tem sua dinâmica modificada de maneira *ad-hoc*. Eles não obtêm a expressão da corrente a partir de primeiros princípios, usando (2.3).

3.3.2 O caso anarmônico

A diferença do caso anarmônico em relação ao caso harmônico, é que os autores acrescentam um termo de quarta ordem no Hamiltoniano (3.34), i.e., escrevemos

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2} + \omega^2 \mu^2 \frac{q_j^2}{2} + \frac{\lambda}{4} q^4 + \frac{\omega^2}{2} (q_j - q_{j-1})^2 \right]. \quad (3.54)$$

Neste caso, usando a substituição de variável (3.38), a equação de movimento (3.41) torna-se

$$dA_k^\pm = \left[\pm i A_k^\pm dt - \frac{\gamma}{2} (A_k^+ + A_k^-) - \frac{i\lambda}{N} R_k \right] dt + dW_k^\pm, \quad (3.55)$$

onde

$$R_k = \sum_{k_1, k_2, k_3} \sum_{s_1, s_2, s_3} \delta_{k, k_1 + k_2 + k_3} s_1 s_2 s_3 L_{k, k_1, k_2, k_3} A_{k_1}^{s_2} A_{k_2}^{s_1} A_{k_3}^{s_3}, \quad (3.56)$$

e $L_{k, k_1, k_2, k_3} = (16\omega_k \omega_{k_1} \omega_{k_2} \omega_{k_3})^{-1/2}$. A soma acima, feita sobre os k_i 's e s_i 's, é tal que $-N/2 + 1 \leq k_i \leq N/2$ e $s_i = \pm 1$.

A partir de (3.55), as equações para as funções de correlação de n -pontos, no estado estacionário, i.e.,

$$(\Phi^{(n)})_{k_1, \dots, k_n}^{s_1, \dots, s_n} \equiv \langle A_{k_1}^{s_1} \dots A_{k_n}^{s_n} \rangle, \quad (3.57)$$

serão

$$i\bar{\omega}^{(n)}\Phi^{(n)} = \gamma\Gamma^{(n)}(\Phi^{(n)}) + i\frac{\lambda}{N}M^{(n)}\Phi^{(n+2)} - \frac{1}{2}I^{(n)}(\Phi^{(n-2)}), \quad (3.58)$$

onde $\bar{\omega}^{(n)}$ é uma combinação de frequências,

$$(\bar{\omega}^{(n)})_{k_1, \dots, k_n}^{s_1, \dots, s_n} = \sum_{i=1}^n s_i \omega_{k_i}, \quad (3.59)$$

e

$$(\Gamma^{(n)}(\Phi^{(n)}))_{k_1, \dots, k_n}^{s_1, \dots, s_n} = \frac{n}{2}(\Phi^{(n)})_{k_1, \dots, k_n}^{s_1, \dots, s_n} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\Phi^{(n)})_{k_1, \dots, k_n}^{s_1, \dots, -s_i, \dots, s_n}. \quad (3.60)$$

Perceba que (3.58) relaciona as funções de correlação de n -pontos com as de $(n+2)$ -pontos e $(n-2)$ -pontos. Portanto (3.58) nunca se fecha, i.e., nunca encontramos, por exemplo, um sistema para as funções de 2-pontos que só dependam de funções de correlação de 2-pontos, como no caso harmônico. Para contornar este problema, os autores propõem que a função $\Phi^{(6)}$ pode ser expressa em termos de $\Phi^{(2)}$ fazendo uso da fórmula de Wick. Com esta aproximação, usando (3.58) e considerando o limite de γ suficientemente pequeno, os autores conseguem uma expressão para o fluxo de calor a partir de J_k , definido por

$$J_k \equiv \Phi_{k, -k}^{+, -} - \Phi_{k, -k}^{-, +}. \quad (3.61)$$

Com isso os autores mostram que a lei de Fourier é válida, para este modelo, e encontram uma condutividade térmica proporcional a T^{-2} (para mais detalhes ver [24]). Esta dependência da condutividade com a temperatura foi a mesma encontrada por Bricmont e Kupiainen em [22], onde eles utilizaram um mesmo método de aproximação para as funções de correlação. Entretanto neste último trabalho os autores consideraram uma dinâmica estocástica com ruídos brancos simulando banhos térmicos apenas nas extremidades em uma rede tridimensional. Em ambos os casos, não existe nenhum argumento rigoroso para justificar a aproximação feita. Nas próprias palavras dos autores de [22]: *“in our case we arrive to approximate expressions of stationary correlation functions without any limits (admittedly with no control of the corrections!) and then can study how the Fourier law emerges from these expressions”*.

Entretanto, a prosopota do uso de novas coordenadas para o tratamento do fluxo de calor na cadeia de N sítios pode trazer alguma contribuição para o entendimento do

problema, uma vez que, nessas novas coordenadas, os vetores de onda k 's se propagam ao longo da cadeia em um sentido positivo ($+k$) e negativo ($-k$).

Portanto, usando a mudança de espaço proposto por [24], tentaremos trabalhar o problema harmônico a partir da transformação de Fourier discreta de (2.3). Assim como eles usaremos, a princípio, condições periódicas associadas a toda a cadeia. Mostraremos que para este caso não existirá um fluxo de calor no sistema, demonstrando que tais condições trazem drásticas mudanças no comportamento físico. Logo depois, tentaremos trabalhar as mesmas idéias impondo condições de contorno de Dirichlet ao sistema. Veremos que tal tratamento, não simplifica em nada aos procedimentos adotados por [18, 20] (mas lembramos que o ponto principal é a tentativa de um formalismo para estudarmos sistemas anarmônicos com reservatórios apenas nas extremidades).

Por fim, vamos propor um modelo em que tentaremos aproximar ao máximo do caso de um Hamiltoniano harmônico e/ou anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades. Para isso, modificaremos o ruído no espaço recíproco e verificaremos o problema que é mapeado no espaço real. Isso será feito no próximo capítulo.

Capítulo 4

Abordagem no espaço recíproco

No capítulo anterior, apresentamos alguns resultados importantes, na literatura, sobre a lei de Fourier. Verificamos que, na grande maioria das vezes, apenas para o caso harmônico é que temos métodos que conseguem tratar o problema de maneira adequada. Apresentamos um formalismo integral para o tratamento de casos onde existe uma anarmonicidade associada ao Hamiltoniano do sistema. O problema deste formalismo, para o caso anarmônico, é que ele é construído com reservatórios em todos os sítios e o “desligamento” dos reservatórios internos parece impraticável; além disso, a análise perturbativa das funções de correlação deve ser efetuada com muito cuidado, o que dificulta bastante a análise do fluxo de calor.

Entretanto, inspirando-nos ao trabalho de [24], parece-nos que o tratamento do problema no espaço recíproco pode ser uma maneira mais adequada para o estudo do fluxo de calor no sistema, uma vez que os vetores de onda k estão associados, de um certo modo, a um sentido positivo e negativo de deslocamento ao longo da cadeia. Portanto, o fluxo de calor poderia ser dado por um desbalanço entre os vetores de onda que descrevem um sentido de um banho mais frio para um banho mais quente com outros que descrevem um sentido contrário: ver, por exemplo, as eqs. (3.40) e (3.45) .

Neste capítulo avaliaremos o problema do fluxo de calor, numa cadeia de tamanho N , usando as coordenadas Q_k e P_k , para o caso onde existem reservatórios acoplados a todos os sítios de modo auto-consistente. Diferente ao que foi feito em [24] nós partiremos de equações do tipo (2.3), que descrevem o problema de maneira direta, a partir de átomos representados por osciladores em sítios, com interação entre si, e banhos térmicos representados por variáveis estocásticas. Trabalharemos com o

sistema harmônico com condições de contorno periódicas e de Dirichlet. A idéia é mostrar como as equações se modificam para este primeiro caso e verificar se existe alguma simplificação no problema em relação ao problema tratado no espaço real. Em particular, mostraremos que o problema harmônico com condições periódicas se torna muito mais simples, mas que, devido à sua condição de contorno, o mesmo descreve um sistema de uma só temperatura, i.e., não existe fluxo de calor na cadeia. Em seguida apresentaremos as modificações nas expressões para o fluxo de calor e Hamiltoniano no espaço recíproco introduzidas pelas condições de Dirichlet.

Enfatizamos que o estudo detalhado das expressões obtidas (fluxo de calor, Hamiltoniano, etc) nessas novas coordenadas deve-se ao nosso objetivo de procurar um método (ainda que aplicável a um modelo efetivo ou simplificado) de tratar o problema anarmônico e que se aproxime bastante ao caso onde existem reservatórios térmicos apenas nas extremidades da cadeia.

4.1 Problema com condições periódicas

Para condições de contorno periódicas, aplicadas a uma cadeia de tamanho N , temos $q_0 = q_N$ e $q_{N+1} = q_1$, tal que Hamiltoniano do sistema é

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2} + M^2 \frac{q_j^2}{2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J^2 (q_j - q_{j-1})^2 . \quad (4.1)$$

Segue que a dinâmica do sistema, no espaço real, é

$$\begin{aligned} dq_j &= p_j dt , \\ dp_j &= -M^2 q_j dt - J^2 (2q_j - q_{j+1} - q_{j-1}) dt - \gamma p_j dt + \sqrt{2\gamma T_j} dB_j . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Utilizando o conjunto de transformações discretas caracterizadas por (3.35) e (3.36), temos

$$\mathfrak{F}\{q_{j\pm 1}\}_k = e^{\mp i 2\pi k/N} Q_k , \quad (4.3)$$

para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ e $k \in \{-N/2+1, \dots, N/2\}$. O que resulta numa dinâmica, no espaço recíproco, dada por

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt , \\ dP_k &= \omega_k^2 Q_k dt - \gamma P_k dt + \sum_{j=1}^N \sigma_{k,j} dB_j , \end{aligned} \quad (4.4)$$

para todo $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$, sendo que $\omega_k^2 = M^2 + 4J^2 \text{sen}^2(\pi k/N)$ e $\sigma_{k,j} = (2\gamma T_j/N)^{1/2} e^{i2\pi k j/N}$. O Hamiltoniano também pode ser escrito de forma mais simples que (4.1), i.e., nestas coordenadas ele é dado pela mesma forma diagonal (3.37).

