

**Estudo analítico da condutividade térmica em  
modelos microscópicos hamiltonianos fora do  
equilíbrio**

Humberto Cesar Fernandes Lemos

Fevereiro de 2008

# **Estudo analítico da condutividade térmica em modelos microscópicos hamiltonianos fora do equilíbrio**

Humberto Cesar Fernandes Lemos

Orientador: Prof. Emmanuel Araújo Pereira

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

# Agradecimentos

Ao Prof. Emmanuel, que nesses seis anos de Pós-Graduação tão bem e dedicadamente me orientou, seja no trabalho que resultou nessa tese, seja em aspectos mais gerais da física, da carreira, e de outros assuntos.

Aos membros da banca.

Aos “irmãos” de orientação e colegas de trabalho, Antônio, Custela, Fernando e Rafael.

À Coordenação e à Secretaria da Pós-Graduação.

Aos professores e funcionários do DF.

Aos amigos do DF, pelos grandes momentos de descontração.

À turma de 97, por ser maioria.

À minha Larissa, pelo amor, pelo apoio incondicional e pela Cecília.

À minha pequena Cecília, que não aguentou esperar e chegou antes da minha defesa.

À minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão, por tudo.

Aos demais amigos, por não entenderem nada do que eu fiz nesses anos todos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A Deus.

# Sumário

<b>RESUMO</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Lei de Fourier . . . . .	5
1.1.1 Relaxação para o estado de equilíbrio . . . . .	5
1.1.2 Estado estacionário de não-equilíbrio . . . . .	6
<b>2 Modelos microscópicos</b>	<b>14</b>
2.1 Dinâmica conservativa . . . . .	15
2.1.1 Fluxo de calor . . . . .	20
2.1.2 Solução geral do caso harmônico . . . . .	25
2.2 Dinâmica não-conservativa . . . . .	30
2.3 Banhos a uma mesma temperatura . . . . .	32
2.3.1 Dinâmica conservativa - caso harmônico . . . . .	32
2.3.2 Dinâmica conservativa - caso geral . . . . .	34
2.4 Resultados da literatura . . . . .	38
2.4.1 Cadeia harmônica com banhos térmicos nas extremidades . . . . .	38
2.4.2 Cadeia harmônica com banhos auto-consistentes . . . . .	41
2.4.3 Alguns resultados em modelos anarmônicos . . . . .	45
<b>3 Efeitos da temperatura na relaxação</b>	<b>50</b>
3.1 Dinâmica dissipativa . . . . .	51

3.1.1	Reservatórios a diferentes temperaturas . . . . .	53
3.2	Dinâmica conservativa . . . . .	56
3.2.1	A relaxação da função de dois pontos . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Modelo de Frenkel-Kontorova</b>	<b>61</b>
4.1	O modelo e condução do calor . . . . .	62
4.2	O formalismo integral . . . . .	64
4.2.1	Problema completamente isolado . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Modelo harmônico clássico com diferentes massas</b>	<b>84</b>
5.1	O Modelo . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Modelo harmônico quântico</b>	<b>98</b>
6.1	Cadeia quântica . . . . .	99
6.1.1	Abordagem . . . . .	100
6.1.2	Modelo com massas constantes e reservatórios térmicos auto-consistentes . . . . .	104
6.2	Cadeia quântica de massas alternadas sob a ação de banhos térmicos auto-consistentes . . . . .	108
6.2.1	Efeitos da temperatura na condutividade térmica . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Conclusão</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo de <math>e^{-A_0 t}</math></b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Inversão de matrizes tridiagonais</b>	<b>132</b>
B.1	Caso geral . . . . .	132
B.2	Mesma massa . . . . .	134
B.3	Duas massas . . . . .	139
B.3.1	Se $n$ é ímpar . . . . .	141
B.3.2	Se $n$ é par . . . . .	144

# Lista de Figuras

2.1	Perfil de temperatura $T_j$ para o modelo puramente harmônico sob a ação de banhos térmicos nas extremidades. Figura retirada de [21]. . .	41
2.2	Condutividade térmica para o modelo FK, em função de $g$ e $\tilde{T}$ . Figura retirada de [57]. . . . .	47

# Resumo

Nessa tese estudamos modelos microscópicos clássicos hamiltonianos simples fora do equilíbrio térmico. O contato do sistema com reservatórios térmicos é feito, na maioria dos casos, através da atuação de ruídos estocásticos nas equações usuais da dinâmica, por exemplo, as equações de Hamilton para modelos de dinâmica conservativa. Partindo-se das equações diferenciais estocásticas e usando ferramentas conhecidas do cálculo de Itô, construímos um formalismo integral que nos permite calcular as funções de correlação dos modelos estudados.

Inicialmente, investigamos como a taxa de relaxação temporal da função de dois pontos depende do gradiente de temperatura, para modelos harmônicos com dinâmica dissipativa ou conservativa. Ambos possuem um comportamento similar: quando todos os ruídos possuem a mesma intensidade, simulando a relaxação para o estado de equilíbrio a uma temperatura  $T$ , a taxa de relaxação independe de  $T$ . No caso de relaxação para um estado estacionário de não-equilíbrio, vemos que a taxa passa a depender do gradiente de temperatura.

Posteriormente, estudamos a condução do calor no estado estacionário de não-equilíbrio de modelos de dinâmica conservativa, e conseqüentemente a validade ou não da lei de Fourier. Analisamos um modelo tipo Frenkel-Kontorova, com o objetivo de entender como um potencial anarmônico limitado e fraco pode alterar a condutividade térmica. Usando o formalismo integral desenvolvido e fazendo uma análise perturbativa, observamos que, quaisquer que sejam as temperaturas envolvidas, fra-

cas anarmonicidades não alteram a condução do calor no estado de não-equilíbrio, e portanto o modelo comporta-se como se fosse harmônico: para o caso de banhos auto-consistentes acoplados a todos os sítios da cadeia, a lei de Fourier é válida. Quando tomamos os acoplamentos dos banhos ligados aos sítios internos da cadeia pequenos, para inferir o caso de reservatórios ligados somente às extremidades do sistema, vemos que a condutividade térmica é anômala.

