

**Controle do fluxo de calor em cristais
harmônicos unidimensionais com
reservatórios estocásticos
autoconsistentes**

Fernando da Silva Barros

Agosto de 2006

**Controle do fluxo de calor em cristais harmônicos
unidimensionais com reservatórios estocásticos
autoconsistentes**

Fernando da Silva Barros

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.

Agradecimentos

Antes de mais nada, agradeço a Deus por 2 motivos: um deles é por me dar força e guiar meus passos na extensa caminhada da vida. O outro agradecimento a Deus vai por Ele ter inventado as miraculosas leis da natureza, que motivam os nossos estudos. Sem elas, eu teria me tornado um frustrado advogado, médico ou engenheiro.

Depois de inventada a Física, cabe a nós a descoberta. Para trilhar esse caminho, foram muito importantes as orientações e as chuvas de idéias do professor Emmanuel, a quem devo inúmeros agradecimentos.

Muitas dúvidas surgiam durante os estudos e, sempre presentes e dispostos na sua solução, estavam os irmãos de orientação, Custela e Humberto. A ajuda de vocês também foi imprescindível no processo de aprendizagem.

Agradeço, ainda, a toda minha família: Sr. Braz, Sra. Rosângela, Ilmo Sandro e Exmo. Leandro. Os 100 km que nos separam nunca

foram capazes de nos distanciar.

À Deborah, por estar sempre ao meu lado, compartilhando todas as emoções, inclusive comparecendo nas horas amargas para trazer mais doçura a minha vida.

A todos os amigos. Graças a vocês, rachei os bicos um punhado de vezes: são momentos inesquecíveis. Um abraço especial mando para Paulinho, meu garoto; Fábio Lopes, o cantor; e Pablo Saldanha, peixe-grande.

Às peladas de quarta-feira. É bem sem graça a vida sem futebolzinho.

Ao D.A.F, pelos cafés que tomei, partidas de xadrez que perdi, jogos do Brasil a que assisti e todos os momentos de diversão que me foram proporcionados.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Abordamos o problema de controlar a condução de calor a partir de modelos microscópicos, utilizando o modelo de uma cadeia de osciladores harmônicos com reservatórios estocásticos acoplados auto-consistentemente ao interior da cadeia, modelo este que retrata o comportamento observado em vários sistemas reais, i.e., o modelo obedece à Lei de Fourier. É dado ao problema um tratamento analítico perturbativo, ou seja, a interação entre partículas vizinhas é introduzida como perturbação do problema de partículas isoladas.

Neste trabalho, mostramos como é possível aumentar/diminuir o fluxo de calor variando as massas das partículas vizinhas. O comportamento da condutividade tem um decréscimo considerável se inserimos na cadeia diferenças grandes nas massas das partículas vizinhas.

Resultados análogos ao descrito acima são obtidos quando se variam os potenciais *on site* atuantes em sítios vizinhos.

Abstract

We investigate the problem of the control of heat conduction starting from microscopic models, by using the harmonic chain model with self-consistent stochastic reservoirs, a model that describes the behavior presented in several real systems, i.e., in such a model the Fourier's law holds. The problem is treated in a perturbative analysis: precisely, the interparticle interaction is introduced as a perturbation of the isolated system.

In this work, we show how to decrease/increase the heat current inside the system by changing the nearest neighbor particle masses. The thermal conductivity decreases when we consider a large difference between nearest neighbor particles.

Similar results are found when we change the on site potential of nearest neighbor sites.

Sumário

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1 Introdução	1
2 Definição do modelo	7
2.1 Modelo e abordagem do problema	7
2.2 Fluxo de Calor	14
3 Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo	17
3.1 Cadeia harmônica unidimensional, com reservatórios nas extremidades	17
3.2 Perfil autoconsistente	20
3.3 Método perturbativo	24
4 Resultados	31

SUMÁRIO	vi
4.1 Acoplamentos variáveis	32
4.2 Massas variáveis	36
4.3 Potenciais <i>on site</i> variáveis	37
5 Conclusão	41
Apêndice A	43
Controlling the Heat Conductivity: An Analytical Study	48

Capítulo 1

Introdução

A análise da termodinâmica a partir de modelos microscópicos quando se está à temperatura constante, i.e. a física estatística de equilíbrio foi desenvolvido, por Boltzmann e outros, há longo tempo com um enorme sucesso na descrição de fenômenos físicos diversos, alguns bastante complexos, tais como transições de fase e produção de entropia. A hipótese ergódica é o ponto central: é conhecida a distribuição de probabilidade de equilíbrio, dada por Gibbs, e a partir dela se tiram todas as informações do sistema. No entanto, pouco se sabe a respeito da física estatística de não equilíbrio. A dedução analítica das leis fenomenológicas macroscópicas da termodinâmica de não-equilíbrio a partir de modelos microscópicos de partículas interagentes é ainda um problema desafiador em física. Por exemplo, para a lei macroscópica (fenomenológica) de condução de calor, i.e. a Lei de Fourier, não se sabem quais são as condições, necessárias e suficientes, nos modelos

microscópicos para que seja válida, mesmo no caso unidimensional. Esta lei afirma que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, com constante de proporcionalidade, que varia de um meio para outro, dada pela condutividade térmica:

$$F = -\kappa \nabla T.$$

Esta lei é observada na grande maioria dos materiais, e chama-se aqueles que não a obedecem de anômalos. É uma lei fenomenológica e depende de variáveis macroscópicas, como, por exemplo, a temperatura. São desconhecidos os mecanismos matemáticos microscópicos que levam à existência desse comportamento e, por isso, essa questão torna-se alvo de muitos estudos.

Diversos trabalhos foram desenvolvidos para analisar a validade da Lei de Fourier a partir de modelos microscópicos. Muitos deles foram feitos por simulação computacional e apresentam resultados conflitantes. Por exemplo, em [1] estuda-se a condutividade térmica em sistemas unidimensionais que conservam o momento. Os autores afirmam que a conservação do momento é condição suficiente para que o sistema apresente condução de calor anômala, i.e., para que não obedeça à Lei de Fourier. Contrapondo a afirmação anterior, em [2] é proposto um problema com potencial periódico que conserva o momento. Esse potencial age entre vizinhos próximos e descreve problemas físicos concretos, tais como a rotação relativa de fragmentos

de polímeros em torno do eixo longitudinal da molécula. As primeiras e as últimas partículas dessa rede unidimensional são colocadas em contato com banho térmico enquanto no interior as forças que agem são apenas as do potencial (não há banho interno). Para esse sistema, a condução de calor é normal, o que contradiz o trabalho anterior.

Em outro trabalho [3], são estudadas as propriedades de condução de calor em cristais harmônicos com diferentes potenciais *on site*. São descritos resultados para *on sites* fortes, tipo *senh-Gordon*, e também fracos, tipo poço simples limitado e periódico *seno-Gordon*. A interação entre partículas é linear (potencial harmônico) e os banhos térmicos são ligados às primeiras e às últimas N_0 partículas da cadeia. Analisa-se o fluxo no interior da cadeia. Como resultado tem-se a conclusão de que a anarmonicidade do potencial *on site*, independente de ser forte ou fraca, é condição suficiente para a condutividade ser finita. Entretanto em [4], a proposição acima é abordada e o resultado questionado. Usando os modelos de Frenkel-Kontorova, potencial quártico e *senh-Gordon*, os autores mostram que a anarmonicidade do potencial *on site* é insuficiente para garantir a normalidade na condução de calor.

A dificuldade em se obterem resultados consistentes com simulação computacional reforça enormemente a necessidade de se estudar analiticamente sistemas microscópicos com banhos térmicos acoplados. Alguns esforços foram despreendidos neste sentido [5] [6] [7] [8].

Um trabalho pioneiro [9] coloca uma cadeia unidimensional de osciladores harmônicos com interação entre vizinhos próximos e calcula exatamente a covariância entre posições e momentos da distribuição gaussiana no estado estacionário. Conforme será mostrado, no limite termodinâmico, o fluxo de calor depende apenas da diferença das temperaturas a que são submetidas as extremidades. Esse resultado contraria a Lei de Fourier que dá a dependência com o gradiente de temperatura. Isso é o mesmo que dizer que a condutividade térmica cresce indefinidamente com N e, portanto, não é válida a Lei de Fourier.

Outro modelo para este problema [10] foi proposto, considerando o cristal harmônico com reservatórios estocásticos distintos acoplados a cada sítio. As extremidades da cadeia unidimensional são mantidas à temperaturas fixas T_L e T_R , e são responsáveis por injetar energia no sistema no lado mais quente e retirá-lo na extremidade oposta. Sob o ponto de vista físico, os reservatórios no interior da cadeia podem ser interpretados como uma representação dos graus de liberdade não incluídos no Hamiltoniano, ou seja, os reservatórios internos representam a anarmonicidade do potencial. Este modelo, que será detalhado na seção seguinte, foi revisitado em [11] e estudado de maneira matematicamente rigorosa. Encontra-se o perfil de temperaturas e chega-se que é válida a Lei de Fourier com condutividade térmica independente da temperatura.