A partir de (2.13), define-se o fluxo de calor que sai do j -ésimo sítio da cadeia como

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow} = -\frac{J^2}{2}(q_{j+1} - q_j)(p_{j+1} + p_j). \quad (4.5)$$

Devido à condição de auto-consistência, (2.15) é obedecida e, portanto,

$$\langle \mathcal{F}_{1 \rightarrow} \rangle = \dots = \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \dots = \langle \mathcal{F}_{N \rightarrow} \rangle \equiv \langle \mathcal{F} \rangle, \quad (4.6)$$

no qual $\langle \cdot \rangle$ denota a média com respeito a medida no estado estacionário. Segue diretamente que

$$\langle \mathcal{F} \rangle = -\frac{J^2}{2N} \sum_{j=1}^N \langle (q_{j+1} - q_j)(p_{j+1} + p_j) \rangle.$$

Usando as definições dadas por (3.35) e (3.36), junto com (4.3), expressamos o fluxo de calor no sistema nas coordenadas do espaço recíproco como

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \frac{J^2}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen} \left(\frac{2\pi k}{N} \right) \Im(\langle Q_{-k} P_k \rangle), \quad (4.7)$$

que é a mesma expressão encontrada em (3.43).

Nosso próximo passo é encontrar relações análogas à (3.46), as quais as funções de correlação de 2-pontos devem obedecer no estado estacionário. Procederemos de maneira análoga ao que foi feito na seção 3.3. A diferença é que não usaremos as variáveis A_k^\pm e utilizaremos ruídos brancos para simular reservatórios estocásticos.

Agora, considere X_t e Y_t processos de Itô em \mathbb{R} . Então, pelas regras do cálculo de Itô [33],

$$d(X_t Y_t) = X_t dY_t + Y_t dX_t + dX_t dY_t. \quad (4.8)$$

A equação acima pode ser estendida para casos onde temos funções F_k e $G_{k'}$ definidas em \mathbb{C} . Isso é feito aplicando (4.8) nas partes reais e imaginárias do produto de F_k com $G_{k'}$. Com isso, obtemos que dados dois processos de Itô F_k e $G_{k'}$ definidos em \mathbb{C} tenho

$$d(F_k G_{k'}) = F_k dG_{k'} + G_{k'} dF_k + dF_k dG_{k'}. \quad (4.9)$$

Portanto, utilizando as equações da dinâmica definidas para Q_k e P_k , que os mesmos são processos de Itô definidos em \mathbb{C} , (4.9) e que a média das funções de correlação

de 2-pontos não muda com o tempo no limite em que trabalhamos com o estado estacionário, então obtemos o seguinte conjunto de equações

$$\langle Q_k P_l \rangle + \langle Q_l P_k \rangle = 0 , \quad (4.10)$$

$$\omega_l^2 \langle Q_l P_k \rangle + \omega_k^2 \langle Q_k P_l \rangle + 2\gamma \langle P_k P_l \rangle = \sum_{j=1}^N \sigma_{k,j} \sigma_{l,j} , \quad (4.11)$$

$$\omega_l^2 \langle Q_k Q_l \rangle + \gamma \langle Q_k P_l \rangle - \langle P_k P_l \rangle = 0 , \quad (4.12)$$

$$\omega_k^2 \langle Q_k Q_l \rangle + \gamma \langle Q_l P_k \rangle - \langle P_k P_l \rangle = 0 , \quad (4.13)$$

para todo $k, l \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$ fixado.

Resolvendo as equações acima verificamos que não existe fluxo de calor no sistema, uma vez que encontramos

$$\langle Q_{-k} P_k \rangle = 0 ,$$

para todo $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$, o que implica em, por (4.7),

$$\langle \mathcal{F} \rangle = 0 . \quad (4.14)$$

Este resultado ressalta o que já era esperado, i.e., que o modelo, neste caso, representa um sistema que é submetido a uma só temperatura, já que as condições de contorno periódicas contrariam o fato da cadeia estar submetida a duas diferentes temperaturas nas extremidades. O que torna interessante o tratamento do problema via coordenadas definidas no espaço recíproco é a interpretação que essas proporcionam via análise de seus vetores de onda k . Por exemplo, fica claro a partir de (4.7) que é o desbalanceamento entre os vetores de onda k e $-k$ que fornece o fluxo de calor no sistema.

Diferente ao que foi feito na seção 3.3, nós não usamos as variáveis A_k^\pm . O uso ou não dessas variáveis não simplifica a análise do problema (o sistema linear relativo às funções de correlação e o fluxo de calor). Isso porque essa mudança é apenas uma combinação entre as variáveis relativas às coordenadas e aos momentos no espaço recíproco. A única vantagem que essas coordenadas têm em relação às Q_k 's e P_k 's é que fica explícito que os vetores de onda k atravessam a cadeia em uma direção positiva e em outra negativa analisando (3.40), e que a contribuição da energia também está associada a cada vetor de onda k é dada pela amplitude das ondas que atravessam a cadeia em uma direção positiva e negativa por (3.39). Para uma análise mais completa da interpretação desses vetores atravessando toda a cadeia, de um reservatório

mais quente para um mais frio, e vice-versa, deve-se avaliar, também, a transformada de Fourier no tempo, nas equações diferenciais associadas à dinâmica do sistema.

4.2 Problema com condições de Dirichlet

Verifiquemos, agora, como ficam as expressões para o problema de uma cadeia harmônica de tamanho N , no qual é aplicada ao sistema condições de Dirichlet, i.e., fazemos $q_0 = q_{N+1} = 0$ no Hamiltoniano

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2} + M^2 \frac{q_j^2}{2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+1} J^2 (q_j - q_{j-1})^2 . \quad (4.15)$$

A dinâmica do problema é a mesma dada pelo conjunto de equação (4.2), com a ressalva que $q_0 = q_{N+1} = 0$. Estas condições implicam que as transformadas de Fourier discreta para $q_{j\pm 1}$ se modifica em relação a (4.3) por

$$\mathfrak{F}\{q_{j-1}\}_k = e^{i2\pi k/N} Q_k - \frac{e^{i2\pi k/N}}{N} \sum_{k'=-N/2+1}^{N/2} Q_{k'} , \quad (4.16)$$

definida para $j \in \{2, 3, \dots, N\}$, e

$$\mathfrak{F}\{q_{j+1}\}_k = e^{-i2\pi k/N} Q_k - \frac{1}{N} \sum_{k'=-N/2+1}^{N/2} e^{-i2\pi k'/N} Q_{k'} , \quad (4.17)$$

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

A partir de (3.35), (3.36) e das duas equações acima obtemos uma dinâmica

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt , \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} \mathcal{J}_{k,l} Q_l dt - \gamma P_k dt + \sum_{j=1}^N \sigma_{k,j} dB_j , \end{aligned} \quad (4.18)$$

tal que $\mathcal{J}_{k,l} = J^2(e^{i2\pi k/N} + e^{-i2\pi l/N})$ e os outros coeficientes são como definidos na seção anterior. Comparando com o conjunto (4.4) com (4.18) verificamos que as condições de Dirichlet acrescentam um termo a mais na expressão de dP_k , que acopla todos os Q_k 's, i.e., o novo termo “mistura” os diferentes comprimentos de onda, k, k' , etc. Também, as condições de Dirichlet influenciam bastante a forma do Hamiltoniano do sistema. Neste caso ele não é mais diagonal como anteriormente. Agora temos

$$H(Q, P) = \frac{1}{2} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} (|P_k|^2 + \omega_k^2 |Q_k|^2) - \frac{J^2}{N} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{i2\pi k/N} Q_{-k} Q_{k'}) , \quad (4.19)$$

onde $\Re(z)$ denota a parte real do número complexo z . A fórmula acima não é difícil de ser computada apesar de seu cálculo ter que ser efetuado com alguns cuidados. Desenvolveremos os principais passos para sua obtenção. Usando (B.8) temos

$$\sum_{j=1}^N p_j^2 = \sum_{j=1}^N p_j p_j^* = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} |P_k|^2. \quad (4.20)$$

De maneira análoga tenho

$$\sum_{j=1}^N q_j^2 = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} |Q_k|^2. \quad (4.21)$$

Com isso cuidamos dos dois primeiros termos da soma (4.15). Como

$$\sum_{j=1}^{N+1} (q_j - q_{j-1})^2 = \sum_{j=1}^{N+1} (q_j^2 + q_{j-1}^2 - 2q_j q_{j-1}), \quad (4.22)$$

devemos olhar com atenção apenas o último termo, uma vez que dadas as condições de Dirichlet, i.e., $q_0 = q_{N+1} = 0$, os dois primeiros termos da soma já são determinados diretamente, pois

$$\sum_{j=1}^{N+1} q_{j-1} = \sum_{j=0}^N q_j = \sum_{j=1}^N q_j = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} |Q_k|^2, \quad (4.23)$$

e o primeiro termo da soma em (4.22) é a mesma soma em (4.21), uma vez que $q_{N+1} = 0$. Para verificar a transformada do último termo da soma (4.22), usemos (4.16). Com isso obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{N+1} q_j q_{j-1} &= \sum_{j=2}^N q_j q_{j-1} = \sum_{j=2}^N \frac{q_j^* q_{j-1} + q_j q_{j-1}^*}{2} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=2}^N e^{2\pi i(k-k')j/N} \right) \left(e^{2\pi i k'/N} Q_{-k} Q_{k'} - \frac{e^{2\pi i k'/N}}{N} \sum_{l'=-N/2+1}^{N/2} Q_{-k} Q_{l'} \right) + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=2}^N e^{-2\pi i(k-k')j/N} \right) \left(e^{-2\pi i k'/N} Q_k Q_{-k'} - \frac{e^{-2\pi i k'/N}}{N} \sum_{l'=-N/2+1}^{N/2} Q_k Q_{-l'} \right). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Por (B.2) escrevemos a identidade

$$\frac{1}{N} \sum_{j=2}^N e^{\pm 2\pi i(k-k')j/N} = \delta_{k,k'} - \frac{e^{\pm 2\pi i(k-k')/N}}{N}. \quad (4.25)$$

Usando (4.25) em (4.24), obtemos

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^{N+1} q_j q_{j-1} &= \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \frac{(e^{2\pi i k/N} + e^{-2\pi i k/N})}{2} |Q_k|^2 - \\
&\quad - \frac{1}{2N} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} (e^{2\pi i k/N} Q_{-k} Q_{k'} + e^{-2\pi i k/N} Q_k Q_{-k'}) \\
&= \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) |Q_k|^2 - \frac{1}{N} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{2\pi i k/N} Q_{-k} Q_{k'}) .
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Então basta usar (4.20), (4.21) e (4.26) em (4.15) para obter a expressão (4.19).