Depois abandonamos momentaneamente a dedução da lei de Fourier a partir de primeiros princípios, e procuramos maneiras analíticas de alterar a condutividade térmica do modelo harmônico com reservatórios auto-consistentes, um modelo efetivo que obedece à lei de Fourier. Alterando a massa das partículas e/ou a intensidade do potencial local harmônico, vemos surgir um novo tipo de comportamento: para o caso de massas alternadas, a condutividade térmica passa a depender também do quadrado da diferença entre as massas. Este novo comportamento pode alterar significativamente o valor da condutividade térmica do modelo.

Por fim, estudamos a cadeia quântica harmônica, objetivando entender a condução do calor no estado estacionário desse modelo, especialmente no regime de baixas temperaturas. A dinâmica desse modelo, ao contrário dos anteriormente estudados, não é estocástica: os banhos térmicos são modelados por sistemas hamiltonianos. Para o modelo com massas alternadas vemos que, no regime de baixas temperaturas, o caráter quântico é destacado: a condutividade térmica depende da temperatura e da média das massas, sendo independente da diferença das mesmas. Na região de altas temperaturas, o modelo parece comportar-se como seu equivalente clássico: a condutividade térmica não depende da temperatura e depende do quadrado da diferença entre as massas.

# Abstract

We study simple classical microscopic hamiltonian models out of thermal equilibrium. Thermal reservoirs are modelled mainly by stochastic noises acting on usual dynamical equations, e.g. for conservative models, we introduce noises in Hamilton's equations. Starting from the stochastic differential equations and using some well known tools from Itô's calculus, we develop an integral formalism that allows us to evaluate the correlation functions for the models.

First, we investigate the relaxation rate of the two-point correlation function and its dependence on the temperature gradient for harmonic models with dissipative or conservative dynamics. Both systems have a similar behavior: if all stochastic noises have the same intensity, mimicking relaxation to the equilibrium state at a temperature  $T$ , the relaxation rate does not depend on  $T$ . On the other hand, in the case of relaxation to a non-equilibrium stationary state, relaxation rate depends on the temperature gradient.

After this, we investigate heat conduction in stationary non-equilibrium states for conservative models, and consequently the validity of Fourier's law in these cases. We study a model similar to that of Frenkel-Kontorova, aiming to understand how a weak and limited anharmonic on-site potential changes the thermal conductivity. Using the integral formalism previously developed, a perturbative analysis up to first order in the anharmonicity coefficient shows us that, in any temperature regime, this model behaves as the harmonic one: if we have self-consistent thermal baths coupled

to all chain sites, Fourier's law holds. Otherwise, if we take small coupling between inner sites of the chain and their respective reservoirs, in order to infer the behavior of the system with heat baths at the boundaries only, Fourier's law does not hold.

Later on, we address another problem involving the heat flow in non-equilibrium stationary states: we momentarily abandon the derivation of Fourier's law and investigate properties of thermal conductivity of a model that has normal conductivity, the harmonic chain coupled to self-consistent thermal reservoirs. Changing the particle mass and/or on-site harmonic potential intensity, a new behavior arises: for alternating masses, thermal conductivity also depends on the square of masses difference. This new behavior can dramatically change the thermal conductivity.

Finally, we investigate a harmonic quantum chain, looking to understand heat flow in non-equilibrium stationary states in this model, specially at low temperatures. Contrasting with classical models previously studied, the dynamics for this quantum chain is not stochastic: thermal reservoirs are modelled by hamiltonian systems. If the chain particles have alternate masses, we can easily see the importance of quantum behavior at low temperatures: thermal conductivity depends on the temperature and on the average mass, but not on the mass difference. On the other hand, in the high-temperature regime, we believe that the system behaves as its classical equivalent, as the thermal conductivity does not depend on temperature, but does depend on the square masses difference.

# Capítulo 1

## Introdução

Sistemas fora do equilíbrio termodinâmico atraem grande atenção de pesquisadores desde muito tempo atrás e até os dias atuais, dado que descrevem fenômenos comuns, de extrema importância em nosso cotidiano e que seu entendimento a partir de primeiros princípios é bem precário, ao contrário da física estatística de equilíbrio, área já bem estruturada.

A mecânica estatística de equilíbrio nos diz a respeito de certos estados macroscópicos que estão aparentemente em repouso, chamados de estados de equilíbrio, embora certamente haja muita atividade no nível microscópico. Tais estados são caracterizados pelo equilíbrio macroscópico mecânico, térmico, químico, etc. Desenvolvida no final do século XIX, e com nomes como Boltzmann, Gibbs e Maxwell entre seus principais fundadores, a mecânica estatística de equilíbrio permitiu o entendimento de propriedades macroscópicas de diversos sistemas físicos, partindo-se das interações entre os seus constituintes microscópicos. A base da mecânica estatística de equilíbrio está na 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. O cálculo das médias temporais das grandezas desejadas é mapeado em outro problema: devemos calcular as médias nos “ensembles”. Por outro lado, a mecânica estatística não é capaz de nos dar informação alguma a respeito do processo de relaxação do sistema para o equilíbrio, ou seja, como o sistema

sai de seu estado inicial e atinge o estado estacionário de equilíbrio. Para ilustrar, vamos supor um sistema macroscópico quântico<sup>1</sup> cujo hamiltoniano possua um número finito de autovalores da energia, denotados por  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . O estado de equilíbrio à temperatura  $T = (k_B\beta)^{-1}$  é definido associando a cada autovalor  $E_j$  da energia uma probabilidade dada por  $p_j = \exp(-\beta E_j)Z^{-1}$ , onde o fator de normalização  $Z = \sum_{k=1}^N \exp(-\beta E_k)$  é conhecido como função partição. Para sistemas mais gerais, a soma é trocada por uma integral, e passamos a falar na distribuição de probabilidade dos estados do sistema, que é dada pela medida de Boltzmann-Gibbs,  $d\mu(x) = Z^{-1} \exp[-\beta\mathcal{H}(x)]dx$ , onde  $x$  é o conjunto de parâmetros microscópicos do hamiltoniano  $\mathcal{H}(x)$  do sistema. Conhecida a distribuição de Boltzmann-Gibbs, o estado de equilíbrio do sistema pode ser completamente determinado.