O modelo utilizado neste trabalho apresenta potencial puramente

harmônico. São sistemas simples que obedecem à dinâmica linear. Apesar da simplicidade, adotamos esse modelo para que possamos entender como se comporta a condutividade quando variam os parâmetros do sistema. Com isso, é possível controlar a condutividade e o fluxo de calor adequando os valores. Essa análise se torna extremamente difícil para sistema mais complexos, como, por exemplo, com anarmonicidade no potencial *on site* ou entre partículas.

É importante ressaltar que, ainda que não se saibam exatamente os mecanismos que levam à condutividade no modo como é observada, os conhecimentos alcançados com as pesquisas desenvolvidas são suficientes para construir alguns dispositivos teóricos [15]. Um exemplo interessante é o diodo térmico [16] que é construído numericamente considerando-se um modelo que obedece à Lei de Fourier apenas para determinadas condições. Em decorrência da junção de cadeias com comportamento distinto (uma cadeia anômala e uma normal), ocorre que a energia é transportada mais facilmente em uma direção.

O propósito deste trabalho é apresentar um tratamento analítico do problema de controlar a condutividade térmica em um modelo que retrata a realidade, i.e., que obedece à Lei de Fourier. Calculamos a condutividade para casos em que é fraca a interação entre vizinhos e mostramos que, quando as massas de partículas próximas não são iguais, a condutividade diminui. O mesmo vale para o caso em que o potencial *on site* (harmônico, em nosso caso) varia ponto a ponto. Em

resumo, neste trabalho propomos mecanismos concretos, ainda que teóricos, para se variar a condutividade térmica de certos sistemas.

Capítulo 2

Definição do modelo

2.1 Modelo e abordagem do problema

O modelo a ser estudado [10] trata do cristal harmônico com reservatórios estocásticos em cada sítio, i.e., tomamos um sistema de N partículas em d dimensões com potencial harmônico de interação entre os sítios e potencial local (*on site*) também harmônico e consideramos a dinâmica de Langevin. Para fazer isso, associa-se a posição em relação ao ponto de equilíbrio q_j e o momento conjugado p_j para cada partícula de uma rede em contato com reservatório térmico. O Hamiltoniano é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^{Nd} \frac{p_i^2}{2} + \sum_{i,j=1}^{Nd} \frac{\Phi_{i,j}}{2} q_i q_j. \quad (2.1)$$

A princípio, todas as partículas da rede têm a mesma massa, que fazemos valer 1. Posteriormente, vamos inserir as massas no estudo. A matriz Φ que dá o potencial harmônico de interação é definida

positiva. Isso pode ser demonstrado matematicamente, mas usamos a positividade de H para garantir a positividade de Φ . A dinâmica a ser considerada aqui obedece à equação abaixo:

$$\ddot{q}_i = - \sum_j \Phi_{i,j} q_j - \zeta_i \dot{q}_i + \gamma_i^{1/2} \eta_i. \quad (2.2)$$

O segundo termo do lado direito da igualdade representa a dissipação de energia, proporcional à velocidade, sendo ζ_i o coeficiente de fricção, também chamado de coeficiente de acoplamento do sítio i com o respectivo reservatório. A variável η_i é o ruído branco descorrelacionado no tempo e no espaço e representa uma força aleatória gerada pelo contato com um reservatório térmico. Esse ruído tem as seguintes propriedades:

$$\langle \eta_i(t) \rangle = 0, \quad (2.3)$$

$$\langle \eta_j(t) \eta_i(t') \rangle = \delta_{i,j} \delta(t - t'). \quad (2.4)$$

Como se sabe, a intensidade da força aleatória está relacionada com a temperatura do banho térmico. Como o ruído branco utilizado tem valor quadrático médio igual a 1, multiplicamos por γ_i de forma a embutir a temperatura do banho. O Teorema Dissipação-Flutuação relaciona as grandezas abaixo:

$$\gamma_i = 2k_B \zeta_i T_i \quad (2.5)$$

onde T_i é a temperatura do reservatório acoplado ao sítio i , k_B é a constante de Boltzmann e usamos $k_B = 1$. Daí, vê-se que a amplitude da força aleatória está relacionada com ζ_i . Por isso, o coeficiente de fricção é também chamado de acoplamento com o reservatório.

Como aprendemos no estudo de equações diferenciais em mecânica clássica, (Hamilton, Jacobi, etc), é conveniente substituir a eq. 2.2, de 2ª ordem, por duas equações de 1ª ordem

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= p_i, \\ \dot{p}_i &= -\sum_j \Phi_{i,j} q_j - \zeta_i p_i + \gamma_i^{1/2} \eta_i. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Definimos o vetor ϕ no espaço de fase, $\phi \equiv \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}$, para colocar as equações da dinâmica na forma matricial seguinte:

$$\dot{\phi}(t) = -A\phi + \sigma\eta, \quad (2.7)$$

onde

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ \Phi & \Gamma \end{pmatrix}, \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\Gamma T} \end{pmatrix}.$$

Γ e T são matrizes diagonais $N \times N$, tais que

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,j} &= \zeta_j \delta_{i,j}, \\ T_{i,j} &= T_j \delta_{i,j}. \end{aligned}$$

Tem-se, então, a equação diferencial estocástica que pode ser escrita na forma da equação de Langevin:

$$d\phi = -A\phi dt + \sigma dB(t), \quad (2.8)$$

onde B_t é um processo estocástico cuja existência é garantida pelo Teorema de Kolmogorov. Caímos no processo de Ornstein-Uhlenbeck. Para achar a solução, deve-se usar cálculo de Itô [14] como se segue. Primeiramente multiplicamos a equação pelo fator integrante e^{At}

$$e^{At}d\phi + e^{At}A\phi dt = e^{At}\sigma dB_t. \quad (2.9)$$

Como ϕ é função de um processo estocástico B_t , o diferencial acima deve ser calculado observando-se a Fórmula de Itô:

$$df(\phi, t) = \frac{\partial f}{\partial t}dt + \frac{\partial f}{\partial \phi}d\phi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}(d\phi)^2. \quad (2.10)$$

Esse diferencial envolve $(d\phi)^2$. Isso vem do fato de que

$$dB_t dB_t = dt$$

e conseqüentemente

$$(d\phi)^2 = \sigma^2 dt.$$

Chega-se, então, à solução abaixo:

$$\phi(t) = e^{-At}\phi(0) + \int_0^t e^{-A(t-s)}\sigma dB_s. \quad (2.11)$$

As propriedades de um sistema probabilístico devem ser analisadas tomando-se os valores esperados. Para isso, calcula-se o valor médio e correlação de $\phi(t)$. As integrais de Itô [14], para funções $f(t, B_t)$ bem comportadas, têm a seguinte propriedade:

$$\left\langle \int f(t, B_t)dB_t \right\rangle = 0 \quad (2.12)$$

onde $\langle \cdot \rangle$ representa o valor esperado em relação à distribuição de probabilidade do ruído.

Aplica-se essa propriedade ao cálculo do valor médio de $\phi(t)$ e encontramos:

$$\langle \phi(t) \rangle = e^{-At} \langle \phi(0) \rangle \quad (2.13)$$

O fato de o sistema não ser determinístico permite que as condições iniciais sejam dadas com certa distribuição de probabilidade. Não é necessário saber exatamente ϕ no momento $t = 0$, e, por isso, faz sentido usar $\langle \phi(0) \rangle$.

Para calcular a covariância de ϕ , multiplica-se $\phi(t)\phi^T(t')$, onde T é a transposição, e o elemento i, j da matriz resultante é exatamente $\phi_i(t)\phi_j(t')$. Usamos a eq. 2.11 para chegar que:

$$\begin{aligned} \phi(t)\phi(t')^T &= e^{-At}\phi(0)\phi(0)^T e^{-A^T t'} + \int_0^t e^{-A(t-s)}\sigma dB_s \phi(0)^T e^{-A^T t'} + \\ &\int_0^{t'} e^{-At}\phi(0)dB_s^T \sigma e^{-A^T(t'-s)} + \int_0^{t'} \int_0^t e^{-A(t-s)}\sigma dB_s dB_{s'}^T \sigma e^{-A^T(t'-s')} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Quando se calcula o valor esperado, a propriedade 2.12 das integrais de Itô zera dois termos da equação acima. A propriedade 2.4 do ruído branco transforma a integral dupla do último termo em uma integral simples, de forma que temos:

$$\langle \phi(t)\phi(t')^T \rangle = e^{-At}\langle \phi(0)\phi^T(0) \rangle e^{-A^T t'} + \int_0^t e^{-A(t-s)}\sigma^2 e^{-A^T(t'-s)} ds \quad t < t' \quad (2.15)$$

O interesse deste estudo está no estado estacionário, que deve ser analisado no limite $t \rightarrow \infty$ e aqui não depende das condições iniciais

$\phi(0)$. Percebe-se que em ambos os valores esperados, existe o termo e^{-At} , que deve tender a zero para que exista o estado estacionário. Isso equivale a dizer que os autovalores de A têm que ser positivos ou ter parte real positiva, caso sejam imaginários. Isso será brevemente demonstrado a seguir.