O fluxo de calor também é definido a partir de (2.13), resultando em (4.5), como a equação para o fluxo de calor no espaço real, e sendo (4.6) satisfeita, exceto pelo fato de que $\langle \mathcal{F}_{N \rightarrow} \rangle = 0$, uma vez que, no estado estacionário, $\langle q_j p_j \rangle = 0$ para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Isso implica que o fluxo de calor, no sistema onde é associado condições de contorno de Dirichlet, é

$$\sum_{j=1}^N \langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = (N-1) \langle \mathcal{F} \rangle = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{J^2}{2} (\langle q_j p_{j+1} \rangle - \langle q_{j+1} p_j \rangle) . \tag{4.27}$$

Agora devemos encontrar as expressões da soma acima em termos das transformadas de Fourier discreta associado ao produto de $q_j p_{j+1}$ e $q_{j+1} p_j$. Então

$$\begin{aligned}
q_j p_{j+1} &= \frac{1}{2} (q_j^* p_{j+1} + q_j p_{j+1}^*) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{2\pi i (k-k')j/N}}{N} Q_{-k} \left(e^{-2\pi i k'/N} P_{k'} - \frac{1}{N} \sum_{l'=-N/2+1}^{N/2} e^{-2\pi i l'/N} P_{l'} \right) + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{-2\pi i (k-k')j/N}}{N} Q_k \left(e^{2\pi i k'/N} P_{-k'} - \frac{1}{N} \sum_{l'=-N/2+1}^{N/2} e^{2\pi i l'/N} P_{-l'} \right) ,
\end{aligned} \tag{4.28}$$

onde usamos as equações (3.36) e (4.17). De forma análoga obtemos

$$\begin{aligned}
q_{j+1} p_j &= \frac{1}{2} (q_{j+1}^* p_j + q_{j+1} p_j^*) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{2\pi i (k-k')j/N}}{N} \left(e^{2\pi i k/N} Q_{-k} - \frac{1}{N} \sum_{l=N/2+1}^{N/2} e^{2\pi i l/N} Q_{-l} \right) P_{k'} + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{-2\pi i (k-k')j/N}}{N} \left(e^{-2\pi i k/N} Q_k - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} e^{-2\pi i l/N} Q_l \right) P_{-k'} .
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Novamente, por (B.2), obtemos a identidade

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N-1} e^{2\pi i(k-k')j/N} = \delta_{k,k'} - \frac{1}{N}. \quad (4.30)$$

Usando (4.28)-(4.30) em (4.27) temos

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{N-1} \langle q_j p_{j+1} - q_{j+1} p_j \rangle &= 2 \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen} \left(\frac{2\pi k}{N} \right) \Im(\langle Q_{-k} P_k \rangle) \\ &\quad - \frac{1}{N} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{-2\pi i k/N} \langle Q_{-k'} P_k \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{2\pi i k/N} \langle Q_{-k} P_{k'} \rangle), \end{aligned} \quad (4.31)$$

o que resulta em um fluxo de calor, no sistema, dado por

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F} \rangle &= \frac{J^2}{N-1} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \text{sen} \left(\frac{2\pi k}{N} \right) \Im(\langle Q_{-k} P_k \rangle) - \\ &\quad - \frac{J^2}{2N(N-1)} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{-2\pi i k/N} \langle Q_{-k'} P_k \rangle) + \\ &\quad + \frac{J^2}{2N(N-1)} \sum_{k,k'=-N/2+1}^{N/2} \Re(e^{2\pi i k/N} \langle Q_{-k} P_{k'} \rangle). \end{aligned} \quad (4.32)$$

Perceba, que as expressões encontradas até aqui, são as mesma encontradas na seção anterior, acrescidas por termos extras devido à condição de contorno de Dirichlet. Isso é esperado uma vez que, agora, quebramos a simetria de translação da cadeia que tínhamos antes, quando usávamos condições de contorno periódicas.

Usando procedimento análogo ao que foi feito na seção anterior para encontrar as relações nas quais as funções de correlção de 2-pontos devem obedecer, no estado estacionário, encontramos

$$0 = \langle Q_k P_{k'} \rangle + \langle Q_{k'} P_k \rangle, \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \omega_{k'}^2 \langle Q_{k'} P_k \rangle + \omega_k^2 \langle Q_k P_{k'} \rangle + 2\gamma \langle P_k P_{k'} \rangle + \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k',l} \langle Q_l P_k \rangle + \mathcal{J}_{k,l} \langle Q_l P_{k'} \rangle] - \sum_{j=1}^N \sigma_{k,j} \sigma_{k',j}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$0 = \omega_{k'}^2 \langle Q_k Q_{k'} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} \mathcal{J}_{k',l} \langle Q_l Q_k \rangle + \gamma \langle Q_k P_{k'} \rangle - \langle P_k P_{k'} \rangle, \quad (4.35)$$

$$0 = \omega_k^2 \langle Q_k Q_{k'} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} \mathcal{J}_{k,l} \langle Q_l Q_{k'} \rangle + \gamma \langle Q_{k'} P_k \rangle - \langle P_k P_{k'} \rangle, \quad (4.36)$$

para todo $k, k' \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$ fixado.

A partir da expressão acima, percebemos que a condição de contorno de Dirichlet trás uma maior complicação para solução comparada ao problema da seção anterior, onde utilizávamos condições periódicas, e do mesmo problema tratado no espaço real. Isso porque o termo extra que aparece na dinâmica acopla todos os Q_k 's, o que não acontecia, por exemplo, no caso em que avaliamos a dinâmica no espaço real. Neste caso o acoplamento acontece apenas a primeiros vizinhos.

Não resolveremos aqui o sistema de equações lineares acima. No espaço real isso já foi feito [18, 20]. Nosso intuito é de tentar verificar como a adição destas novas coordenadas podem contribuir para um melhor entendimento do problema, seja do ponto de vista físico ou matemático, e tentar uma extensão para casos onde temos termos anarmônicos no Hamiltoniano. Por isso iremos fazer alguns comentários.

No trabalho de Lefevere e Schenkel, a condição de contorno periódica é usada e a ausência de acoplamento entre os vetores de onda k 's (devido à condição de contorno periódica) é sanada pela adição de um termo *ad-hoc*. Depois, com a adição da anarmonicidade, é interessante notar que o efeito deste termo *ad-hoc* é desprezado, uma vez que o acoplamento γ é feito suficientemente pequeno. Em resumo, parece que o termo anarmônico é muito mais importante que qualquer outro.

Avaliando apenas a transformada relativa ao ruído branco, observe que

$$\langle \mathfrak{F}\{dB_j(t)\}_k \mathfrak{F}\{dB_{j'}(t')\}_{k'} \rangle = \delta_{k,-k'} \delta(t-t') dt. \quad (4.37)$$

Ou seja os ruídos, depois de transformados, só correlacionam k com $-k$, pois caso $k' \neq -k$ então a expressão (4.37) é nula.

Outro fato interessante está associado à dinâmica apresentada em (4.4) e em (4.18), quando olhamos os termos relacionado às intensidades do ruído. Perceba que em todos os dP_k 's temos todas as temperaturas relacionadas à dinâmica real junto com seus respectivos ruídos, mesmo que para algum $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ não tenhamos nenhum reservatório estocástico associado (Por exemplo, para o caso do

problema em que temos reservatórios térmicos apenas nas extremidades da cadeia). Esta observação junto com o resultado de (4.37) servem como ponto de partida para uma proposta de modelo para resolver o problema de um sistema Hamiltoniano com interações anarmônicas, e que dependa apenas de duas temperaturas associadas à cadeia. Esta proposta é feita no próximo capítulo.

Capítulo 5

Um novo modelo a partir do espaço recíproco

Até aqui, verificamos que coordenadas definidas no espaço recíproco proporcionam propriedades interessantes, quando olhamos apenas para os ruídos estocásticos associados à dinâmica do sistema. Por exemplo, para um conjunto de ruídos brancos ao longo do sistema no espaço das posições (espaço real onde definimos os q_j 's e p_j 's), a média da transformada de Fourier discreta entre dois ruídos brancos é diferente de zero apenas quando os mesmos vetores de onda, k , tem sinais opostos.

Neste capítulo, vamos propor um modelo inspirado em algumas propriedades discutidas no capítulo anterior de forma que envolva apenas duas temperaturas, uma T_1 e, outra, T_N . A idéia é propor um conjunto de ruídos brancos, no espaço recíproco, indexados por k e independentes para módulos de vetores de onda k diferentes. Como mostraremos, para este modelo proposto, o teorema de Girsanov será aplicável e o formalismo integral para as funções de correlação poderá ser construído.

A motivação é que a representação integral desenvolvida pelo grupo para modelos anarmônicos a partir do espaço das posições, embora tenha sido de grande utilidade, apresenta uma grande dificuldade técnica para o tratamento do modelo final, i.e., cadeia anarmônica com reservatórios apenas nas extremidades. A construção do formalismo nesse caso foi feito a partir de uma medida associada a cada sítio inicialmente desacoplado, mas ligado a um reservatório térmico (que associa a esse sítio uma medida de Gibbs). Então, fica difícil estudar posteriormente o limite do acoplamento indo a zero com esses reservatórios internos. No espaço recíproco, o ponto de partida é que dois reservatórios nas extremidades já significam ruídos em todos os k 's.