Existe hoje uma vasta literatura sobre mecânica estatística de equilíbrio [1], devido ao grande êxito obtido no entendimento de diversos sistemas. Até mesmo a transição de fase, fenômeno termodinâmico não trivial [2], pode ser explicada com base na física estatística de equilíbrio e com o emprego de algumas técnicas, como grupo de renormalização (RG), desenvolvido por Wilson [3] e outros, na década de 70.

Quando voltamos nossa atenção para os sistemas em não-equilíbrio, a situação muda drasticamente. Não existem princípios gerais que norteiem a nossa compreensão de tais fenômenos. Algumas tentativas têm sido feitas no intuito de estender resultados conhecidos de sistemas em equilíbrio para sistemas em não-equilíbrio [4]. A abordagem mais comum para o estudo de fenômenos macroscópicos de não-equilíbrio é feita postulando-se a proporcionalidade entre os fluxos e suas respectivas forças termodinâmicas [5]. O autor supõe a validade do equilíbrio térmico local (LTE), que a grosso modo nos diz que tal sistema macroscópico pode ser dividido em vários subsistemas macroscopicamente pequenos, porém cada um deles é microscopicamente grande, de maneira que tenha uma quantidade suficiente de partículas para que possa ser tratado como um subsistema em equilíbrio. O sistema em não-

---

<sup>1</sup>Historicamente, sabemos que a mecânica quântica surgiu após a mecânica estatística. O sucesso da última deve-se também ao fato de seu formalismo valer da mesma maneira para o entendimento de sistemas macroscópicos quânticos em equilíbrio.

equilíbrio é tratado então como uma aproximação de vários estados de equilíbrio. Surgem as conhecidas relações de Onsager, que falam sobre as simetrias nas leis de transporte. O trabalho [6] fala sobre a reciprocidade dos coeficientes de transporte.

Ao contrário da mecânica estatística de equilíbrio, onde o estado é completamente caracterizado pela distribuição de Boltzmann-Gibbs, não é conhecida até o momento uma teoria que nos permita caracterizar o estado estacionário de não-equilíbrio – supondo a existência e a unicidade do mesmo, uma outra questão não respondida – de um sistema fora do equilíbrio termodinâmico. Segundo nos diz Ruelle [7], em um divertido artigo onde ele simula uma conversa com um extraterrestre sobre física de não-equilíbrio, existem diversas idéias presentes na literatura para uma teoria dos estados estacionários de não-equilíbrio. Um importante resultado obtido mais recentemente é o teorema de Gallavotti-Cohen [8], que nos fala sobre as flutuações na taxa de produção de entropia em estados estacionários de não-equilíbrio. Ressaltamos no entanto a ausência de princípios gerais válidos para sistemas fora do equilíbrio.

Este panorama atual nos leva à necessidade de um melhor entendimento de modelos microscópicos simples que façam a mímica de sistemas em não-equilíbrio [4], começando por modelos em redes de baixa dimensionalidade, normalmente em  $d = 1$ . Como exemplo, em [9] os autores estudam um gás de partículas em uma cadeia, ou seja, na rede unidimensional. Cada extremidade da cadeia está acoplada a um reservatório de partículas, sendo que estes estão a diferentes potenciais químicos entre si. Trata-se portanto de um sistema fora do equilíbrio químico. Partindo da dinâmica microscópica os autores obtêm uma expressão para a energia livre, conseguindo assim uma extensão deste funcional que é característico da mecânica estatística de equilíbrio. Todavia, o resultado obtido é específico do modelo tratado.

Dentro da caracterização de estados estacionários de não-equilíbrio, destacamos um sub-problema que seria o estudo das chamadas leis de transporte. Recentemente, o estudo da condução de calor e conseqüentemente, da lei de Fourier, tem chamado muita atenção da comunidade científica. Proposta em 1822 por Jean Baptiste Joseph Fourier, essa lei nos diz que o fluxo de calor  $\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t)$  na posição

$\mathbf{x}$  de um sistema físico fora do equilíbrio térmico é proporcional ao gradiente de temperatura

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

sendo a constante de proporcionalidade  $\kappa(T, \mathbf{x})$  conhecida como condutividade térmica. De maneira mais geral, a condutividade térmica de um material pode ser dada por um tensor, e assim depender da direção de propagação do calor. O sinal negativo em (1.1) nos mostra o conhecido fato que o calor flui no sentido contrário ao gradiente de temperatura, ou seja, da região de alta temperatura para a de baixa. Válida para diversos sistemas físicos conhecidos, a lei de Fourier é fenomenológica, i.e. ainda não existe uma dedução de (1.1) partindo-se de primeiros princípios. Uma revisão sobre o nosso estado atual de conhecimento – ou como dizem os autores, nosso estado atual de ignorância – a respeito do assunto pode ser encontrada em [10], onde os autores falam sobre as dificuldades matemáticas da dedução da lei de Fourier. Conforme veremos na seção 2.1.1, para o cálculo do fluxo de calor em sistemas microscópicos simples não é necessária a caracterização completa do estado estacionário, basta que conheçamos algumas das funções de correlação. Na abordagem que utilizamos para estudar o assunto, se o sistema tiver uma interação harmônica entre suas partículas microscópicas, basta sabermos calcular as funções de dois pontos. Evidentemente, a caracterização do estado estacionário implicaria na obtenção de todas as funções de correlação, e assim no conhecimento do fluxo de calor e de qualquer outra grandeza de interesse.