Seja $\xi = \begin{pmatrix} Q \\ P \end{pmatrix}$ autovetor de A , com autovalor α , então:

$$A\xi = \begin{pmatrix} -P \\ \Phi Q + \Gamma P \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} Q \\ P \end{pmatrix}.$$

E conseqüentemente:

$$Q^T \Phi Q - \alpha Q^T \Gamma Q + \alpha^2 Q^T Q = 0.$$

O primeiro termo é positivo, porque Φ é matriz definida positiva. O segundo termo será estritamente negativo se $\Gamma Q \neq 0$. Temos, então, uma equação de 2º grau em α , cuja solução será $\alpha > 0$ se α for real. Caso seja imaginário, vemos que

$$\Re[\alpha] = \frac{1}{2} \frac{Q^T \Gamma Q}{Q^T Q} > 0.$$

Retornando à eq. 2.11 vemos que $\langle \phi(t) \rangle \rightarrow 0$ e

$$\langle \phi(t) \phi^T(t + \delta t) \rangle = \int_0^t e^{-A(t-s)} \sigma^2 e^{A^T(t+\delta t-s)} ds.$$

Podemos, por simplicidade, fazer $\phi(0) = 0$ e trabalhar apenas com os termos de interesse. Assim, a covariância assume a seguinte

forma:

$$C(t, s) \equiv \begin{cases} e^{-(t-s)A}C(s, s), & t > s; \\ C(t, t)e^{-(s-t)A^T}, & t < s; \\ \int_0^t e^{-sA}\sigma^2e^{-sA^T}ds, & t = s. \end{cases} \quad (2.16)$$

Podemos efetuar cálculos simples com a covariância no limite $t \rightarrow \infty$. Sendo $C \equiv \lim C(t, t)$, temos:

$$\begin{aligned} AC + CA^T &= \lim \int_0^t (Ae^{-sA}\sigma^2e^{-sA^T} + e^{-sA}\sigma^2e^{-sA^T}A^T)ds = \\ &= \lim \int_0^t \frac{d}{ds}(-e^{-As}\sigma^2e^{-A^Ts})ds = \sigma^2. \end{aligned}$$

Ou seja, no limite $t \rightarrow \infty$, é válida a seguinte equação:

$$AC + CA^T = \sigma^2. \quad (2.17)$$

A equação acima é de fundamental importância na solução do problema. Em [17], os autores demonstram a existência e unicidade de C , com as condições de que A seja estável (parte real dos autovalores negativa) e $-\sigma^2$ seja não negativo. Ambas as condições serão satisfeitas se multiplicarmos ambos os lados por -1 .

A relação 2.17 também pode ser obtida a partir de 2.8 usando a equação de Fokker-Planck. Seja $\mu(\phi, t)$ a densidade de probabilidade do sistema ter configuração ϕ no tempo t . Então, temos:

$$\frac{\partial \mu(\phi, t)}{\partial t} = \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial \phi_i} A_{i,j} \phi_j \mu(\phi, t) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \sigma_{i,j}^2 \mu(\phi, t). \quad (2.18)$$

Avaliando a equação acima, no estado estacionário $\mu_s(\phi)$, teremos

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial t} = 0.$$

Como a solução 2.11 é gaussiana, temos também

$$\mu_s \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \sum (C^{-1})_{i,j} \phi_i \phi_j\right],$$

onde C é a matriz de covariância. Substituindo essas duas condições em 2.18, obtemos novamente a eq. 2.17, por meio de cálculos diretos.

2.2 Fluxo de Calor

A propriedade do sistema de grande interesse para avaliar a validade da Lei de Fourier que envolve o fluxo de calor é dada por certas funções de correlação que apresentaremos neste seção. Entende-se por fluxo a energia transmitida de um sítio a outro devido à diferença de temperatura. Para obter a forma dessa energia, é preciso definir H_i o Hamiltoniano por sítio, de forma que $H = \sum H_i$. Assim, chega-se que

$$H_i = \frac{p_i^2}{2} + U^{(1)}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_j U^{(2)}(q_i - q_j), \quad (2.19)$$

onde $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são obtidos a partir de Φ . O potencial harmônico é um caso particular de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$, mas a demonstração que se segue é válida para potenciais entre partículas com invariância translacional. O último termo é multiplicado por $\frac{1}{2}$ porque ao se fazer $\sum H_i$ ele aparece 2 vezes. Por isso, coloca-se metade da energia potencial em cada partícula interagente.

A partir da definição de H_i , calcula-se a variação de energia no

sítio i :

$$\frac{dH_i}{dt} = p_i \dot{p}_i + \nabla U^{(1)}(q_i) \dot{q}_i + \frac{1}{2} \sum \nabla U^{(2)}(q_i - q_j) (\dot{q}_i + \dot{q}_j). \quad (2.20)$$

Substitui-se \dot{q}_i e \dot{p}_i obtidos na equação 2.6 da dinâmica. Ressalta-se que as relações devem ser substituídas usando-se o gradiente de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$, porque esta demonstração é válida para um caso mais geral, além dos termos de dissipação e de contato com banho térmico, ou seja:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= p_i \\ \dot{p}_i &= -\nabla U^{(1)} - \nabla U^{(2)} - \zeta p_i + \gamma^{\frac{1}{2}} \eta. \end{aligned}$$

Chega-se à:

$$\frac{dH_i}{dt} = - \sum \frac{1}{2} \nabla U^{(2)}(q_i - q_j) (p_i + p_j) + p_i \gamma_i^{\frac{1}{2}} \eta_i - p_i^2 \zeta_i. \quad (2.21)$$

Podemos reescrever a equação acima na seguinte forma:

$$\frac{\partial H_i}{\partial t} = - \sum F_{i \rightarrow j} + R_i,$$

onde

$$\begin{aligned} F_{i \rightarrow j} &= \frac{1}{2} \nabla U^{(2)}(q_i - q_j) (p_i + p_j) \\ R_i &= p_i \gamma_i^{\frac{1}{2}} \eta_i - p_i^2 \zeta_i. \end{aligned}$$

Essa é uma equação de continuidade de energia, em que o primeiro termo do membro direito representa o fluxo do sítio i para j e o segundo representa o fluxo entre o sítio i e seu respectivo reservatório.

Calcula-se o valor esperado de R_i da seguinte forma:

$$\langle R_i(t) \rangle = \gamma^{\frac{1}{2}} \langle p_i \eta_i \rangle - \zeta_i \langle p_i^2 \rangle.$$

O primeiro é calculado abaixo, onde $p_i \eta_i$ é o elemento $i+N, i+N$ da matriz $\phi \eta^T$:

$$\begin{aligned} \langle \phi \eta^T \rangle &= \left\langle \int_0^t e^{-A(t-s)} \sigma \eta(s) ds \eta^T(t) \right\rangle = \\ &= \int_0^t e^{-A(t-s)} \sigma \delta(t-s) ds = \frac{1}{2} \sigma. \end{aligned}$$

No cálculo acima, foi usada a propriedade de $\delta(s)$

$$\int_0^t f(s) \delta(s) ds = \frac{1}{2} f(0).$$

E o resultado do valor esperado entre o sítio e seu reservatório vale:

$$\langle R_i(t) \rangle = \zeta_i (T_i - \langle p_i^2 \rangle) \quad (2.22)$$

Retornando ao caso harmônico, vemos que ambos os fluxos estão relacionados com a função de 2 pontos de $\phi(t)$. Escrevemos a matriz covariância em quatro blocos, da seguinte forma:

$$C = \begin{pmatrix} X & Z \\ Z^T & Y \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

onde $X_{i,j} = \langle q_i q_j \rangle$ $Y_{i,j} = \langle p_i p_j \rangle$ $Z_{i,j} = \langle q_i p_j \rangle$.

E o valor médio dos fluxos pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \langle F_{i \rightarrow j} \rangle &= \Phi_{i,j} Z_{i,j}, \\ \langle R_i(t) \rangle &= \zeta_i (T_i - Y_{ii}). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Estudaremos detalhadamente essas expressões nas seções seguintes.

Capítulo 3

Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo

Dentre os vários estudos realizados em sistemas com diferentes banhos térmicos, destacamos alguns neste capítulo cujos resultados e técnicas serão de grande relevância no contexto deste trabalho.