A partir daí, introduzimos modificações e construímos um modelo a ser estudado posteriormente.

5.1 O modelo

Antes de considerarmos o modelo, considere o exemplo de um Hamiltoniano harmônico dado por (4.15) para uma introdução dos procedimentos que serão adotados. Considere, também, que o sistema tem reservatórios apenas nas extremidades da cadeia, i.e., T_1 e T_N relativos aos sítios $j = 1$ e $j = N$, respectivamente. Observe que a única diferença da dinâmica relacionada a este sistema, em relação a (4.18) é a de que os reservatórios estocásticos e acoplamentos existem apenas nas extremidades da cadeia, i.e.,

$$\begin{aligned} dq_j &= p_j dt, \\ dp_j &= -M^2 q_j dt - J^2(2q_j - q_{j+1} - q_{j-1})dt - \gamma_j p_j dt + \sqrt{2\gamma_j T_j} dB_j, \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde $\gamma_j = \gamma(\delta_{j,1} + \delta_{j,N})$ e $T_j = T_1 \delta_{j,1} + T_N \delta_{j,N}$. Assim se usarmos o conjunto de transformações (3.35) e (3.36), mais as propriedades de transformações (4.16) e (4.17) relacionadas à condição de Dirichlet, obtemos

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt, \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k,l} Q_l + \gamma_{(k-l)} P_l] dt + \sigma_{k,1} dB_1 + \sigma_{k,N} dB_N, \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $\sigma_{k,1} = (2\gamma T_1/N)^{1/2} e^{i2\pi k/N}$, $\sigma_{k,N} = (2\gamma T_N/N)^{1/2}$ e $\gamma_{(k)} = \gamma(1 + e^{i2\pi k/N})$. Todas as outras variáveis são as mesmas definidas em (4.18). Verifiquemos como o termo relacionado ao acoplamento $\gamma_j = \gamma(\delta_{j,1} + \delta_{j,N})$ se transforma. Usando o conjunto de transformações (3.35) e (3.36) para P_k tenho

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}\{\gamma_j p_j\}_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i k j/N} \gamma_j p_j = \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{2\pi i k/N} p_1 + p_N) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} (1 + e^{2\pi i(k-l)/N}) P_l = \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} \gamma_{(k-l)} P_l, \end{aligned} \quad (5.3)$$

o que conclui o termo para o acoplamento. Perceba que não existe ruído para $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$ em (5.1). Entretanto quando fazemos a transformada de Fourier

discreta para cada $k \in \{-N/2 + 1, \dots, N/2\}$ teremos os mesmos ruídos brancos dB_1 e dB_N diferenciados por um fator de fase associados a dP_k . Portanto, mesmo que não tenhamos ruídos associados à dinâmica de cada sítio j no espaço real, teremos ruídos associados a todas equações diferenciais estocásticas no espaço recíproco, i.e., no espaço onde definimos os vetores de onda k .

Outra questão a ser observada é a que (4.37) nos diz, i.e., que existe uma correlação entre ruídos transformados apenas quando os mesmos têm igual módulo de vetor de onda, k , mas que também tenham sentidos opostos. Logo o valor esperado do produto das transformadas dos dB_j 's, no espaço recíproco, só será diferente de zero quando as transformadas forem relativas ao conjunto k e $-k$.

Com essas duas propriedades, a primeira idéia relativa à proposta do modelo está em modificar o ruído relacionado à dinâmica no espaço recíproco. Seguindo o exemplo de dinâmica que estamos trabalhando, vamos fazer com que os ruídos relacionados a dP_k se correlacione apenas com os ruídos relacionados a dP_{-k} , sendo que para os casos especiais onde $k = 0, N/2$ (nestes casos não existe os elementos de sinais opostos) teremos dP_0 se correlacionando com $dP_{N/2}$. Para isso escrevemos (5.2) como

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt, \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k,l} Q_l + \gamma_{(k-l)} P_l] dt + \sigma_{k,1} dB_1^{(|k|)} + \sigma_{k,N} dB_N^{(|k|)}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

para $k \in \{-N/2 + 1, \dots, -1, 1, \dots, N/2 - 1\}$ e

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt, \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k,l} Q_l + \gamma_{(k-l)} P_l] dt + \sigma_{k,1} dB_1 + \sigma_{k,N} dB_N, \end{aligned} \quad (5.5)$$

para $k = 0, N/2$, no qual deixamos uma dependência em $|k|$ explícita no ruído de maneira que

1. $\langle dB_1^{(|k|)}(t) dB_1^{(|k'|)}(t') \rangle = \delta_{|k|,|k'|} \delta(t-t') dt$;
2. $\langle dB_N^{(|k|)}(t) dB_N^{(|k'|)}(t') \rangle = \delta_{|k|,|k'|} \delta(t-t') dt$;
3. $\langle dB_1(t) dB_1(t') \rangle = \delta(t-t') dt$;
4. $\langle dB_N(t) dB_N(t') \rangle = \delta(t-t') dt$;

$$5. \langle dB_1(t)dB_N(t') \rangle = \langle dB_1(t)dB_1^{(|k'|)}(t') \rangle = \langle dB_1(t)dB_N^{(|k'|)}(t') \rangle = \langle dB_N(t)dB_1^{(|k'|)}(t') \rangle = \langle dB_N(t)dB_N^{(|k'|)}(t') \rangle = 0 .$$

quando $k, k' \in \{-N/2 + 1, \dots, -1, 1, \dots, N/2 - 1\}$.

Essa proliferação de ruídos é para nos permitir utilizar posteriormente o teorema de Girsanov para construção de uma representação integral para as funções de correlação no tempo, evoluindo aí a fórmula para o fluxo de calor no estado estacionário, como veremos logo abaixo.

Uma vez que buscamos tratar o problema de dinâmica conservativa e que modificamos o ruído associado ao sistema, então devemos também modificar o acoplamento $\gamma_{(k)}$ do sistema. Isso porque o balanço entre dissipação e flutuação deve levar a um estado estacionário. Portanto também colocamos $\tilde{\gamma}_{(k)}$ na dinâmica relativa a dP_k , i.e.,

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt , \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k,l} Q_l + \tilde{\gamma}_{(k-l)} P_l] dt + \sigma_{k,1} dB_1^{(|k|)} + \sigma_{k,N} dB_N^{(|k|)} , \end{aligned} \quad (5.6)$$

para $k \in \{-N/2 + 1, \dots, -1, 1, \dots, N/2 - 1\}$ e para $k = 0, N/2$ temos

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt , \\ dP_k &= -\omega_k^2 Q_k dt - \frac{1}{N} \sum_{l=-N/2+1}^{N/2} [\mathcal{J}_{k,l} Q_l + \tilde{\gamma}_{(k-l)} P_l] dt + \sigma_{k,1} dB_1 + \sigma_{k,N} dB_N . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Para deixar claro a necessidade de modificação do acoplamento, considere a dinâmica (5.4) e (5.5) no qual modificamos apenas o ruído. Neste caso $\gamma_{(k)} = \gamma(1 + e^{2\pi ik/N})$, que é a transformada para acoplamentos apenas nas extremidades (5.3). Vejamos, após a modificação no espaço recíproco, como fica a transformada inversa dos termos relativos aos ruídos do sistema, e qual a consequência no espaço real. Para isso definimos dW_j como a transformada inversa dos termos relativos aos ruídos da dinâmica no espaço recíproco, i.e.,

$$\begin{aligned} dW_j &= \mathfrak{F}^{-1} \left\{ e^{2\pi ik/N} \sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} dB_1^{(|k|)} + \sqrt{\frac{2\gamma T_N}{N}} dB_N^{(|k|)} \right\}_j = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{-2\pi ikj/N} \left(e^{2\pi ik/N} \sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} dB_1^{(|k|)} + \sqrt{\frac{2\gamma T_N}{N}} dB_N^{(|k|)} \right) \right\} = \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(1 - e^{i\pi j})\sqrt{2\gamma T_1}}{N} dB_1 + \frac{(1 + e^{i\pi j})\sqrt{2\gamma T_N}}{N} dB_N + \\
&\quad + \frac{2\sqrt{2\gamma T_1}}{N} \sum_{k=1}^{N/2-1} \cos \left[\frac{2\pi k}{N}(j-1) \right] dB_1^{|k|} + \frac{2\sqrt{2\gamma T_N}}{N} \sum_{k=1}^{N/2-1} \cos \left[\frac{2\pi k}{N}(j-N) \right] dB_N^{|k|},
\end{aligned}$$

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

O resultado de (5.8) mostra que ao invés de termos uma dinâmica no espaço real dada por (5.1), teremos a dinâmica

$$\begin{aligned}
dq_j &= p_j dt, \\
dp_j &= -M^2 q_j dt - J^2(2q_j - q_{j+1} - q_{j-1})dt - \gamma_j p_j dt + dW_j,
\end{aligned} \tag{5.9}$$

com $\gamma_j = \gamma(\delta_{1,j} + \delta_{N,j})$, mas dW_j dada por (5.8). É claro que para estes casos $\langle R_j \rangle$, definido em (2.12), não será igual a zero no meio da cadeia, i.e., para $j \in \{2, 3, \dots, N-1\}$, não simulando, desta maneira, contribuição para injeção de energia através dos reservatórios para o sistema apenas nas extremidades da cadeia. Então para que tenhamos um modelo para o qual temos apenas os reservatórios das extremidades da cadeia representando banhos térmicos, modificamos o acoplamento por $\tilde{\gamma}_j = \gamma_j + \zeta_j$, tal que ζ_j é escolhido de tal maneira a termos $\langle R_j \rangle = 0$ no interior da cadeia assim como é feito para o modelo harmônico com reservatórios auto-consistente, amplamente discutido na seção 3.2. Logo $\tilde{\gamma}_{(k)}$ fica definida como a transformada de Fourier discreta de $\tilde{\gamma}_j$.