Apenas a título de informação, outras leis de transporte em sistemas fora do equilíbrio podem ser estudadas. A lei de Fick nos fala sobre o transporte de massa devido ao desequilíbrio no potencial químico, e está relacionada com o modelo microscópico simples estudado em [9]. Existem ainda os efeitos cruzados: como exemplo citamos o efeito Soret, que é a difusão de matéria devido à existência de um gradiente de temperatura.

## 1.1 Lei de Fourier

Voltando à lei de Fourier, podemos falar sobre a mesma em dois aspectos aparentemente distintos, sendo que nos dois casos a lei é observada experimentalmente com grande precisão para diversos fluidos e cristais. Os dois casos que serão apresentados podem ser considerados similares de um ponto de vista físico, porém nosso estudo concentrou-se apenas no caso envolvendo o estado estacionário de não-equilíbrio, descrito na seção 1.1.2.

### 1.1.1 Relaxação para o estado de equilíbrio

Seja um sistema macroscópico totalmente isolado termicamente, tal que no tempo inicial  $t = 0$  ele está preparado com uma distribuição inicial de temperatura  $T(\mathbf{x}, t = 0) = T_0(\mathbf{x})$  não uniforme. Devido à diferença de temperatura existente no instante inicial, é sabido que para  $t > 0$  observaremos um fluxo de calor, ou seja, de energia dentro do sistema. A fim de simplificar o problema, vamos supor que não haverá transporte de matéria causado por efeitos cruzados. Após um tempo suficientemente longo, ou seja, 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 da barra,  $T(\mathbf{x}) = \bar{T}$ . Utilizando a conservação de energia no sistema e assumindo a validade da lei de Fourier (1.1), obtemos

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

A equação acima, chamada de equação do calor, é extremamente conhecida. Seu estudo levou ao desenvolvimento das séries de Fourier, e sua solução é estudada na disciplina de equações diferenciais parciais durante um curso de graduação em física. Sua dedução pode ser vista em [11]. Entretanto, como acabamos de mostrar, para deduzir essa equação, foi necessário assumir a validade da lei de Fourier.

Um exemplo deste caso: sejam duas barras metálicas, ambas aquecidas à temperaturas constantes  $T_1 < T_2$ . Elas são colocadas em contato por uma extremidade, e o restante do sistema é isolado termicamente. Eis o nosso perfil não uniforme de

temperatura:  $T_0(x) = T_1$  do lado esquerdo da barra, e  $T_0(x) = T_2$  do lado direito. No estado de equilíbrio teremos  $T_1 < \bar{T} < T_2$ . Contudo, a equação do calor (1.2) nos permite calcular o perfil de temperatura  $T(x, t)$  para qualquer instante de tempo  $t > 0$ , e não somente no regime estacionário.

O estudo da validade da lei de Fourier durante a relaxação para o equilíbrio em um modelo microscópico simples começou a atrair a atenção de pesquisadores da área, como podemos ver no recente trabalho de Bricmont e Kupiainen [12]. É de nosso interesse, futuramente, estudar essa questão, tendo em vista que já estudamos outras propriedades da relaxação, tanto para o equilíbrio quanto para o não-equilíbrio, de modelos microscópicos de dinâmica dissipativa e conservativa [13, 14] – maiores detalhes serão dados no capítulo 3.

### 1.1.2 Estado estacionário de não-equilíbrio

Suponha agora um sistema que ocupe um certo volume  $\Lambda$  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, de maneira que  $T(\mathbf{x}) = T_\alpha$ , para todo  $\mathbf{x} \in (\partial\Lambda)_\alpha$ . Para que o sistema não evolua para um estado de equilíbrio, é necessário que existam pelo menos dois índices  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , tais que  $T_{\alpha_1} \neq T_{\alpha_2}$ . Mais uma vez, para simplificar o problema, vamos supor 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 pela equação (1.2), dada a distribuição inicial  $T_0(\mathbf{x})$ . 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. 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 de mecânica estatística fora do equilíbrio. Um importante resultado para cadeias anarmônicas pode ser visto no trabalho de Eckmann, Pillet e Rey-Bellet [15]. Considerando que o estado estacionário tenha sido

atingido, sabemos que o fluxo de calor é estacionário, isto é

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_Q(\mathbf{x}) = 0. \quad (1.3)$$

Assumindo mais uma vez a validade de (1.1), o perfil de temperatura no estado estacionário é dado pela solução de equação diferencial parcial com condições de contorno dadas

$$\begin{cases} \nabla \cdot [\kappa(T(\mathbf{x}))\nabla T(\mathbf{x})] = 0, & \text{se } \mathbf{x} \in \Lambda, \\ T(\mathbf{x}) = T_\alpha, & \text{se } \mathbf{x} \in (\partial\Lambda)_\alpha. \end{cases} \quad (1.4)$$

Caso o material seja homogêneo, ou seja, se a condutividade térmica for uma constante, a equação diferencial acima passa simplesmente a ser uma equação de Laplace. O exemplo mais conhecido deste caso é novamente dado pela 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,  $T(0) = T_L < T_R = T(L)$ . Vamos considerar por ora o caso em que a condutividade térmica  $\kappa(T)$  seja previamente conhecida para a barra em questão, e que as temperaturas ligadas às extremidades da barra são tais que  $\kappa$  pode ser considerada uma constante independente da temperatura. Nesse caso específico, a equação (1.4) passa a ser uma equação de Laplace unidimensional, cuja solução é o perfil linear de temperatura