3.1 Cadeia harmônica unidimensional, com reservatórios nas extremidades

Em 1^o lugar, estudamos o trabalho clássico de Lebowitz, Lieb e Rieder que analisa as propriedades do cristal harmônico no estado estacionário de não-equilíbrio [9]. O modelo considerado consiste de N partículas em 1 dimensão ligadas entre si por potenciais harmônicos iguais, i.e.,

o Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2} + \sum \frac{1}{2} \Phi_{i,j} q_i q_j, \quad (3.1)$$

onde

$$\Phi_{i,j} = -\omega^2 \Delta = \omega^2 (2\delta_{i,j} - \delta_{i,j+1} - \delta_{i,j-1}).$$

Nesta cadeia harmônica unidimensional, cada sítio interage somente com seus primeiros vizinhos. Apenas os sítios das extremidades estão em contato com o reservatório térmico, sendo que os valores das temperaturas valem $T_1 = T(1 + \eta)$ e $T_N = T(1 - \eta)$ com $|\eta| \leq 1$. Como os sítios no interior da cadeia não estão acoplados a nenhum banho térmico, tem-se que o acoplamento $\zeta_i = 0$, para $i = 2, \dots, N - 1$ e $\zeta_1 = \zeta_N = \zeta$. A partir desses dados, definem-se as matrizes R e E que auxiliarão nos cálculos para construir matrizes σ e Γ necessárias nas equações 2.17.

$$\begin{aligned} R_{i,j} &= \delta_{i,j}(\delta_{1,j} + \delta_{N,j}), \\ E_{i,j} &= \delta_{i,j}(\delta_{1,j} - \delta_{N,j}), \\ \sigma^2 &= 2T\zeta(R + \eta E), \\ \Gamma &= \zeta R \end{aligned} \quad (3.2)$$

Escreve-se novamente a matriz C em quatro blocos $N \times N$, na forma

$$C = \begin{pmatrix} X & Z \\ Z^T & Y \end{pmatrix}.$$

É sabido que a solução para o sistema em equilíbrio $\eta = 0$ satisfaz à distribuição de Gibbs. Então, reescreve-se o problema com a seguinte mudança de variáveis:

$$\begin{aligned} X &= \frac{T}{\omega^2}[\Delta^{-1} + \eta x], \\ Y &= T(I + \eta y), \\ Z &= \frac{T\eta}{\zeta}z \end{aligned} \quad (3.3)$$

Jogando as novas variáveis em 2.17, obtêm-se as 3 equações das quais é possível encontrar a matriz covariância com cálculos simples.

$$\begin{aligned} z &= z^T, \\ y &= x\Delta + zR, \\ 2E - yR - Ry &= \nu(\Delta z - z\Delta), \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde $\nu = \frac{\omega^2}{\zeta^2}$.

Como solução, encontram-se as matrizes X, Y e Z em função de φ_1 que é dado por:

$$\varphi_1 = 1 + \frac{1}{2}\nu - \frac{1}{2}(4\nu + \nu^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Finalmente, analisam-se as propriedades desse sistema, como, por exemplo, a “temperatura cinética” de cada sítio, definida por $T(i, \nu) = \langle p_i^2 \rangle$. No limite de $N \rightarrow \infty$, tem o seguinte comportamento assintótico:

$$T(i, \nu) = \begin{cases} T_1 - \nu\varphi_1\eta T, & i = 1; \\ T(1 - \eta\nu(\varphi_1)^{2i-1}), & 2 \leq i < \frac{N}{2}; \\ T(1 + \eta\nu(\varphi_1)^{2N-2i-1}), & \frac{N}{2} < i \leq N - 1; \\ T_N + \nu\varphi_1\eta T, & i = N. \end{cases} \quad (3.5)$$

Esse resultado é inesperado, uma vez que a temperatura cinética é menor nos sítios próximos ao banho mais quente, e vice-versa.

Analisando o fluxo de calor, dado pela energia que flui do sítio 1 para 2, chegamos a:

$$\begin{aligned} F &= \omega^2 Z_{1,2}, \\ F &\rightarrow \frac{\omega^2}{2\zeta} \left(1 + \frac{\nu}{2} - \frac{\nu}{2} \left(1 + \frac{4}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}\right) (T_1 - T_N). \end{aligned} \quad (3.6)$$

O fluxo de calor no cristal harmônico com reservatórios apenas nas extremidades é proporcional a $T_1 - T_N$ em vez de depender do gradiente $\frac{T_1 - T_N}{N-1}$. No limite de $N \rightarrow \infty$, o fluxo deveria ter comportamento assintótico com N^{-1} e isso não é observado. Considerando que a condutividade térmica vale

$$\kappa = F^{(N)} \left(\frac{T_R - T_L}{N - 1} \right)^{-1},$$

ela vai para infinito no limite de muitas partículas e a Lei de Fourier não é válida no modelo harmônico com acoplamento entre vizinhos próximos e reservatórios térmicos nas extremidades.

3.2 Perfil autoconsistente

O 2º trabalho a ser considerado [11] utiliza-se também do potencial harmônico. Existe, agora, além do potencial de interação com os sítios vizinhos, o potencial *on-site* em cada partícula e um reservatório estocástico acoplado a cada sítio. Desta forma, o Hamiltoniano do sistema é escrito como sendo:

$$H(q, p) = \sum_i \left[\frac{1}{2} p_i^2 + u(q_i) \right] + \sum_i^N v(q_i - q_{i-1}), \quad (3.7)$$

com $u(q) = \frac{\gamma^2}{2} q^2$, $v(q) = \frac{\omega^2}{2} q^2$ e condições de contorno de Dirichlet $q_0 = q_{N+1} = 0$. Chega-se que a matriz potencial vale

$$\Phi = \omega^2(-\Delta + \nu^2 I).$$

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 21

Cada sítio está conectado a um banho térmico diferente e independente, de temperatura T_i com um acoplamento $\zeta > 0$. Como sabemos, a solução estacionária é também solução de 2.17. Daí se obtêm as 4 equações abaixo:

$$\begin{aligned} Z &= Z^T, \\ Y &= \frac{1}{2}(\Phi X + X\Phi) + \frac{1}{2}(Z\Gamma - \Gamma Z), \\ Z\Gamma + \Gamma Z &= \Phi X - X\Phi, \\ \Gamma(T - Y) + (T - Y)\Gamma &= \Phi Z - Z\Phi \end{aligned} \quad (3.8)$$

É possível obter cada bloco de C (bloco X , Y ou Z) por uma transformação linear. Para isso, usa-se a matriz F que diagonaliza Φ , de forma que $\Phi = FDF^T$. D é a matriz diagonal composta pelos autovalores de Φ .

Quando $T_i = T \forall i$, a covariância estacionária é dada por

$$C^{(eq,T)} = T \begin{pmatrix} \Phi^{-1} & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix};$$

que é a Distribuição de Gibbs à temperatura T .

A intenção é analisar o fluxo que entra em uma extremidade e sai na outra. Para isso, a troca de energia de uma partícula com o respectivo reservatório deve ser nula ($R_i = 0 \Rightarrow T_i = Y_{ii}$), exceto nos sítios 1 e N . Nesses, as temperaturas são mantidas fixas $T_1 = T_L$ e $T_N = T_R$ e são responsáveis por injetar energia de um lado e retirá-la do outro. Esse perfil de temperaturas T_i é chamado perfil autoconsistente.

Para quaisquer temperaturas T_L e $T_R > 0$, existe um único e positivo perfil de temperatura que satisfaz a condição de autoconsistência.

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 22

Todas as temperaturas do perfil são pontos interiores no intervalo $[T_L, T_R]$ e as propriedades microscópicas locais do estado estacionário podem ser bem aproximadas pela medida de equilíbrio à temperatura T_i . Isso justifica o entendimento de T_i como sendo a temperatura local.

O fluxo de energia F_i de i para $i + 1$ é constante em todos os sítios, ou seja, $\langle F_i \rangle = F^{(N)}$. A magnitude da corrente se relaciona com as correlações $\langle qq \rangle$ e com ξ_N (sendo $\xi_N = \max_i |T_i - T_{i-1}|$) das seguintes formas:

$$\begin{aligned} \xi_N &\leq \sqrt{\frac{c}{\zeta}(T_L - T_R)F^{(N)}}, \\ (N - 1)F^{(N)} &= \frac{\omega^4}{2\zeta}(X_{11} - X_{NN}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Consequentemente, $\xi_N = O(N^{-\frac{1}{2}})$, que implica que a função correlação envolvendo finitos termos converge para os valores de equilíbrio local, se identificar T_i como a temperatura do sistema no sítio i .

Usando a hipótese de equilíbrio local, chega-se ao valor de corrente:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (N - 1)F^{(N)} = \kappa(T_L - T_R). \quad (3.10)$$

E a condutividade térmica é dada por:

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\zeta} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}. \quad (3.11)$$

É possível calcular o perfil autoconsistente de temperatura:

$$T_i = T_L + \frac{i - 1}{N - 1}(T_R - T_L) + O(\xi_{(N)}). \quad (3.12)$$

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 23

Um refinamento a esse modelo é considerado fazendo-se o acoplamento com o reservatório variar ponto a ponto, ou seja, $\Gamma_{i,j} = \zeta_i \delta_{i,j}$. Como $\zeta_i > 0$, os autovalores de A continuam satisfazendo as condições necessárias para que $e^{-At} \rightarrow 0$, quando $t \rightarrow \infty$ e pode-se refazer os cálculos para a matriz covariância, energia transferida R_i e corrente de calor F_i .

No entanto, não é direto mostrar que continuam válidos o equilíbrio local, a existência e a unicidade do perfil autoconsistente. Assume-se que essas condições valem mesmo quando ζ_i varia ponto a ponto. Então, no limite $N \rightarrow \infty$:

$$F^{(N)} = \bar{\kappa} \frac{T_L - T_R}{N - 1}, \quad (3.13)$$

com

$$\bar{\kappa} = \frac{\omega^2}{\bar{\zeta}} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}},$$

e

$$\bar{\zeta} = \frac{1}{N - 1} \left(\sum_i \zeta_i - \frac{\zeta_1 + \zeta_N}{2} \right).$$

Define-se a função

$$\Lambda(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{1 \leq i \leq Nx} \zeta_i, \quad x \in [0, 1].$$

Então, chega-se que o perfil de temperaturas vale:

$$T(x) = T_L - (T_R - T_L) \frac{\Lambda(x)}{\Lambda(1)}. \quad (3.14)$$

E a condutividade térmica varia no espaço:

$$\kappa(x) = \frac{\omega^2}{\zeta(x)} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}, \quad (3.15)$$

com $\zeta(x) = \frac{d}{dx}\Lambda(x)$

Note que no intervalo em que $\zeta(x) = 0$, o perfil de temperatura permanece constante e a condutividade vai a infinito. Portanto, se fizermos $\zeta_i = 0$ e $\zeta_1 = \zeta_N \neq 0$, o caso resulta novamente no 1º modelo, onde a condutividade diverge.