Com isso, conseguimos definir um modelo no qual temos apenas duas temperaturas associadas ao sistema e que de algum modo se assemelha ao problema real dado por (5.1). A grande vantagem do nosso modelo é a de que poderemos construir um formalismo integral para um problema de fluxo de calor com apenas duas temperaturas associadas, como veremos logo abaixo.

Para mostrar que um formalismo integral pode ser construído através do uso do teorema de Girsanov no espaço recíproco, considere a mudança de variáveis para as equações relativas a $k \in \{1, \dots, N/2 - 1\}$ dadas por

$$Q_k^+ = \frac{(Q_k + Q_{-k})}{2} \quad \text{e} \quad Q_k^- = \frac{(Q_k - Q_{-k})}{2i}, \tag{5.10}$$

e o mesmo é feito para definir P_k^+ e P_k^- . Temos assim variáveis reais (combinações de um mesmo vetor de onda, i.e., de k e $-k$).

Com essa mudança vamos trabalhar com equações diferenciais estocástica de variáveis reais, pois de um modo geral cotas, medidas em teoria de integração, e o próprio teorema de Girsanov são exaustivamente entendidas para variáveis reais. Não mudamos as variáveis relativas a $k = 0$ e $k = N/2$, pois estas já fornecem variáveis reais, assim como equações diferenciais estocástica reais. Além disso, agora, temos a vantagem de trabalhar apenas com k 's não negativos, o que permite retirar o módulo do vetor de onda k , como foi antes definido. Então usando a mudança de variável proposta por (5.10), as equações relativo a dinâmica (5.6) se modificam da forma

$$\begin{aligned} dQ_k^\pm &= P_k^\pm dt \\ dP_k^\pm &= -D_{k,k}^\pm Q_k^\pm dt - G_{k,k}^\pm P_k^\pm dt + \\ &\quad - \sum_{l=0}^{N/2} [\mathcal{D}_{k,l}^\pm Q_l^\pm + \tilde{\mathcal{D}}_{k,l}^\pm Q_l^\mp + \mathcal{G}_{k,l}^\pm P_l^\pm + \tilde{\mathcal{G}}_{k,l}^\pm P_l^\mp] dt \\ &\quad + \tilde{\sigma}_{k,1}^\pm dB_1^{(k)} + \tilde{\sigma}_{k,N}^\pm dB_N^{(k)}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

tal que $k, \in \{1, 2, \dots, N/2 - 1\}$ e os elementos $D_{k,k}^\pm, G_{k,k}^\pm, \mathcal{D}_{k,l}^\pm, \mathcal{G}_{k,l}^\pm, \tilde{\sigma}_{k,1}^\pm$ e $\tilde{\sigma}_{k,N}^\pm$ são definidos a partir de $\omega_k, \mathcal{J}_{k,l}, \tilde{\gamma}_{(k)}, \sigma_{k,1}$ e $\sigma_{k,N}$.

Para $k = 0, N/2$, as equações da dinâmica não se modificam em nada em relação a (5.7), mas denotando da mesma maneira dada acima, escrevemos, neste caso,

$$\begin{aligned} dQ_k &= P_k dt \\ dP_k &= -D_{k,k} Q_k dt - G_{k,k} P_k dt + \\ &\quad - \sum_{l=0}^{N/2} [\mathcal{D}_{k,l}^+ Q_l^+ + \mathcal{D}_{k,l}^- Q_l^- + \mathcal{G}_{k,l}^+ P_l^+ + \mathcal{G}_{k,l}^- P_l^-] dt + \\ &\quad + \tilde{\sigma}_{k,1} dB_1^{(k)} + \tilde{\sigma}_{k,N} dB_N^{(k)}, \end{aligned} \quad (5.12)$$

tal que $D_{k,k} = \omega_k^2 + \mathcal{J}_{k,k}/N, \mathcal{D}_{k,l} = \mathcal{J}_{k,l}/N, G_{k,k} = \tilde{\gamma}_{(0)}/N$ e $\mathcal{G}_{k,l} = \tilde{\gamma}_{(k-l)}/N$.

Analogamente ao que é feito na seção 2.2, podemos trabalhar com a dinâmica no espaço de fase real. Para isso, defina $\Phi \in \mathbb{R}^{2N}$ tal que

$$\Phi^T = \left(Q_0 \quad Q_{N/2} \quad Q_k^+ \quad Q_k^- \quad P_0 \quad P_{N/2} \quad P_k^+ \quad P_k^- \right), \quad (5.13)$$

onde Φ^T significa transposta de Φ e deve ser sub-entendido que k se estende para todos os seus valores em pares de termos com índice positivo e índice negativo. Isso

nos permite escrever um equação diferencial, neste caso linear, do tipo

$$d\Phi = -A\Phi dt + \Sigma dB, \quad (5.14)$$

tal que

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I} \\ D + \mathcal{D} & G + \mathcal{G} \end{pmatrix}, \quad \Sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (5.15)$$

sendo $D + \mathcal{D}$, $G + \mathcal{G}$ e $\tilde{\sigma}$ matrizes de ordem N da forma

$$D + \mathcal{D} = \begin{pmatrix} D_0 + \mathcal{D}_0 & \mathcal{D}_{0,k} \\ \mathcal{D}_{k,0} & D_k + \mathcal{D}_k \end{pmatrix}, \quad G + \mathcal{G} = \begin{pmatrix} G_0 + \mathcal{G}_0 & \mathcal{G}_{0,k} \\ \mathcal{G}_{k,0} & G_k + \mathcal{G}_k \end{pmatrix},$$

e

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}_0 & 0 \\ 0 & \tilde{\sigma}_k \end{pmatrix}, \quad (5.16)$$

tal que,

$$D_0 = \begin{pmatrix} D_{0,0} & 0 \\ 0 & D_{N/2, N/2} \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad D_k = \begin{pmatrix} D_{k,k}^+ & 0 \\ 0 & D_{k,k}^- \end{pmatrix},$$

e a matriz \mathcal{D} é uma matriz não diagonal dependente de todos os índices k 's. Temos o análogo para $G + \mathcal{G}$, e para $\tilde{\sigma}$ temos explicitamente

$$\tilde{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} & \sqrt{\frac{2\gamma T_N}{N}} \\ -\sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} & \sqrt{\frac{2\gamma T_N}{N}} \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad \tilde{\sigma}_k = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) & \sqrt{\frac{2\gamma T_N}{N}} \\ \sqrt{\frac{2\gamma T_1}{N}} \sin\left(\frac{2\pi k}{N}\right) & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

no qual sub-entendemos que as matrizes são estendidas para todo $k \in \{1, 2, \dots, N/2 - 1\}$.

Assim como foi feita na seção 3.2.2, podemos escrever $A = A^0 + \tilde{A}$, tal que

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I} \\ D & G \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad \tilde{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mathcal{D} & \mathcal{G} \end{pmatrix},$$

e resolver a equação diferencial

$$d\phi = -A^0 \phi dt + \Sigma dB. \quad (5.18)$$

A solução da equação acima é análoga à (3.21), i.e.,

$$\phi(t) = e^{-A^0 t} \phi(0) + \int_0^t e^{-(t-s)A^0} \Sigma dB(s), \quad (5.19)$$

mas com

$$\exp(-tA^0) = e^{-tG/2} \cosh(t\rho) \left\{ \begin{pmatrix} \mathbb{I}_N & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix} + \frac{\tanh(t\rho)}{\rho} \begin{pmatrix} G/2 & \mathbb{I}_N \\ -D & -G/2 \end{pmatrix} \right\}, \quad (5.20)$$

tal que $\rho = [(G/2)^2 - D]^{1/2}$. Como consequência a covariância deste processo pode ser efetuada a partir do cálculo da integral

$$C_0 = \int_0^\infty e^{-A^0 s} \Sigma^2 e^{-A^{0T} s} ds. \quad (5.21)$$

Segue que a medida $d\mu_{C_0}$ associada à dinâmica (5.18) é

$$d\mu_{C_0}(\phi) = \frac{\exp[-\frac{1}{2}(\phi, C_0^{-1}\phi)]d\phi}{\int \exp[-\frac{1}{2}(\phi, C_0^{-1}\phi)]d\phi}. \quad (5.22)$$

Usando o teorema de Girsanov, podemos encontrar uma fórmula integral que associa as funções de correlação de n -pontos relacionada à dinâmica

$$d\Phi = -A\Phi dt + \Sigma dB, \quad (5.23)$$

com as funções de correlação de n -pontos do processo (5.18). Para isso seguimos os passos da seção 3.2.2. A diferença entre os processos (5.18) e (5.23) é dada por $\mathcal{D}\Phi$ e $\mathcal{G}\Phi$. Então definimos

$$Z(t) = \exp\left(\int_0^t u \cdot dB - \frac{1}{2} \int_0^t \|u\|^2 ds\right), \quad (5.24)$$

onde $\tilde{\sigma}u = -\mathcal{D}\Phi_P - \mathcal{G}\Phi_U$, com o índice P representando as N primeiras coordenadas de Φ e o índice U representando as N últimas coordenadas de Φ . Portanto para podermos aplicar o teorema de Girsanov $\tilde{\sigma}$ deve ser inversível, para que o vetor u seja bem definido. Por (5.17) fica claro que existe $\tilde{\sigma}^{-1}$ e portanto podemos escrever

$$\langle \Phi_{k_1}(t_1) \dots \Phi_{k_n}(t_n) \rangle = \frac{\int \phi_{k_1}(t_1) \dots \phi_{k_n}(t_n) Z(t) d\mu_{C_0}(\phi)}{\int Z(t) d\mu_{C_0}(\phi)}, \quad t_1, \dots, t_n \leq t, \quad (5.25)$$

pelo teorema de Girsanov, com $d\mu_{C_0}(\phi)$ sendo a medida associada ao processo (5.18). Daí segue que um formalismo integral para o tratamento do problema fica construído.