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

Duas considerações devem ser feitas em relação ao resultado obtido acima. Primeiramente, o problema que consideramos consiste em obter uma expressão para a condutividade térmica de um modelo microscópico dado, logo  $\kappa$  não é conhecida à princípio. O outro fato é que modelos microscópicos podem levar a uma condutividade térmica que varie com a temperatura  $T$ , que irá variar com a posição  $x$ . Existem resultados na literatura de modelos que obedecem à lei de Fourier e exemplificam os dois casos: o modelo harmônico estudado em [16] tem uma condutividade térmica que não depende da temperatura, levando o sistema a um perfil linear de temperatura no estado estacionário de não-equilíbrio. Por outro lado, o modelo anarmônico apresentado em [17] possui uma condutividade térmica que depende da

temperatura, mais especificamente  $\kappa \propto T^{-2}$ . Neste caso, o perfil não é linear com  $T$ , mas sim com  $T^{-1}$ .

Enfatizamos que a dedução da equação (1.4) depende da validade da lei de Fourier, e embora esta seja observada experimentalmente em diversos sistemas macroscópicos, não sabemos deduzi-la partindo-se de primeiros princípios. Surge a necessidade do estudo de modelos microscópicos simples que imitem sistemas físicos reais, a fim de estudar a condução do calor no estado estacionário de não-equilíbrio [4]. Uma boa revisão sobre modelos clássicos para o estudo da condução térmica pode ser encontrada em [18].

Na década de 1950 [19, 20], surgiu uma abordagem para o estudo de redes unidimensionais de  $N$  partículas, cujas extremidades estão 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 particular com interações somente entre primeiros vizinhos. Em 1967, Rieder, Lebowitz e Lieb obtiveram a solução da cadeia harmônica com banhos térmicos a diferentes temperaturas acoplados às extremidades da cadeia [21], 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. Ainda para a cadeia harmônica, o trabalho [23] mostra que a lei de Fourier também não vale se as massas das partículas da cadeia assumem valores aleatórios com uma certa distribuição dada. Porém, neste caso, a condutividade térmica comporta-se

de maneira ligeiramente diferente, divergindo com  $N^{1/2}$ .

Quase 40 anos depois, Lebowitz, Bonetto e Lukkarinen estudaram a mesma cadeia unidimensional com interação entre primeiros vizinhos, porém desta vez com todos os sítios acoplados a banhos térmicos de maneira auto-consistente [16]. Explicando rapidamente, as temperaturas dos banhos térmicos que estão acoplados às extremidades da cadeia são determinadas previamente e mantidas fixas, enquanto a temperatura de cada banho do interior da cadeia é escolhida de maneira que no estado estacionário não haja fluxo de energia entre o banho e seu respectivo sítio. Assim sendo, no estado estacionário o calor entrará na cadeia por uma de suas extremidades – aquela que estiver conectada ao banho de maior temperatura – percorrerá toda a cadeia e sairá pela outra extremidade. Esse modelo foi proposto há algum tempo atrás e estudado através de simulações numéricas [24], sendo que os banhos do interior da cadeia foram propostos para simular o papel de um potencial anarmônico na condução térmica. A solução rigorosa deste modelo foi apresentada em [16], onde os autores encontraram que a lei de Fourier é válida, ou seja, o fluxo de calor no estado estacionário é proporcional ao gradiente da temperatura. Ainda para este modelo, foi possível mostrar a existência e unicidade do estado estacionário e do perfil de temperatura auto-consistente, que vem a ser justamente o perfil linear de temperatura, a validade do equilíbrio térmico local e a independência da condutividade térmica com a temperatura, i.e.  $\kappa(T) = \kappa$ .

O resultado de [21] confirma a necessidade de termos anarmônicos no hamiltoniano destes sistemas para a obtenção de um modelo com condutividade térmica normal. Debye apresentou a primeira tentativa de obtenção da lei de Fourier em cristais isolantes elétricos. Segundo Debye, o calor é conduzido pelas vibrações da rede, chamadas fônons. Em uma extensão da idéia de Debye, Peierls formulou uma equação de Boltzmann [25] que mostra que efeitos não lineares são necessários para a obtenção de uma condutividade térmica normal. Os fônons não são espalhados em um sistema puramente harmônico, e sua condução balística leva a uma condutividade térmica infinita.

Seguindo a abordagem de resolver modelos microscópicos simples, o próximo

passo seria evidentemente a solução exata de sistemas anarmônicos. Mas, nas palavras de Bernardin e Olla [26]: “Por outro lado um tratamento rigoroso de um sistema não-linear, e até mesmo a prova da existência do coeficiente de condutividade, está fora do alcance das técnicas matemáticas atuais”. Alguns resultados analíticos foram publicados nos últimos anos. Em [17], Bricmont e Kupiainen obtém a validade da lei de Fourier e uma expressão para a condutividade térmica de um sistema anarmônico, porém utilizando uma “aproximação não controlada”, nas palavras dos mesmos.

Um outro caminho para estudar a condução do calor em tais modelos seria através de simulações numéricas, como feito em 1955 por Fermi, Pasta e Ulam [27], estudando através de técnicas computacionais o modelo que hoje leva seus nomes, o modelo Fermi-Pasta-Ulam (FPU). O avanço computacional recente motivou a simulação numérica do comportamento da condução do calor em diversos modelos microscópicos, porém os resultados não são conclusivos, e em algumas vezes são inclusive contraditórios. Listaremos alguns trabalhos da literatura na seção 2.4. Gendelman e Savin, dois autores com alguns resultados numéricos importantes no assunto, acreditam que a dificuldade computacional do problema não é devida a computadores fracos ou técnicas ineficientes de simulação [28], e que uma maneira de contornar esta dificuldade seria construir um modelo que seja, pelo menos em parte, analiticamente tratável.