3.3 Método perturbativo

O problema do sistema de partículas em que cada sítio está em contato com banho térmico pode também ser estudado utilizando outros métodos, tais como o desenvolvido a partir do Teorema de Girsanov [13]. A equação que descreve a dinâmica é dada por:

$$\dot{\phi} = -A\phi - \lambda P'(\phi) + \sigma\eta, \quad (3.16)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= A^0 + \mathcal{J}, \\ A^0 &= \begin{pmatrix} 0 & -I \\ \mathcal{M} & 2\Gamma T \end{pmatrix}, \\ \mathcal{J} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \Delta\Phi & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Nesta abordagem, a interação entre partículas, devida à \mathcal{J} , e a anarmonicidade do potencial *on site* $\lambda P'(\phi)$ são introduzidas como perturbação do sistema inicial.

Inicialmente, as partículas, que não interagem entre si, estão submetidas a um potencial *on site* harmônico dado pela matriz $\mathcal{M} = MI$, onde M é um escalar e I , a identidade, e são ligadas ao respectivo reservatório à temperatura T_i , com acoplamento ζ . A covariância $C(t, s)$, dada pela equação 2.16, pode ser calculada, se observarmos que:

$$e^{-A^0 t} = e^{-t\frac{\zeta}{2}} \cosh(t\rho) \left\{ \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} + \frac{\tanh(t\rho)}{\rho} \begin{pmatrix} \frac{\zeta}{2}I & I \\ -MI & -\frac{\zeta}{2}I \end{pmatrix} \right\}, \quad (3.17)$$

com

$$\rho = \sqrt{\frac{\zeta^2}{4} - M}.$$

Neste caso, ao se tomar o limite $t \rightarrow \infty$, percebemos que cada sítio do sistema converge para o equilíbrio e a distribuição $C(t, t)$ tende a:

$$C = \begin{pmatrix} T & 0 \\ \frac{T}{M} & T \end{pmatrix},$$

que é a distribuição de Gibbs para cada sistema isolado à temperatura T_i .

Posteriormente, para introduzir a interação entre partículas e o potencial *on site* anarmônico, usa-se o Teorema de Girsanov, que fornece a medida $d\rho$ para o novo processo como perturbação da medida $d\mu_C$ já conhecida. Mais precisamente, ele afirma que, para qualquer conjunto mensurável A , $\rho(A) = E_0[I_A Z(t)]$, onde E_0 representa

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 26

o valor esperado na medida $d\mu_C$, I_A é a função característica e

$$\begin{aligned} Z(t) &= \exp\left(\int_0^t u dB - \frac{1}{2} \int_0^t u^2 ds\right), \\ \gamma_i^{\frac{1}{2}} u_i &= -\mathcal{J}_{i,k} \phi_k - \lambda P'(\phi)_i \end{aligned} \quad (3.18)$$

A partir deste ponto, usaremos a seguinte notação para os índices: $j \in [1, N]$, $i \in [N + 1, 2N]$ e $k \in [1, 2N]$.

Calculando as integrais acima e retomando as equações iniciais do problema, chega-se a:

$$\begin{aligned} Z(t) &= \exp[-F_1(\phi(t)) + F_1(\phi(0)) - \lambda F_2(\phi(t)) + \lambda F_2(\phi(0))] \times \\ &\exp[-\int_0^t W_J(\phi(s)) ds - \int_0^t \lambda W_\lambda(\phi(s)) ds - \int_0^t \lambda W_{\lambda,J}(\phi(s)) ds] \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde

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

Então, considerando o novo processo, agora com as perturbações, tem-se para o valor esperado da função de dois pontos:

$$\langle \phi_u(t_1) \phi_v(t_2) \rangle = \frac{\int \phi_u(t_1) \phi_v(t_2) Z(t) d\mu_C}{\int Z(t) d\mu_C}, \quad t_1, t_2 < t. \quad (3.20)$$

O cálculo de fluxo de calor e condutividade térmica envolve a correlação acima, quando $t_1 = t_2$. Para efetuar esses cálculos, usa-se

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 27

o Teorema de Wick, que relaciona a função de 4 pontos com a função de dois pontos, juntamente com a correlação $C(t, s)$. É feita uma expansão em primeira ordem do potencial entre partículas, de forma que se encontra o seguinte valor médio:

$$\begin{aligned} \langle \phi_u \phi_v \rangle &\equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_u(t) \phi_v(t) \rangle = \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2\zeta M} (\mathcal{J}_{u,v} T_u - \mathcal{J}_{u,v} T_v), & u \in [N+1, 2N], v \in [1, N]; \\ T_u \delta_{u,v}, & u, v \in [N+1, 2N]. \end{cases} \end{aligned}$$

As condições que caracterizam o estado estacionário e definem o perfil autoconsistente são:

$$\frac{d\langle H_j \rangle}{dt} = 0,$$

e

$$\langle R_j \rangle = 0,$$

e permitem obter que o fluxo entre sítios vizinhos é constante, i.e.

$$F_{1 \rightarrow 2} = F_{2 \rightarrow 3} = \dots = F.$$

O fluxo é dado por:

$$F = \frac{\mathcal{J}_{j+N, j+1}}{2\zeta M} (T_{j+1} - T_j).$$

Se definirmos

$$J_l = \frac{\mathcal{J}_{l+N, l+1}^2}{2\zeta M}, \quad (3.21)$$

podemos escrever as equações acima numa forma mais conveniente:

$$\begin{aligned} F &= J_1 (T_2 - T_1), \\ J_{j-1} (T_j - T_{j-1}) &= J_j (T_{j+1} - T_j) \end{aligned} \quad (3.22)$$

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 28

Da 1ª equação, tira o valor para T_2 em função de J_l , T_1 (conhecidos) e F (incógnita). Substitui a expressão encontrada para T_2 na 2ª equação e explicita T_3 (também em função de J_l , T_1 e F). Assim sucessivamente, até a $(N-1)$ ª equação, onde explicitamos T_N , conforme segue:

$$\begin{aligned}T_2 &= F \frac{1}{J_1} + T_1, \\T_3 &= F \left(\frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_1} \right) + T_1, \\T_N &= F \left(\frac{1}{J_{N-1}} + \dots + \frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_1} \right) + T_1.\end{aligned}$$

Então, para dadas temperaturas T_1 e T_N , se os potenciais forem diferentes de zero, obtêm-se as temperaturas autoconsistentes de cada sítio, o fluxo de calor e a condutividade térmica. Chega-se à forma para o fluxo:

$$F = \left(\sum_{l=1}^{N-1} \frac{1}{J_l} \right)^{-1} (T_N - T_1). \quad (3.23)$$

A condutividade, dada pela razão entre o fluxo e o gradiente de temperatura, fica na seguinte forma:

$$\kappa = \frac{F}{\frac{T_N - T_1}{N-1}} = (N-1) \left(\sum_{l=1}^{N-1} \frac{1}{J_l} \right)^{-1}. \quad (3.24)$$

Por indução, obtêm-se a temperatura do sítio j :

$$T_j = T_1 + \left(\sum_{l=1}^{N-1} \frac{1}{J_l} \right)^{-1} \left(\sum_{l=1}^{j-1} \frac{1}{J_l} \right) (T_N - T_1). \quad (3.25)$$

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 29

Vamos comparar os resultados acima com os obtidos de modo exato no 2º modelo. O acoplamento reservatório/sítio era dado por ζ . A matriz do potencial era:

$$\Phi = \omega^2(-\Delta + \nu^2 I).$$

Portanto, o termo de massa e a interação com os vizinhos próximos valem:

$$\begin{aligned} M &= \omega^2(2 + \nu^2), \\ \mathcal{J}_{i,j} &= \omega^2 \delta_{i-N,j\pm 1}. \end{aligned}$$

O valor de J_l , com estes dados, fica:

$$J_l = \frac{\omega^4}{2\zeta\omega^2(2 + \nu^2)}.$$

E a condutividade será:

$$\kappa = \frac{\omega^2}{2\zeta(2 + \nu^2)}. \quad (3.26)$$

O resultado obtido em 3.11 para a condutividade do mesmo sistema foi diferente do encontrado acima.