Caso tenhamos termos anarmônicos no Hamiltoniano, por exemplo, como feito em (3.54). Então podemos proceder da mesma maneira acima para encontrar a solução do problema do tipo

$$d\varphi = -A^0\varphi dt - [\tilde{A}\varphi + \mathfrak{F}\{\mathcal{P}(\varphi)\}]dt + \Sigma dB, \quad (5.26)$$

onde $\mathfrak{F}\{\mathcal{P}(\varphi)\}$ representa a transformada de Fourier discreta em relação ao termo anarmônico.

Portanto, seguindo o exemplo acima e estendendo o mesmo para Hamiltonianos anarmônicos, conseguimos construir um formalismo integral para o espaço recíproco e dependente apenas de duas temperaturas, T_1 e T_N .

5.2 Próximos passos

Na seção anterior propomos um modelo, no espaço recíproco, no qual conseguimos construir um formalismo integral para o tratamento de sistemas Hamiltonianos anarmônicos, nos quais apenas duas temperaturas estão associados ao sistema. Os próximos passos que serão feitos para o estudo mais detalhado do modelo proposto, serão listados a seguir.

O primeiro passo, que até já foi um pouco discutido, é em relação ao acoplamento (amortecimento) $\gamma_{(k)}$. Sabemos que para termos caracterizado um estado estacionário no sistema, temos que ter para cada sítio j ,

$$\left\langle \frac{dH_j}{dt} \right\rangle = 0, \quad (5.27)$$

para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, sendo que H_j representa a energia por sítio do sistema.

No caso do problema com reservatórios acoplados a todos os sítios de maneira auto-consistente, nos sítios relacionados à extremidade da cadeia, o fluxo de calor que sai do primeiro sítio para o segundo é o mesmo fluxo de calor que o primeiro banho fornece ao primeiro sítio. E para o último sítio da cadeia, o fluxo calor que chega nele a partir do penúltimo sítio é o mesmo fluxo que chega ao segundo banho. Já os reservatórios que estão acoplados no interior na cadeia são colocados de tal modo que não funcionam como banhos térmicos propriamente ditos, pois eles não fornecem energia para o sistema. Então faz-se necessário a condição (2.16), que é a dita condição de auto-consistência. O nosso modelo terá a mesma liberdade de escolha e da mesma forma teremos uma relação que envolve apenas duas temperaturas T_1 e T_N . Portanto a escolha adequada dos $\tilde{\gamma}$'s fornece um relação de auto-consistência para o nosso modelo, que da mesma forma anterior não permite que os reservatórios internos, no espaço das posições, contribuam para a injeção de energia no sistema. Tais reservatórios estocásticos funcionam apenas como um tipo de anarmonicidade

não explícita no Hamiltoniano. A grande diferença é que o nosso modelo envolve apenas duas temperaturas.

Outro importante passo que deve ser listado é relativo à expressão para o fluxo de calor. Como já dito, quando modificamos os ruídos de um sistema com reservatórios apenas nas extremidades, no espaço recíproco, a dinâmica do sistema também se modifica no espaço das posições. Então nosso primeiro passo será verificar o que esta modificação acarreta na expressão para o fluxo de calor no modelo harmônico. Feito isso, nosso próximo passo é estudar o fluxo de calor para o modelo anarmônico.

O último passo seria obtermos o efeito da diminuição das intensidades do ruído no sistema, i.e., do compartimento do sistema quando fazemos os acoplamentos suficientemente pequenos a fim de comparar com alguns resultados da literatura. Por exemplo, em [24] os autores tomam o limite dos acoplamentos indo para zero depois de introduzirem termos anarmônicos, inclusive os acoplamentos dos reservatórios das extremidades. Neste caso parece que o termo anarmônico é muito mais importante que qualquer outro. O mesmo foi feito por [22, 23].

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Nesta dissertação trabalhamos com modelos Hamiltonianos microscópicos simples para estudarmos propriedades de condução de calor para sistemas fora do equilíbrio. Verificamos como o modelo microscópico é modelado via primeiros princípios, i.e., uma rede de osciladores com interação entre sítios, com potenciais anarmônicos, e com reservatórios térmicos acoplados, que em nosso caso é representado por variáveis estocásticas. Revisando alguns trabalhos na literatura, observamos que a solução do problema, via cálculo de Itô, do fluxo de calor em uma cadeia unidimensional apresenta solução rigorosa apenas para os casos no qual a dinâmica é linear, ou seja, para os casos onde o Hamiltoniano do sistema é harmônico. Nestes casos verificamos que a solução do problema é altamente dependente da linearidade da dinâmica, o que inviabiliza uma possível extensão para o tratamento de Hamiltonianos anarmônicos. Também, revisamos como o modelo harmônico, com reservatórios térmicos associados de maneira auto-consistente, foi tratado pelo grupo, via construção de um formalismo integral que tem como principal ferramenta o teorema de Girsanov. Neste caso o fluxo de calor é analisado a partir de uma série perturbativa das funções de correlação de 2-pontos, no qual a demonstração rigorosa é apresentada em [21].

Para tratar de modelos anarmônicos, existe uma extensão para representação integral desenvolvida pelo grupo, quando associamos reservatórios a todos os sítios da cadeia de maneira auto-consistente. Mas apesar da grande utilidade deste formalismo para modelos anarmônicos existem muitas dificuldades técnicas para a análise perturbativa do fluxo de calor, pois esta não é dada de maneira simples, i.e., como uma expansão em séries de Taylor das funções de correlação de 2-pontos, como feito para o tratamento do caso harmônico. Outra dificuldade técnica está associada à análise

do limite em que os acoplamentos devido aos reservatórios internos da cadeia vão a zero, ou seja, o limite em que a cadeia anarmônica apresenta reservatórios apenas nas extremidades. Isso acontece porque o formalismo é feito de maneira que a medida em cada sítio, inicialmente desacoplado e ligado a um reservatório térmico, é dada pela medida de Gibbs. Portanto, faz necessário a busca de novos tratamentos analíticos para investigação do fluxo de calor, mesmo que estes sejam via modelos efetivos ou aproximados, para o tratamento do caso anarmônico.

Revisando o trabalho de Lefevere e Schenckel, verificamos que o uso de novas coordenadas para tratamento do fluxo de calor pode trazer alguma contribuição para um melhor entendimento do problema. Isso porque eles introduzem coordenadas no espaço recíproco, espaço que é obtido via uma transformação de Fourier discreta do espaço das posições. Neste novo espaço o fluxo de calor obtidos por eles dependia apenas de um desbalanço entre os vetores de onda k e $-k$. Entretanto no modelo introduzidos por eles a dinâmica foi modificada de maneira *ad-hoc* a fim de obter um fluxo de calor no sistema. Esta modificação é necessária uma vez que os autores utilizam condições contorno periódicas, que de certa maneira simplicam o problema. Apesar disso, um estudo mais detalhado das expressões tais como fluxo de calor, Hamiltoniano, etc, nessas novas coordenadas se faz necessário uma vez que procuramos um método para tratar o problema anarmônico de forma que se aproxime ao máximo do caso anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades.

Este estudo mais detalhado foi feito no capítulo 4, no qual encontramos expressões para o fluxo de calor e Hamiltoniano para sistemas harmônicos como funções dessas novas coordenadas. Fazemos isso usando condições de contorno periódicas e de Dirichlet. Verificamos que para o caso em que tínhamos condições de contorno periódicas o sistema não apresentava fluxo de calor ao longo da cadeia. Isso implica que tal condição de contorno representa um sistema de uma só temperatura. Já para o caso onde a condição de contorno é de Dirichlet, verificamos que as expressões ficam mais complicadas, tanto para o fluxo quanto para o Hamiltoniano. Isso acontece porque existe um acoplamento entre diferentes k 's devido à condição de Dirichlet. Em ambos os casos analisamos o sistema submetido à condição de auto-consistência.

Entretanto quando olhamos apenas para o ruído obtemos algumas propriedades importantes que servem como ponto de partida para construção de um formalismo integral a partir da dinâmica definida no espaço recíproco. A primeira delas é que a

média da transformada de Fourier discreta entre dois ruídos brancos é diferente de zero apenas quando os mesmos vetores de onda, k , tem sinais opostos. Outra propriedade importante é que apenas os dois ruídos nas extremidades na cadeia, no espaço das posições, são suficientes para garantir ruídos para todos os k 's. Com posse dessas idéias conseguimos construir um formalismo integral, no espaço recíproco, utilizando um sistema com apenas duas temperaturas. Isso é feito modificando o ruído associado a cada k . Neste caso propusemos um conjunto de ruídos brancos indexados por k e independentes para módulos de vetores de onda k diferentes. Analogamente ao que é feito no espaço das posições nosso formalismo tem como base o teorema de Girsanov. A grande diferença, em relação ao formalismo anterior, é que no espaço recíproco temos o envolvimento de apenas duas temperaturas.

Como perspectiva de trabalhos futuros temos o estudo mais detalhado do modelo proposto para os casos em que temos um Hamiltoniano harmônico e anarmônico. Uma vez que alguns trabalhos na literatura, tais como [22, 23, 24], induzem que o termo de anarmonicidade é mais importante para a contribuição do fluxo de calor em uma cadeia anarmônica do que os demais termos, então devemos analisar nosso modelo principalmente para este caso, pois de um certo sentido acreditamos que ele se aproxima do modelo anarmônico com reservatórios apenas nas extremidades.

Apêndice A

Distribuição de Boltzmann-Gibbs para o estado de equilíbrio

Neste apêndice mostraremos que quando os ruídos têm a mesma intensidade na covariância (2.4), simulando banhos térmicos a uma mesma temperatura T , a solução da dinâmica (2.3) fornece a distribuição de Boltzmann-Gibbs no estado estacionário de equilíbrio, como o esperado.