Resumidamente, nessa tese estamos interessados no entendimento de questões de física estatística de não-equilíbrio a partir de primeiros princípios: especificamente, concentramo-nos no estudo de propriedades da condutividade térmica em sistemas em não-equilíbrio térmico, partindo de modelos hamiltonianos microscópicos simples. Basicamente, estudamos cadeias hamiltonianas, i.e. sistemas unidimensionais cujas interações entre as partículas da cadeia e destas com o exterior são dadas por um hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . A dinâmica clássica é dada pelas equações de Hamilton, acrescidas de termos que fazem o papel do contato do sistema macroscópico com banhos térmicos, sendo estes últimos modelados, na maioria dos casos, por ruídos brancos gaussianos. Para obtermos propriedades do sistema assim modelado, de-

vemos então estudar as soluções das equações diferenciais estocásticas que regem a sua dinâmica. Para isso, podemos fazer uso de ferramentas conhecidas do cálculo estocástico [29, 30]. Embora não seja a única maneira de modelarmos reservatórios térmicos, o uso de ruídos estocásticos é padrão na literatura [10], e vemos duas justificativas em seu uso: primeiramente, ruídos são variáveis aleatórias sobre as quais não temos muito controle, apenas sabemos a respeito das médias de suas realizações. Intuitivamente, isto é o que esperamos de um banho térmico; sabemos que ele “agita” o sistema, mas sem conhecer precisamente seu efeito. O outro motivo é que, ao colocarmos o sistema em contatos com ruídos que possuem a mesma intensidade, simulando o contato com banhos térmicos à mesma temperatura, a solução da equação diferencial nos leva à distribuição de Boltzmann-Gibbs,  $e^{-\beta\mathcal{H}}$ , como esperado. Este é um importante indício de que o ruído pode nos dar uma boa modelagem de um reservatório térmico. Mostraremos na seção 2.3 este resultado explicitamente. O procedimento acima citado foi usado nos trabalhos [31, 32] e também em [14]. Em [33], também estudamos um modelo microscópico simples, mas trata-se de um sistema quântico e com banhos térmicos hamiltonianos: daremos mais detalhes desta outra abordagem do problema no capítulo 6.

Ainda que a questão da dedução da lei de Fourier a partir de primeiros princípios está, aparentemente, longe de ser resolvida, o estudo de modelos simples simulando a condução do calor permitiu uma maior compreensão de algumas propriedades da condutividade térmica. Com esse progresso, houve a proposição teórica de um dispositivo capaz de controlar o fluxo de calor, chamado de diodo ou retificador térmico [34]. Diversos estudos numéricos foram apresentados indicando a existência de vários modelos que possuem condução térmica assimétrica, e.g. [35]. Uma crítica a validade e a viabilidade de tais modelos foi publicada em [36]. Basicamente, a maioria dos trabalhos consiste na junção de duas cadeias em regimes diferentes de condução térmica, geralmente uma que obedeça à lei de Fourier e outra que possua condutividade anômala. Porém, um trabalho numérico recente [37] obteve condução assimétrica do calor em um modelo composto por uma única cadeia. Mais ainda, começam a surgir trabalhos experimentais que investigam

esse efeito em sistemas físicos reais, como por exemplo em nanotubos de carbono [38]. Seguindo a analogia natural com os conhecidos dispositivos elétricos, já foram propostos numericamente o transistor térmico [39] e as portas lógicas térmicas [40]. Salientamos que todas as proposições acima são numéricas, e por isso um método analítico que permita obter propriedades da condutividade térmica é desejável para que possamos investigar mais a fundo esses dispositivos térmicos.

O restante da tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos o modelo que utilizamos na maior parte de nossos trabalhos, o modelo hamiltoniano com dinâmica conservativa dada por equações diferenciais estocásticas provenientes das conhecidas equações de Hamilton. Partindo delas, mostramos como o fluxo de calor no estado estacionário é calculado através das funções de correlação, em particular pela função de dois pontos caso o potencial de interação entre as partículas da cadeia seja harmônico. Obtemos também a solução geral do modelo puramente harmônico. Para o caso em que os ruídos simulem banhos térmicos que estejam todos a uma mesma temperatura, mostramos que essa abordagem é consistente, pois no estado estacionário obtemos a distribuição de Boltzmann-Gibbs para o equilíbrio. Apresentamos ainda nesse capítulo alguns resultados importantes da literatura, e de maneira breve, sistemas de dinâmica dissipativa.

No capítulo 3, apresentamos um primeiro estudo que efetuamos no entendimento de modelos simples fora do equilíbrio, que é a dependência com a temperatura, ou melhor dizendo, com o gradiente de temperatura, da taxa de relaxação temporal da função de dois pontos para sistemas de dinâmica dissipativa ou conservativa.

No capítulo 4, abordamos a condutividade térmica no estado estacionário de não-equilíbrio em modelos anarmônicos de dinâmica conservativa. Particularmente, procuramos entender como um potencial anarmônico local fraco e limitado pode alterar a condução do calor em tais modelos. Especificamente, consideramos o modelo de Frenkel-Kontorova. Em nosso tratamento perturbativo vemos que anarmonicidades fracas não alteram a condutividade térmica, e o modelo acaba comportando-se como o puramente harmônico. No capítulo 5, partimos para outro aspecto da condução do calor em estados estacionários de não-equilíbrio: deixamos de lado a

dedução da lei de Fourier por primeiros princípios e focamos em propriedades da condutividade térmica. Detalhadamente, tomamos como ponto de partida o modelo harmônico com reservatórios auto-consistentes [16], que obedece à lei de Fourier. Alteramos parâmetros do modelo, como por exemplo a massa das partículas e/ou a intensidade do potencial local harmônico, a fim de ver seus efeitos na condutividade.