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

Entretanto, no método perturbativo, foi feita uma expansão em 1ª ordem do potencial entre partículas. Vamos fazer uma aproximação semelhante em 3.11. O potencial entre partículas era dado por ω^2 e, lembrando que $\nu^2 \propto \frac{1}{\omega^2}$, vemos que a expansão deve ser feita para ν grande:

$$\sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)} \approx \nu^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{4}{\nu^2} \right) = \nu^2 + 2. \quad (3.27)$$

Capítulo 3. Alguns resultados da literatura relacionados ao modelo 30

Usando a expansão acima, chegamos que a condutividade do 2º modelo, em primeira ordem de ω^2 , é:

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\zeta(2 + \nu^2 + \nu^2 + 2)}. \quad (3.28)$$

O método perturbativo dá exatamente o mesmo resultado do método exato. Em ambos os casos conclui-se que o calor é conduzido em conformidade com a Lei de Fourier. O fluxo de calor tem o comportamento assintótico esperado e vai a zero com N^{-1} . A condutividade assume um valor finito e os resultados obtidos são equivalentes na mesma expansão de primeira ordem na interação entre primeiros vizinhos.

Capítulo 4

Resultados

Utilizamos a técnica desenvolvida na Seção Método Perturbativo para sistemas com condições mais abrangentes. Parte dos resultados retomam os valores já conhecidos. Outra parte, que não tem solução analítica conhecida, mostra resultados interessantes. Na primeira seção retomamos o problema fazendo o acoplamento com o reservatório variar ponto a ponto. O resultado é confrontado com o obtido na Seção Perfil Autoconsistente e vemos que são iguais nas condições em que ambos são válidos. Na segunda seção, é feita uma breve modificação nas equações, onde incluímos a massa das partículas. O cálculo da condutividade com massas variáveis foi deixado para a terceira seção, onde variamos também o potencial *on site*. Uma análise do resultado é feita para observar que o comportamento da condutividade térmica muda consideravelmente quando há diferença entre as massas e/ou potenciais *on site* vizinhos.

4.1 Acoplamentos variáveis

A equação 2.2, que dá a dinâmica das partículas do sistema, permite que o acoplamento ζ_i possa variar ponto a ponto. No entanto, o Teorema de Girsanov foi aplicado considerando todos os acoplamentos iguais $\zeta_i = \zeta$. Nesta primeira parte, vamos refazer os cálculos apresentados na seção anterior considerando que cada acoplamento tem um valor específico ζ_i . O interesse em estudar o modelo com diferentes ζ_i está na possibilidade de estabelecermos uma relação entre o modelo com reservatório em cada sítio e o com reservatórios nas extremidades apenas: para isso tomaríamos o limite $\zeta_i \rightarrow 0$, para $i = 2, \dots, N - 1$. A equação da dinâmica é dada por 3.16 e fazemos $\lambda = 0$ porque trabalhamos apenas com o potencial harmônico. No problema inicial sem perturbação, cada partícula está submetida a um potencial dado pela matriz $\mathcal{M} = MI$, ligada a um reservatório de temperatura T_i e acoplamento ζ_i variando de sítio para sítio. A covariância $C(t, s)$ pode novamente ser calculada. Para isso, calculamos a forma para e^{-tA^0} , e.g. por diagonalização, e chegamos que, para um único sítio $\phi_j = (q_j, p_j)$ vale:

$$e^{-tA^0} = e^{-\frac{\zeta_j}{2}t} \left[\begin{pmatrix} \cosh(t\rho_j) & 0 \\ 0 & \cosh(t\rho_j) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\sinh(t\rho_j)}{2} \frac{\zeta_j}{\rho_j} & \frac{\sinh(t\rho_j)}{\rho_j} \\ -\frac{\sinh(t\rho_j)}{\rho_j} M & -\frac{\sinh(t\rho_j)}{2} \frac{\zeta_j}{\rho_j} \end{pmatrix} \right], \quad (4.1)$$

com

$$\rho_j = \sqrt{\frac{\zeta_j^2}{4} - M}.$$

A partir da equação 2.16 temos que

$$\begin{aligned} C(t, t) &= \int_0^t e^{-sA^0} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\zeta_j T_j \end{pmatrix} e^{-sA^0 T} ds, \\ &= \int_0^t 2\zeta_j T_j \sinh^2 s\rho_j \begin{pmatrix} \frac{e^{-s\zeta_j}}{\rho_j^2} & \frac{e^{-s\zeta_j}}{\rho_j} [\coth s\rho_j - \frac{\zeta_j}{2\rho_j}] \\ \frac{e^{-s\zeta_j}}{\rho_j} [\coth s\rho_j - \frac{\zeta_j}{2\rho_j}] & e^{-s\rho_j} [\coth s\rho_j - \frac{\zeta_j}{2\rho_j}]^2 \end{pmatrix} ds. \end{aligned} \quad (4.2)$$

No limite $t \rightarrow \infty$ a covariância do sistema tende a

$$C(t, t) = \begin{pmatrix} T\mathcal{M}^{-1} & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

que é a Distribuição de Gibbs para cada sítio à temperatura T_j . Para $t \neq s$, temos a seguinte covariância (para o sítio j):

$$\begin{aligned} C(t, s) &= e^{-(t-s)\frac{\zeta_j}{2}} \sinh [(t-s)\rho_j] \times \\ &\begin{pmatrix} \left[\coth [(t-s)\rho_j] + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \right] \frac{T_j}{M} & \frac{T_j}{\rho_j} \\ -\frac{T_j}{\rho_j} & \left[\coth [(t-s)\rho_j] - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \right] T_j \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

A nova medida de um conjunto mensurável A , segundo o Teorema de Girsanov, é dada por $\rho(A) = E_0[I_A Z(t)]$ e a forma para $Z(t)$ está escrita em 3.19. Como estamos trabalhando apenas caso harmônico ($\lambda = 0$), os termos $F_2(\phi(t))$, $W_\lambda(\phi(t))$ e $W_{\lambda,J}(\phi(t))$ valem zero. Restam apenas $F_1(\phi(t))$ e $W_J(\phi(t))$. O valor esperado que devemos tomar é:

$$\langle \phi_i(t) \phi_j(t) \rangle = E_0[\phi_i \phi_j Z(t)]. \quad (4.5)$$

Expandimos a eq. 3.20 até primeira ordem de $\mathcal{J}_{i,j}$. Observamos que:

$$\begin{aligned} Z(t) &= 1 - F_1(t) + F_1(0) - \int_0^t W_J(\phi(s))ds + O(\mathcal{J}^2), \\ \int Z(t)d\mu_C &= 1 + \int \left[-F_1(t) + F_1(0) - \int_0^t W_J(\phi(s))ds \right] d\mu_C + O(\mathcal{J}^2). \end{aligned} \quad (4.6)$$

E chegamos a:

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \left[\int \phi_i \phi_j [1 - F_1(t) + F_1(0) - \int_0^t W_J ds] d\mu_c \right] \times \left[1 - \int [-F_1(t) + F_1(0) - \int_0^t W_J ds] d\mu_c \right]. \quad (4.7)$$

Depois de multiplicar os termos acima, pode-se escrever de forma mais compacta, conforme segue:

$$\langle \phi_i(t) \phi_j(t) \rangle = \langle \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j; F_1(t) \rangle + \langle \phi_i \phi_j; F_1(0) \rangle - \int_0^t \langle \phi_i(t) \phi_j(t); W_J(s) \rangle ds. \quad (4.8)$$

O valor esperado no lado esquerdo da igualdade deve ser tomado na medida do sistema perturbado, enquanto no lado direito, a medida usada é $d\mu_C$. Os termos que envolvem a função de quatro pontos são transformados em três termos de dois pontos, usando Teorema de Wick:

$$\langle \phi_i \phi_j \phi_k \phi_l \rangle = \langle \phi_i \phi_j \rangle \langle \phi_k \phi_l \rangle + \langle \phi_i \phi_k \rangle \langle \phi_j \phi_l \rangle + \langle \phi_i \phi_l \rangle \langle \phi_j \phi_k \rangle. \quad (4.9)$$

Depois de efetuados os cálculos, chegamos a:

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{(\zeta_{i-N} + \zeta_j)M} (\mathcal{J}_{i,j} T_{i-N} - \mathcal{J}_{i,j} T_j). \quad (4.10)$$

A partir dessa correlação, calculamos o perfil autoconsistente de temperaturas, o fluxo de calor e condutividade térmica. Chegamos

novamente às equações 3.25 a 3.24 do método perturbativo, com a diferença que neste caso

$$J_l = \frac{\mathcal{J}_{l,l+1}^2}{(\zeta_l + \zeta_{l+1})M}.$$

Vamos substituir nesse resultado os valores para \mathcal{J} e M do 2º modelo, que também foi estudado com acoplamento variável sem análise perturbativa. Constatamos que o perfil autoconsistente obtido na solução exata se equivale ao encontrado por este método, uma vez que é válida a igualdade:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[\left(\sum_{l=1}^{N-1} \frac{1}{J_l} \right)^{-1} \left(\sum_{l=1}^{j-1} \frac{1}{J_l} \right) \right] = \frac{\Lambda(x)}{\Lambda(1)}. \quad (4.11)$$

com $Nx = j$.

Quanto à análise da condutividade, obtemos o seguinte valor:

$$\bar{\kappa} = \frac{\omega^2}{\bar{\zeta}(4 + 2\nu^2)}, \quad (4.12)$$

$$\bar{\zeta} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_j \zeta_j - \frac{\zeta_1 + \zeta_N}{2} \right). \quad (4.13)$$

Esse resultado é equivalente àquele obtido em 3.13, o que pode ser verificado refazendo a expansão 3.27 para valores grandes de ν .