A.1 Caso geral na dinâmica conservativa

Nos cálculos precedentes iremos utilizar a notação do espaço de fase, i.e., para cada $q_j \in \mathbb{R}$ e $p_j \in \mathbb{R}$ associados a uma cadeia de tamanho N , denotemos $\phi_j = q_j$ e $\phi_{j+N} = p_j$ para $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Assim o vetor $\phi = (q, p) \in \mathbb{R}^{2N}$ formando o espaço de fase. O hamiltoniano associado ao sistema será

$$H(\phi) = \sum_{j=1}^N \frac{\phi_{j+N}^2}{2m_j} + F(\phi), \quad (\text{A.1})$$

tal que a função $F(\phi)$ é uma função dependente apenas das coordenadas ϕ_j do vetor $\phi = (q, p)$. Ela nos fornece a informação de todas as interações sobre as partículas do sistema tais como a de potencial local, interações de longo e curto alcance, etc. Logo o hamiltoniano dado em (2.1) representa um caso particular de (A.1). De acordo com

(2.3) a dinâmica para este hamiltoniano seria

$$\begin{aligned} d\phi_j &= \frac{\phi_{j+N}}{m_j} dt, \\ d\phi_{j+N} &= -\frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi_j} dt - \gamma_j \phi_{j+N} dt + (2\gamma_j m_j T_j)^{1/2} dB_j(t), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

para $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, com $dB_j = \eta_j dt$ e $\eta_j(t)$ sendo um ruído branco obedecendo (2.4).

Estamos interessados em analisar o caso em que temos $T_j = T$ para todo $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Mas, antes falaremos rapidamente sobre equação de Langevin e a equação de Fokker-Planck associada à mesma [41], pois esta é a maneira mais fácil e direta de demonstrar o que queremos. Seja x uma variável real e $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ uma função de classe C^1 . Dizemos que a dinâmica

$$dx = f(x)dt + \xi(t)dt,$$

é uma equação de Langevin se o ruído $\xi(t)$ possui as propriedades

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = D\delta(t - t'),$$

tal que D é uma constante. Associamos esta equação a uma outra que diz que a distribuição de probabilidade, $\mu(x, t)$, evolui com o tempo, t , obedecendo

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\mu(x, t)] + \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mu(x, t), \quad (\text{A.3})$$

a chamada equação de Fokker-Planck. Logo o problema de se resolver a equação de Langevin se resume a resolução de equação de Fokker-Planck.

De maneira mais geral, seja um sistema descrito por um conjunto de n variáveis reais x_1, x_2, \dots, x_n , e para cada $i \in \{1, 2, \dots, n\}$, sejam $f_i : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ também funções de classe C^1 . A dinâmica deste modelo é dado pelo conjunto de n equações de Langevin

$$dx_i(t) = f_i(x_1, \dots, x_n)dt + \xi_i(t)dt,$$

com cada ruído $\xi_i(t)$, para $i \in \{1, 2, \dots, N\}$, obedecendo

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = D_{i,j}\delta(t - t'),$$

tal que $D_{i,j}$, são constantes para $i, j \in \{1, 2, \dots, N\}$. De forma em se manter uma notação matricial, podemos falar que a matriz quadrada D de ordem n , cujos os

elementos são $D_{i,j}$, é uma matriz da covariância dos ruídos estocásticos $\xi_i(t)$. De maneira análoga podemos associar a última equação de Langevin a uma equação de Fokker-Planck, que fala que a distribuição de probabilidade, $\mu(x_1, \dots, x_n, t)$, evolui com o tempo como

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu(\mathbf{x}, t) = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} [f_i(\mathbf{x}) \mu(\mathbf{x}, t)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n D_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \mu(\mathbf{x}, t), \quad (\text{A.4})$$

tal que $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$.

A dinâmica (A.2) é regida por $2N$ equações de Langevin, onde nas primeiras N equações consideramos que a intensidade associada aos primeiros ruídos sejam nulas. Usando (A.4) podemos escrever a equação de Fokker-Planck relativa a dinâmica (A.2) como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mu(\phi, t) = & - \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\partial}{\partial \phi_j} [f_j(\phi) \mu(\phi, t)] + \frac{\partial}{\partial \phi_{j+N}} [f_{j+N}(\phi) \mu(\phi, t)] \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (2\gamma_j m_j T) \frac{\partial^2}{\partial \phi_{j+N}^2} \mu(\phi, t), \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

na qual o índice $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, $f_j(\phi) = m_j^{-1} \phi_{j+N}$ e $f_{j+N}(\phi) = -(\partial F / \partial \phi_j + \gamma_j \phi_{j+N})$.

Após um tempo suficientemente longo ($t \rightarrow \infty$) espera-se que o sistema atinja o estado estacionário, e esperamos que a distribuição de probabilidade, $\mu_{\text{est}}(\phi)$, seja independente do tempo, i.e.,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu_{\text{est}}(\phi) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Como estamos tratando o caso particular em que temos a temperatura de todos os banhos térmicos iguais a T , testaremos se a distribuição de Boltzmann-Gibbs satisfaz (A.5). Para isso esperamos que no estado estacionário de equilíbrio a distribuição de probabilidade, $\mu_{\text{est}}(\phi)$, seja dada por

$$\mu_{\text{est}}(\phi) = Z^{-1} \exp \left\{ - \frac{1}{T} \left[\sum_{j=1}^N \frac{\phi_{j+N}^2}{2m_j} + F(\phi) \right] \right\}, \quad (\text{A.7})$$

tal que Z^{-1} é um fator de normalização.

Então, usando $\mu_{\text{est}}(\phi)$ dado acima, mostremos que as somas do lado direito da equação de Fokker-Planck (A.5) serão iguais a zero. Calculemos, para cada $j \in$

$\{1, 2, \dots, N\}$ fixado, cada termo da soma (A.5). A primeira expressão fornece

$$\frac{\partial}{\partial \phi_j} [f_j(\phi) \mu_{\text{est}}(\phi)] = f_j(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi_j} \mu_{\text{est}}(\phi) = -\frac{\phi_{j+N}}{m_j} \frac{\mu_{\text{est}}(\phi)}{T} \frac{\partial F}{\partial \phi_j},$$

porque f_j não depende de ϕ_j . Por outro lado, na segunda expressão, f_{j+N} depende da variável ϕ_{j+N} , o que fornece

$$\frac{\partial}{\partial \phi_{j+N}} [f_{\phi_{j+N}}(\phi) \mu_{\text{est}}(\phi)] = \frac{\partial f_{j+N}(\phi)}{\partial \phi_{j+N}} \mu_{\text{est}}(\phi) + f_{j+N}(\phi) \frac{\partial \mu_{\text{est}}(\phi)}{\partial \phi_{j+N}},$$

tal que

$$\frac{\partial f_{j+N}(\phi)}{\partial \phi_{j+N}} \mu_{\text{est}}(\phi) = -\gamma_j \mu_{\text{est}},$$

e

$$f_{j+N}(\phi) \frac{\partial \mu_{\text{est}}(\phi)}{\partial \phi_{j+N}} = \frac{\mu_{\text{est}}(\phi)}{T} \frac{\phi_{j+N}}{m_j} \left(\frac{\partial F}{\partial \phi_j} + \gamma_j \phi_{j+N} \right).$$

Por fim, o cálculo da derivada da última expressão será

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi_{j+N}^2} \mu_{\text{est}}(\phi) = -\frac{\mu_{\text{est}}(\phi)}{T} \frac{1}{m_j} + \frac{\mu_{\text{est}}(\phi)}{T^2} \left(\frac{\phi_{j+N}}{m_j} \right)^2 = -\frac{1}{m_j} \frac{\mu_{\text{est}}(\phi)}{T} \left(1 - \frac{1}{T} \frac{\phi_{j+N}^2}{m_j} \right).$$

De maneira direta verificamos que a soma das três expressões do lado esquerdo de (A.5), para cada $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ fixado, é zero, e portanto a soma sobre todos os j 's também será. Logo o lado esquerdo de (A.5) é igual a zero e podemos concluir que a distribuição de Boltzmann-Gibbs definida em (A.7) é a solução de Fokker-Planck no estado estacionário.

Apêndice B

Transformada de Fourier discreta

Para muitos problemas em Física a forma natural em que usamos a transformada de Fourier é contínua. Entretanto em alguns casos, como em computação, por exemplo, faz-se necessário o uso de uma representação discreta da mesma, para que se tenha uma possível implementação de um algoritmo. No caso específico desta dissertação trabalhamos com uma cadeia finita de tamanho N . É claro que quando fizermos o limite $N \rightarrow \infty$ esperamos obter a transformada de Fourier contínua, apesar de algumas limitações de tal limite [42]. Demonstraremos, neste apêndice, algumas propriedades necessárias para caracterizar a forma discreta da transformada de interesse.

B.1 Ortogonalidade sobre pontos discretos

Quando trabalhamos com funções contínuas, a ortogonalidade das funções trigonométricas, ou das funções exponenciais complexas é obtida quando integramos as mesmas sobre um intervalo de integração adequado, i.e., sobre seus períodos fundamentais¹. O análogo é feito quando trabalhamos com o caso discreto, i.e., ao invés de integrarmos, somamos a série finita das exponenciais complexas sobre os pontos espaçados a um intervalo de um período fundamental. Para verificar este fato, considere um conjunto de N valores particionando um intervalo $(0, T)$, tal que T seja o período de tempo e $N \in \mathbb{N}$. Então para cada $j \in \{0, 1, \dots, N - 1\}$ definimos

$$t_j = \frac{jT}{N} . \tag{B.1}$$

¹entende-se aqui como período fundamental o menor período de uma função periódica

Então mostraremos que as funções exponenciais $\exp(2\pi i p t_j / T)$ e $\exp(2\pi i q t_j / T)$ satisfazem uma relação de ortogonalidade sobre os pontos discretos t_j , i.e.,

$$\sum_{j=0}^{N-1} \left[\exp \left(\frac{2\pi i k t_j}{T} \right) \right]^* \exp \left(\frac{2\pi i l t_j}{T} \right) = N \delta_{k, l \pm nN}, \quad (\text{B.2})$$

no qual n , k e l são inteiros.