No capítulo 6, estudamos a condução do calor no estado estacionário de não-equilíbrio de uma cadeia quântica puramente harmônica, a fim de entender como efeitos totalmente devidos ao caráter quântico do modelo podem influenciar nas propriedades do transporte, especialmente na região de baixas temperaturas. Por fim, no capítulo 7, apresentamos nossas conclusões e temas futuros de pesquisa na área.

# Capítulo 2

## Modelos microscópicos

No presente capítulo, falaremos mais precisamente sobre os modelos microscópicos utilizados por nós no estudo de sistemas macroscópicos fora do equilíbrio. No momento daremos especial atenção a modelos hamiltonianos clássicos de dinâmica conservativa em uma cadeia unidimensional, uma vez que a dinâmica clássica é comumente mais simples do que a quântica, e apresenta alguns resultados de propriedades da condutividade térmica e sua dependência em relação à anarmonicidade e à temperatura dos banhos. No capítulo 6, apresentaremos o estudo de um modelo quântico, cujos resultados devem ser considerados e bem entendidos quando estudamos a condução do calor em baixas temperaturas [33], isto é, o sistema está submetido a um gradiente de temperatura, porém as temperaturas dos banhos são todas pequenas. A princípio, modelos microscópicos em uma cadeia poderiam ser considerados de pouco interesse físico, pois pretende-se entender por primeiros princípios a condução do calor em materiais reais, que normalmente são tridimensionais. Porém, o desconhecimento de propriedades gerais de sistemas em não-equilíbrio [4, 7] e a dificuldade em obter soluções (mesmo numéricas em modelos simples) justificam o recorrente estudo de propriedades da condução térmica na cadeia. Na realidade, ultimamente já existem medidas experimentais da condução do calor em materiais que são essencialmente unidimensionais ou bidimensionais [41].

Modelando a influência dos banhos térmicos no sistema estudado pela atuação de ruídos estocásticos, mostraremos, partindo-se das equações diferenciais estocásticas

que regem a dinâmica do modelo, como o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio é calculado através das funções de correlação. Provaremos também que, se todos os ruídos atuantes no modelo estiverem à mesma intensidade, numa situação que simula o contato do sistema com banhos térmicos a temperaturas iguais, a distribuição de probabilidades do sistema em seu estado estacionário é a esperada para tal situação, que é a distribuição de Boltzmann-Gibbs.

Apresentaremos brevemente modelos de dinâmica não-conservativa, uma vez que um representante desta classe, o modelo de Ginzburg-Landau estocástico, foi estudado pelo grupo [13] e é de grande importância na literatura. Trata-se de um modelo puramente relaxacional, onde o objeto de estudo é a taxa de relaxação temporal das funções de correlação de dois pontos e sua dependência com o gradiente de temperatura, modelado pelo contato do sistema com diferentes ruídos estocásticos. Este é um dos primeiros trabalhos do grupo em mecânica estatística de não-equilíbrio, e é onde aparecem os traços iniciais da técnica que utilizamos para a construção de um formalismo integral que permite estudarmos as funções de correlação do sistema, cujo desenvolvimento é concluído em outro trabalho do grupo [42]. O estudo da dependência da taxa de relaxação da função de dois pontos com as diferentes temperaturas dos banhos térmicos foi estendido para o sistema de dinâmica conservativa [14].

Existem ainda, na literatura, estudos da condução de calor em modelos microscópicos não hamiltonianos, e.g. em [43] os autores estudam um modelo de bilhar triangular em um canal. Contudo, nosso interesse atual concentra-se em modelos hamiltonianos.

## 2.1 Dinâmica conservativa

Começaremos definindo o hamiltoniano do sistema de maneira um pouco mais geral do que é realmente utilizado em nossos trabalhos, onde tratamos de modelos em uma cadeia [31, 32]. Seja uma rede finita  $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$  de tamanho  $|\Lambda| = \mathcal{N}$ , de maneira que cada sítio da rede, indexado por  $j \in \{1, 2, \dots, \mathcal{N}\}$ , represente a posição

de equilíbrio de uma partícula de massa  $m_j$ . O deslocamento da  $j$ -ésima partícula da rede em relação a sua posição de equilíbrio será dado por  $q_j \in \mathbb{R}^d$ , e  $p_j \in \mathbb{R}^d$  é o momento da mesma. O hamiltoniano é dado por

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

O potencial  $U(q)$  é um campo externo à rede, e é comumente chamado de potencial local ou “on-site”, enquanto  $V(q)$  nos dá a interação entre as partículas da rede. Note que estudaremos o caso particular em que o potencial de interação  $V(q)$  depende somente da distância relativa entre as partículas. A princípio, o alcance do potencial  $V(q)$ , dado em (2.1) pela soma sobre os índices  $j$  e  $l$ , é geral, mas comumente estuda-se o caso particular em que a interação ocorra somente entre primeiros vizinhos na rede. Obviamente, como é conhecido da mecânica estatística de equilíbrio, os potenciais  $U(q)$  e  $V(q)$  não podem ser totalmente arbitrários, algumas condições devem ser exigidas sobre os mesmos. Por exemplo, a condição de estabilidade do potencial implica que eles devem ser limitados inferiormente. Uma maneira usual de termos potenciais limitados inferiormente é escolhermos  $U(q)$  e  $V(q)$  pares.

Estamos interessados na cadeia de  $N$  osciladores<sup>1</sup> harmônicos ou anarmônicos. Um caso que despertou certa atenção foi o estudo de modelos onde o potencial local não está presente,  $U(q) = 0$ . Se tivermos ainda interação somente entre vizinhos próximos na cadeia, reescrevemos o hamiltoniano

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{j=0}^N V(q_{j+1} - q_j). \quad (2.2)$$

Da maneira que escrevemos o hamiltoniano (2.2), é preciso definir as condições de contorno para  $q_0$  e  $q_{N+1}$ . Escolhas típicas são condições de contorno periódicas, fixas (e.g. a condição de Dirichlet  $q_0 = 0 = q_{N+1}$ ) ou livres. Da ausência do potencial externo  $U(q)$ , concluímos que só existem forças internas atuando na cadeia. Portanto, o momento total do sistema é conservado, sendo uma constante de movimento.