Se fizermos $\zeta_j \rightarrow 0$ para $i = 2, \dots, N-1$, mantendo fixos ζ_1 e ζ_N , reencontramos o resultado do 1º modelo, em que a condutividade diverge e a Lei de Fourier não funciona.

Enfatizamos novamente a igualdade entre os resultados dos cálculos exatos (Lebowitz et al.) e os perturbativos, via a abordagem com Teorema de Girsanov.

4.2 Massas variáveis

Vamos considerar agora que o cristal harmônico é formado por partículas de massa m_j , $j = 1, \dots, N$. Para isso, devemos modificar o Hamiltoniano do sistema, eq. (2.1), e as eq. (2.6) da dinâmica, que ficam na forma:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{j,j'} \frac{\Phi_{j,j'}}{2} q_j q_{j'}, \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} m_j \dot{q}_j &= p_j, \\ \dot{p}_j &= - \sum_{j'} \Phi_{j,j'} q_{j'} - \zeta_j p_j + \gamma_j^{\frac{1}{2}} \eta_j. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Reescrevemos na forma matricial, equivalente à eq. 3.16, porém sem anarmonicidade ($\lambda = 0$), e com a seguinte definição da matriz A^0 :

$$A^0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ MI & 2\Gamma T \mathfrak{M}^{-1} \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

sendo \mathfrak{M} a matriz diagonal que contém as massas, i.e., $\mathfrak{M}_{j,k} = m_j \delta_{j,k}$.

A inserção de massas variáveis modifica também a forma do fluxo de calor. Para encontrá-la, devemos redefinir a energia por sítio, partindo da eq. 4.14, de maneira análoga ao que foi feito anteriormente. Agora, a definição de H_j passa a ser:

$$H_j = \frac{p_j^2}{2m_j} + U^{(1)}(q_j) + \frac{1}{2} \sum_l U^{(2)}(q_j - q_l). \quad (4.17)$$

E a variação da energia será:

$$\frac{dH_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} \dot{p}_j + \nabla U^{(1)}(q_j) \dot{q}_j + \frac{1}{2} \sum \nabla U^{(2)}(q_j - q_l) (\dot{q}_j + \dot{q}_l). \quad (4.18)$$

Conclui-se que o fluxo de calor entre os sítios é dado pela expressão abaixo:

$$F_{j \rightarrow l} = \frac{1}{2} \nabla U^{(2)}(q_j - q_l) \left(\frac{p_j}{m_j} + \frac{p_l}{m_l} \right). \quad (4.19)$$

Toma-se o valor esperado dos fluxos para colocá-los na forma compacta abaixo, em função da covariância:

$$\begin{aligned} \langle F_j(t) \rangle &= \frac{\Phi_{j,j+1}}{m_{j+1}} Z_{j,j+1}, \\ \langle R_j(t) \rangle &= \zeta_j \left(T_j - \frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j} \right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

4.3 Potenciais *on site* variáveis

O potencial *on site*, ou termo de massa, considerado até agora era igual para todos os sítios. No problema não perturbado, fazemos que $\mathcal{M} = MI$. Nossa intenção é poder variar também o valor de M em cada sítio. Assim, o potencial \mathcal{M} que era proporcional à identidade, passa a ser uma matriz diagonal que escrevemos como $(\mathcal{M})_{j,k} = M_j \delta_{j,k}$.

É possível calcular a covariância $C(t, s)$, a partir da eq.(2.16). Chega-se a uma equação equivalente à 4.4, bastando redefinir ρ_j como:

$$\rho_j = \sqrt{\frac{\zeta_j^2}{4} - \frac{M_j}{m_j}}.$$

Como cada partícula está isolada das demais, a distribuição de Gibbs é atingida no equilíbrio. Com acoplamento, massa e potencial *on site* variáveis, a covariância é dada por:

$$C = \begin{pmatrix} \mathcal{M}^{-1}T & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}T \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Acrescenta-se a perturbação representada por \mathcal{J} para calcular a correlação $\langle \phi_i \phi_j \rangle$ na nova medida. Repetimos os procedimentos 4.6, 4.8 e 4.9 e chegamos ao que segue:

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \frac{\mathcal{J}_{i,j}(\zeta_{i-N} + \zeta_j)}{\left(\frac{M_{i-N}}{m_{i-N}} - \frac{M_j}{m_j}\right)^2 + (\zeta_{i-N} + \zeta_j) \left(\zeta_{i-N} \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_{i-N}}{m_{i-N}}\right)} \frac{(T_{i-N} - T_j)}{m_j}. \quad (4.22)$$

As expressões para perfil de temperaturas (eq. 3.25), fluxo de calor (eq. 3.23) e condutividade térmica (eq. 3.24) continuam válidas, bastando para isso redefinir J_l :

$$J_l = \frac{\mathcal{J}_{i,j}^2(\zeta_{i-N} + \zeta_j)}{\left(\frac{M_{i-N}}{m_{i-N}} - \frac{M_j}{m_j}\right)^2 + (\zeta_{i-N} + \zeta_j) \left(\zeta_{i-N} \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_{i-N}}{m_{i-N}}\right)} \frac{(T_{i-N} - T_j)}{m_j m_{i-N}}. \quad (4.23)$$

E a condutividade assume a forma:

$$\frac{\kappa}{N-1} = \left(\sum_l \frac{\left(\frac{M_l}{m_l} - \frac{M_{l+1}}{m_{l+1}}\right)^2 m_l m_{l+1}}{\mathcal{J}_{l+N,l+1}^2(\zeta_l + \zeta_{l+1})} + \frac{\left(\zeta_l \frac{M_{l+1}}{m_{l+1}} + \zeta_{l+1} \frac{M_l}{m_l}\right) m_l m_{l+1}}{\mathcal{J}_{l+N,l+1}^2} \right)^{-1}. \quad (4.24)$$

Encontramos, portanto, que será válida a Lei de Fourier com a condutividade acima, dada em função de acoplamento, massa e acoplamento variáveis de partícula para partícula.

Vamos agora analisar o comportamento da condutividade em casos particulares. Primeiramente, analisamos a dependência da condutividade quando todas as massas e potenciais *on site* são iguais. Colocamos também todas as interações entre partículas iguais. Ou seja:

$$\mathcal{J}_{l+N,l+1} = \mathcal{J}, \forall l \in [1, N].$$

Também os acoplamentos são feitos iguais em todos os sítios:

$$\zeta_j = \zeta, \forall j.$$

Neste caso, a forma que a condutividade assume é semelhante à obtida anteriormente, e vale:

$$\kappa = \frac{\mathcal{J}^2}{2mM\zeta}. \quad (4.25)$$

Lembrando que foram usadas as seguintes igualdades:

$$M_j = M,$$

$$m_j = m.$$

Analisemos o caso em que as massas e potenciais *on site* podem alterar. A massa da partícula j pode assumir um dos valores $\{m_1, m_2\}$, dependendo da paridade de j :

$$m_j = \begin{cases} m_1 & j \text{ ímpar;} \\ m_2, & j \text{ par.} \end{cases}$$

Condição análoga é imposta ao potencial *on site*:

$$M_j = \begin{cases} M_1 & j \text{ ímpar;} \\ M_2, & j \text{ par.} \end{cases}$$

Os valores de interação entre partículas e de acoplamento com o reservatório continuam constantes:

$$\mathcal{J}_{l+N,l+1} = \mathcal{J}$$

$$\zeta_j = \zeta$$

Com esses valores é possível calcular o somatório existente em 4.24 e a condutividade fica na seguinte forma:

$$\kappa = \frac{2\zeta m_1^{-1} m_2^{-1} \mathcal{J}^2}{\left(\frac{M_1}{m_1} - \frac{M_2}{m_2}\right)^2 + 2\zeta^2 \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2}\right)} \quad (4.26)$$

Comparando a condutividade térmica dos dois casos, dadas por 4.25 e 4.26, vê-se que a condutividade térmica cai drasticamente quando $\frac{M_1}{m_1} \gg \frac{M_2}{m_2}$. Para o caso de partículas de mesma massa e mesmo potencial *on site*, a condutividade varia com o inverso de M , o coeficiente do potencial. No caso de mesma massa mas diferentes potenciais *on site*, a condutividade varia com o inverso do quadrado da diferença entre M_1 e M_2 . Portanto podemos mudar drasticamente a condutividade do sistema com manipulações como essa.

Capítulo 5

Conclusão

O entendimento de propriedades macroscópicas e a dedução de leis fenomenológicas da termodinâmica de não equilíbrio a partir de modelos microscópicos é ainda um problema desafiador e de grande importância em física. Em particular, o estudo da propagação de calor em sistema hamiltonianos tem tido grande interesse. Por exemplo, o problema de fluxo de calor em sistemas unidimensionais com massas variáveis é recorrente [20]. Em [12], os banhos térmicos foram colocados apenas nas extremidades. Considerando-se uma cadeia periódica, i.e., $(m_1, m_2, \dots, m_C | m_{C+1} = m_1)$ chega-se que, no limite termodinâmico, existe uma cota inferior para o fluxo, isto é, F não vai a zero e a condutividade cresce indefinidamente com N . Considerando uma distribuição aleatória de massa [19], chega-se que o fluxo vai a zero com $N^{-\frac{1}{2}}$. Note que a condutividade diverge mais lentamente $\kappa \sim N^{\frac{1}{2}}$, mas ainda não é suficiente para obedecer à Lei de Fourier. Foi também estu-

dada a cadeia harmônica de Fibonacci [21], modelo em que a seqüência das massas das partículas é dada por $\{m_j | j = 1, \dots, N; m_j = m_\alpha \text{ ou } m_\beta\}$ de acordo com a seqüência de Fibonacci. Neste caso é mostrado que $F \sim (\ln N)^{-1}$. Nenhum desses problemas obedece à Lei de Fourier.