Renomeando $l - k$ por s , o lado direito de (B.2) torna-se

$$\sum_{j=0}^{N-1} \exp \left(\frac{2\pi i s t_j}{T} \right) = \sum_{j=0}^{N-1} \exp \left(\frac{2\pi i s j}{N} \right).$$

Esta série finita é a série geométrica que tem o primeiro termo igual a 1 e a razão dada por

$$r = \exp \left(\frac{2\pi i s}{N} \right). \quad (\text{B.3})$$

Portanto

$$\sum_{j=0}^{N-1} \exp \left(\frac{2\pi i s t_j}{T} \right) = \begin{cases} \frac{1-r^N}{1-r} = 0 & , \text{ se } r \neq 1 \\ N & , \text{ se } r = 1, \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

no qual usamos que s é inteiro. Logo, a partir de (B.4) mostramos (B.2), pois $r = 1$ se e somente se $s = \pm nN$ para $n = 0, 1, 2, \dots$

Algo que devemos notar é que a expressão (B.2) é verdadeira para qualquer partição de tamanho N , pois se ao invés dos valores de j variarem de 0 até $N - 1$ variarem de m até $N - 1 + m$, para $m \in \mathbb{Z}$ fixado, então a partir de uma simples mudança de variável (B.2) fica multiplicada por um fator igual a

$$\exp \left(\frac{2\pi i s m}{N} \right).$$

Como $s = \pm nN$, com $n = 0, 1, 2, \dots$, para que a soma (B.2) não se anule, então o fator acima é igual a 1. Portanto qualquer intervalo $(0, T)$ subdividido em N subintervalos tem a mesma relação de ortogonalidade, então podemos fazer, por exemplo, $m = 1$ ou $m = -N/2 + 1$, sem nenhuma perda de generalidade, caso N seja um número par.

B.2 Transformada de Fourier discreta

A fim de simplificar possíveis cuidados relativo à notação acima, vamos, a partir de agora, considerar $N \in \mathbb{N}$ par. Vamos também utilizar uma outra notação que

seja mais familiar ao ramo da Física. Nós introduziremos o ω -espaço (recíproco), ou frequência angular, como

$$\omega_k = \frac{2\pi k}{T} . \quad k = -N/2 + 1, \dots, N/2 . \quad (\text{B.5})$$

Logo, o fator exponencial $\exp(\pm 2\pi i k t_j / T)$ de (B.2) torna-se $\exp(\pm i \omega_k t_j)$. A escolha de sinal $+$ ou $-$ é feita de maneira conveniente ou por convenção. Por exemplo, em Mecânica Quântica o sinal negativo é escolhido quando t_j expressa um valor temporal.

Façamos, agora, a definição de transformada de Fourier discreta utilizada nesta dissertação. Seja f uma função dependente do parâmetro discreto t_j , ω_k como definido em (B.5) e considere N divisível par. Então dizemos que

$$\mathfrak{F}\{f(t_j)\}_k = F(\omega_k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N f(t_j) e^{i\omega_k t_j} , \quad (\text{B.6})$$

é a transformada de Fourier discreta da função $f(t_j)$, $j = 1, 2, \dots, N$, e utilizando a relação de ortogonalidade

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (e^{i\omega_k t_i})^* e^{i\omega_k t_j} = \delta_{i,j} , \quad (\text{B.7})$$

encontramos que a amplitude $f(t_j)$ é dado por

$$\mathfrak{F}^{-1}\{F(\omega_k)\}_j = f(t_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} F(\omega_k) e^{-i\omega_k t_j} . \quad (\text{B.8})$$

A função acima também pode ser chamada de transformada de Fourier discreta inversa de $F(\omega_k)$, $k = -N/2 + 1, \dots, N/2$.

Perceba que não há ambiguidade sobre a definição de transformação de Fourier inversa, uma vez que (B.7) é diferente de zero apenas quando $i = j$, diferente de (B.2) no qual uma infinidade de valores, dentro dos números inteiros, satisfazem a igualdade.

Com o formalismo acima a transformada de Fourier discreta fica bem definida e propriedades como, por exemplo, o teorema de Parseval para funções contínuas, pode ser estendida para o caso discreto, i.e.,

$$\sum_{j=0}^{N-1} |f(t_j)|^2 = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} |F(\omega_k)|^2 , \quad (\text{B.9})$$

onde usa-se apenas as definições dadas acima e a relação de ortogonalidade (B.7).

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. Statistical Mechanics: A selective review of two central-issue, *Rev. Mod. Phys.*, **71**:346, 1999.
- [5] D. Ruelle. Gaps and new ideas in our understanding of nonequilibrium, *Physica A*, **263**:540, 1999.
- [6] D. Ruelle. A departure from equilibrium, *Nature*, **414**:6861, 2001.
- [7] G. Gallavotti e E. G. D. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, **74**:2694, 1995.
- [8] G. Gallavotti e E. G. D. Cohen. Dynamical ensembles in stationary states. *J. Stat. Phys.*, **80**:931, 1995.
- [9] S. R. de Groot e P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New York, 1984.
- [10] F. Bonetto, J. L. Lebowitz e L. Rey-Bellet. Fourier law: a challenge to theorists. *Mathematical Physics 2000*, 2001.
- [11] H. Sagan. *Boundary and Eigenvalues Problems in Mathematical Physics*, Jhon Wiley, New York, 1961.

- [12] J.-P. Eckmann, C.-A. Pillet, e L. Rey-Bellet. Non-equilibrium statistical mechanics of anharmonic chains coupled to two heat baths at different temperatures. *Commun. Math. Phys.*, **201**:657, 1999.
- [13] S. Lepri, R. Livi e A. Politi. Thermal conduction in classical low-dimensional lattices. *Phys. Rep.*, **377**:1, (2003).
- [14] G. P. Tsironis, A. R. Bishop, A. V. Savin e A. V. Zolotaryuk. Dependence of thermal conductivity on discrete breathers in lattice. *Phys. Rev. E*, **60**:6610, (1999).
- [15] A. V. Savin e O. V. Gendelman. Heat conduction in one-dimensional lattices with on-site potential. *Phys. Rev. E*, **67**:041205, (2003).
- [16] O. V. Gendelman e A. V. Savin. Heat conduction in one-dimensional chain of hard disks with substrate potential. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:074301, (2004).
- [17] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, e E. Lieb. Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state. *J. Math. Phys.*, **8**:1073, 1967.
- [18] F. Bonetto, J. L. Lebowitz e J. Lukkarinen. Fourier's Law for a Harmonic Crystal with Self-Consistent Stochastic Reservoirs. *J. Stat. Phys.*, **116**:783, (2004).
- [19] M. Bolsterli, M. Rich e W. M. Visscher. Simulation of nonharmonic interactions in a crystal by self-consistent reservoirs. *Phys. Rev. A*, **4**:1086, 1970.
- [20] E. Pereira e R. Falcão. Nonequilibrium statistical mechanics of anharmonic crystal with self-consistent stochastic reservoirs. *Phys. Rev. E*, **70**:046105, 2004.
- [21] R. Falcão, A. Francisco Neto e E. Pereira. Analytic approach to the (an)harmonic crystal chains with self-consistent stochastic reservoirs. *Theor. and Math. Phys.*, **156**(1):1081, 2008.
- [22] J. Bricmont e A. Kupiainen. Fourier's Law from Closure Equation. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:214301, (2007).
- [23] J. Bricmont e A. Kupiainen. Toward a Derivation of Fourier's Law for Couple Anharmonic Oscillators. *Commun. Math. Phys.*, **274**:555, (2007).

- [24] R. Lefevere e A. Schenckel. Normal heat conductivity in a strongly pinned chain of anharmonic oscillators. *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, L02001 (2006).
- [25] C. Bernardin e S. Olla. Fourier's law for a microscopic model of heat conduction. *J. Stat. Phys.*, **121**:271, (2005).
- [26] M. Terraneo, M. Peyrard e G. Casati. Controlling the Energy Flow in Nonlinear Lattices: A Model for a Thermal Rectifier. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:094302 (2002).
- [27] B. Li, L. Wang e G. Casati. Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Appl. Phys. Lett.* **88**:143501, (2006).
- [28] B. Li, L. Wang e G. Casati. Thermal Diode: Rectification of Heat Flux. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:184301, (2004).
- [29] B. Hu, L. Yang e Y. Zhang. Asymmetric Heat Conduction in Nonlinear Lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:124302, (2006).
- [30] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar e A. Zettl. Solid-State Thermal Rectifier. *Science*, **314**:1121, (2006).
- [31] J. P. Huang e K. W. Yu. Enhanced nonlinear optical responses of materials: Composite effects. *Phys. Rep.*, **431**:87, (2006).
- [32] E. Pereira e H. C. F. Lemos. On the symmetry properties of heat conduction in inhomogeneous materials. *Phys. Rev. E*, **78**:031108, (2008).
- [33] B. Øksendal. *Stochastic differential equations: An introduction with applications*. Springer, 6a edição, 1999.
- [34] J. Snyders e M. Zakai. On nonnegative solutions of equations $AD + DA' = -C$. *SIAM J. Appl. Math.*, **18**:704, 1970.
- [35] A. Casher e J. L. Lebowitz. Heat flow in regular an disordered harmonic chains. *J. Math. Phys.*, **12**:1701, 1971.
- [36] E. Pereira e R. Falcão. Normal heat conduction in a chain with a weak interparticle anharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:100601, (2006).

- [37] A. Francisco Neto, H. C. F. Lemos e E. Pereira. Heat conduction in a weakly anharmonic chain: an analytical approach. *J. Phys. A*, **39**:9399, (2006).
- [38] H. C. F. Lemos. *Estudo da condutividade térmica em modelos microscópicos hamiltonianos fora do equilíbrio*. Tese apresentada ao Dep. Física da UFMG, 2008.
- [39] R. Lefevere. On the local space-time structure of non-equilibrium steady states. *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, P01004, 2007.
- [40] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Inc, Addison-Wesley, Rev. ed., 1994.
- [41] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. Editora USP, 2001.
- [42] G. B. Arfken e H. J. Weber. *Mathematical methods for physicists*. Harcourt, Academic Press, 5th edition, 2001.