Não conhecemos nenhum estudo semelhante que trata do caso de potenciais *on site* variáveis. Entretanto, esses potenciais não são apenas termos matemáticos: eles têm um significado físico bem conhecido. Por exemplo, em sistemas de 1 ou 2 dimensões, as estruturas crescem sobre um substrato que exerce uma força externa no sistema. Essa força é o gradiente do potencial *on site*.

Os resultados obtidos em 4.25 e 4.26 nos mostram que somos capazes de controlar a condutividade. Introduzindo diferenças entre massa e/ou potenciais *on site* vizinhos, vemos uma mudança considerável na condução de calor. Um sistema bom condutor térmico se torna isolante térmico com uma mudança nos parâmetros. Esperamos que essa ferramenta possa nos ser muito útil na construção analítica de dispositivos térmicos, e.g., um diodo térmico. Como visto na Seção 2.1, em decorrência da junção de dois materiais que apresentem condutividades bastantes distintos, chega-se que o sistema pode favorecer a passagem do calor em um determinado sentido. Podemos, em trabalhos futuros, investigar uma configuração para as massas das partículas ou para os potenciais *on site* que favoreçam um sentido de condução de calor.

Apêndice A

Vamos mostrar o cálculo da covariância $\langle \phi_i(t)\phi_j(t) \rangle$, a partir de 4.8

$$\begin{aligned} \langle \phi_i(t)\phi_j(t) \rangle &= \langle \phi_i\phi_j \rangle - \langle \phi_i\phi_j; F_1(t) \rangle + \\ &+ \langle \phi_i\phi_j; F_1(0) \rangle - \int_0^t \langle \phi_i(t)\phi_j(t); W_J(s) \rangle ds. \end{aligned} \quad (1)$$

Lembrando que a média do lado direito deve ser tomada na medida do sistema não perturbado, cuja covariância é dada por 2.16:

$$C(t, s) = e^{-(t-s)A^0} C(t, t), \quad t > s.$$

A covariância $C(t, t)$ pode ser calculada integrando a forma expressa em 2.16. É mais fácil, no entanto, utilizar a distribuição de Gibbs, uma vez que cada sítio está isolado à temperatura T_j .

$$\begin{pmatrix} \mathcal{M}^{-1}T & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}T \end{pmatrix}.$$

A exponencial $e^{-(t-s)A^0}$, para um único sítio (q_j, p_j) é dada pela eq. 4.1 com a seguinte definição para ρ_j :

$$\rho_j = \sqrt{\frac{\zeta_j^2}{4} - \frac{M_j}{m_j}}.$$

E a covariância do sistema isolado, para o sítio (q_j, p_j) vale:

$$C(t, s) = e^{-(t-s)\frac{\zeta_j}{2}} \left[\begin{pmatrix} \frac{T_j}{M_j} \cosh(t-s)\rho_j & 0 \\ 0 & m_j T_j \cosh(t-s)\rho_j \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(t-s)\rho_j \frac{T_j}{M_j} & \sinh(t-s)\rho_j \frac{T_j}{\rho_j} \\ \sinh(t-s)\rho_j \frac{T_j}{\rho_j} & \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(t-s)\rho_j m_j T_j \end{pmatrix} \right].$$

Para facilitar o cálculo em 1, dividimos W_J em 3 expressões:

$$W_1 \equiv \int_0^t \phi_{i-N}(s) M_{i-N} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j ds,$$

$$W_2 \equiv \int_0^t \phi_i(s) \zeta_i \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \phi_j(s) ds,$$

$$W_3 \equiv - \int_0^t \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{ij} m_j \phi_{j+N}(s) ds,$$

de forma que $W_J = W_1 + W_2 + W_3$.

Voltando à eq. 1, vamos calcular cada termo separadamente. O primeiro é trivial e vale zero. O cálculo do segundo está mostrado abaixo:

$$\langle \phi_i(t) \phi_j(t); F_1(t) \rangle = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} (\langle \phi_i \phi_{i'} \rangle \langle \phi_j \phi_{j'} \rangle + \langle \phi_i \phi_{j'} \rangle \langle \phi_j \phi_{i'} \rangle)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); F_1(t) \rangle = \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{ij} \left(m_{i-N} T_{i-N} \frac{T_j}{M_j} + 0 \right)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); F_1(t) \rangle = \frac{\mathcal{J}_{ij} T_j}{2 \zeta_{i-N} M_j}.$$

Tratamento semelhante é dado a cada termo, sendo que os termos que envolvem W_J devem ser integrados em t antes de se tomar o limite $t \rightarrow \infty$. Restringimo-nos a mostrar apenas os resultados:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); F_1(0) \rangle = 0,$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); W_2(t) \rangle = \frac{\mathcal{J}_{ij}}{2G_{ij}} \frac{(\zeta_i + \zeta_j)}{m_j},$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); W_3(t) \rangle = \frac{\mathcal{J}_{ij}}{G_{ij}} \left(\frac{m_i T_j}{2\zeta_i} + \frac{m_i T_i}{2\zeta_j} \right) \left(\frac{M_i}{m_i} - \frac{M_j}{m_j} \right),$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_i(t) \phi_j(t); W_1(t) \rangle = \frac{\mathcal{J}_{ij}}{G_{ij}} \left(-\frac{T_j M_i}{2\zeta_i M_j} - \frac{T_i}{2\zeta_j} \right) \left(\zeta_j^2 + \zeta_i \zeta_j + \frac{M_i}{m_i} - \frac{M_j}{m_j} \right).$$

Onde

$$G_{ij} = \left(\frac{M_i}{m_i} - \frac{M_j}{m_j} \right)^2 + (\zeta_i + \zeta_j) \left(\zeta_i \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_i}{m_i} \right).$$

Somando todos os termos acima chegamos à:

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \frac{\mathcal{J}_{i,j} (\zeta_{i-N} + \zeta_j)}{\left(\frac{M_{i-N}}{m_{i-N}} - \frac{M_j}{m_j} \right)^2 + (\zeta_{i-N} + \zeta_j) \left(\zeta_{i-N} \frac{M_j}{m_j} + \zeta_j \frac{M_{i-N}}{m_{i-N}} \right)} \frac{(T_{i-N} - T_j)}{m_j}.$$

Referências Bibliográficas

- [1] T. Prosen and D. K. Campbell, Phys. Rev. Lett., **84**, 2857 (2000).
- [2] O. V. Gendelman and A. V. Savin, Phys. Rev. Lett., **84**, 2381 (2000).
- [3] G. P. Tsironis, A. R. Bishop, A. V. Savin and A. V. Zolotaryuk, Phys. Rev. E, **60**, 6610 (1999).
- [4] A. V. Savin and O. V. Gendelman, Phys. Rev. E, **67**, 041205 (2003).
- [5] E. Pereira and R. Falcão, Phys. Rev. Lett., **96**, 100601 (2006).
- [6] G. Basile, C. Bernardin and S. Olla, Phys. Rev. Lett. **96**, 204303 (2006).
- [7] K. Aoki, J. Lukkarinen and H. Spohn, condmat/0602082.
- [8] R. Lefevere and A. Schenkel, J. Stat. Mech., L02001 (2006).

- [9] Z. Rieder, J. L. Lebowitz and E. Lieb, *J. Math. Phys.*, **8**, 1073 (1967).
- [10] M. Bolsterli, M. Rich and W. M. Visscher, *Phys. Rev. A*, **1**, 1086 (1970).
- [11] F. Bonetto, J. L. Lebowitz and J. Lukkarinen, *J. Stat. Phys.*, **116**, 783 (2004).
- [12] A. Casher and J. L. Lebowitz, *J. Math. Phys.*, **12**, 1701-1711 (1971).
- [13] E. Pereira and R. Falcão, *Phys. Rev. E*, **70**, 46105 (2004)
- [14] B. Øksendal, *Stochastic Differential Equations: An Introduction With Applications* (Spring, Berlin, 2003) 6th ed.
- [15] M. Terraneo, M. Peyrard and G. Casati, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 094302 (2002).
- [16] G. Casati, *CHAOS*, **15**, 015120 (2005).
- [17] J. Snyders and M. Zakai, *J. Appl. Math.*, **18**, 704-714 (1970).
- [18] S. Lepri, R. Livi and A. Politi, *Phys. Rep*, **377**, 1-80 (2003).
- [19] T. Verheggem, *Commun. Math. Phys.*, **68**, 67-82 (1979).
- [20] A. Dhar, *Phys. Rev. Letters*, **86**, 3554-3557.

[21] M. Torikai and T. Odagaki, *J. Physics: Condensed Matter*, **14**,
L503-L510 (2002).