---

<sup>1</sup>Trata-se de uma nomenclatura usual para referir-nos aos sítios ou partículas do modelo.

Acredita-se que modelos unidimensionais que conservem o momento tendem a ter uma condutividade térmica divergente, fato corroborado por alguns estudos numéricos existentes [44, 45]. Mas também existem na literatura simulações de um modelo que conserva o momento e parece obedecer à lei de Fourier, que é o modelo do rotor [46, 47], definido por um potencial de interação anarmônico limitado,  $V(q) = \lambda(1 - \cos q)$ . Temos um exemplo de uma contradição aparente em resultados numéricos. Em um estudo analítico feito pelo grupo [48], este mesmo modelo parece ter uma transição de fase: estudando perturbativamente quando a interação anarmônica entre os primeiros vizinhos da cadeia é fraca, o modelo não obedece à lei de Fourier quando submetido a um gradiente entre baixas temperaturas; no entanto, para um gradiente entre altas temperaturas, o modelo parece ter condutividade térmica normal.

Sistemas de baixa dimensionalidade da rede ( $d = 1$  ou  $d = 2$ ) não são bem descritos por hamiltonianos como (2.2); esta é uma idealização do sistema, uma vez que na prática eles geralmente estão imersos em um substrato tridimensional. Neste caso, o potencial  $U(q)$ , apresentado em (2.1) pode ser interpretado como uma forma simples de modelarmos a interação entre a cadeia que estamos estudando e o substrato. Este potencial é conhecido também como “pinning”, pois tende a manter a partícula em sua posição de equilíbrio na cadeia. Mesmo sendo parte de um sistema maior em três dimensões, simplificaremos ainda mais o modelo assumindo que os deslocamentos dos osciladores dão-se somente na direção da cadeia, ou seja,  $q_j \in \mathbb{R}$ . Tal simplificação é assumida mesmo em estudos onde a rede não tem necessariamente dimensão  $d = 1$ , como feito em [17]. Assumindo novamente interação entre primeiros vizinhos

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) \right] + \sum_{j=0}^N V(q_{j+1} - q_j). \quad (2.3)$$

Note que a presença do potencial  $U(q)$  quebra a invariância por translação  $q_j \rightarrow q_j + c$ ,  $c$  constante. Em consequência, o momento total não é mais conservado.

Citamos abaixo alguns exemplos de modelos comumente estudados na literatura

- Modelo puramente harmônico:  $U(q) = \omega_0^2 q^2 / 2$ ,  $V(q) = \omega^2 q^2 / 2$ .
- Modelo  $\phi^4$ :  $U(q) = \lambda q^4 / 4$ .
- Modelo Frenkel-Kontorova:  $U(q) = \lambda(1 - \cos q)$ ,  $V(q) = \omega^2 q^2 / 2$ .
- Rotor:  $U(q) = 0$ ,  $V(q) = \lambda(1 - \cos q)$ .
- Modelo Fermi-Pasta-Ulam:  $U(q) = 0$ ,  $V(q) = a_2(q^2/2) + a_3(q^3/3) + a_4(q^4/4)$ .

As grandezas  $\omega_0, \omega, \lambda, a_2, a_3$  e  $a_4$  acima são constantes.

Para continuação de nosso estudo, é necessário que seja dada a dinâmica do modelo. Enfatizamos que no momento estamos unicamente voltados para o estudo de modelos com dinâmica clássica. Inicialmente, partiremos das equações de Hamilton. Para a cadeia de  $N$  osciladores indexados por  $j = 1, \dots, N$ , temos as  $2N$  equações da dinâmica dadas por

$$\begin{aligned} \dot{q}_j(t) &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}, \\ \dot{p}_j(t) &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

A princípio o hamiltoniano poderia ser uma função  $\mathcal{H}(q, p, t)$ . Caso o hamiltoniano seja independente do tempo, como é o caso de (2.3), vemos que a energia total do sistema é uma constante de movimento

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \left( -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right) \right] = 0. \quad (2.5)$$

A simples conta acima, além de nos relemebrar porque a dinâmica (2.4) é chamada de conservativa, também nos ajudará a entender como ruídos estocásticos influem no modelo, alterando o cálculo da variação da energia com o tempo.

Para estudarmos modelos microscópicos que simulem sistemas fora do equilíbrio, é preciso que exista uma boa maneira de modelarmos os banhos térmicos e o contato destes com o sistema. O modo mais direto de fazermos isso seria acoplar à cadeia, descrita por (2.3) e (2.4), dois outros sistemas hamiltonianos, cada um

deles com um número arbitrariamente grande de partículas, de modo que cada um deles possa ser tratado como sendo um sistema infinito. Partindo do formalismo bem conhecido da mecânica estatística de equilíbrio, a cada um destes novos sistemas é associada uma distribuição de Boltzmann-Gibbs, à temperaturas  $T_L \neq T_R$ , onde  $L$  é o banho que está acoplado ao lado esquerdo da cadeia, e  $R$  o que está ligado ao lado direito. Esta abordagem é seguida, por exemplo, em [49], onde a condutividade térmica em uma cadeia harmônica quântica acoplada a reservatórios auto-consistentes é estudada. Seguimos este procedimento em nosso estudo de uma cadeia quântica [33].

Banhos térmicos podem também ser modelados por uma modificação nas equações da dinâmica (2.4), introduzindo ruídos estocásticos que farão a mímica dos reservatórios que atuam no modelo. Para o hamiltoniano dado por (2.3), temos

$$\begin{aligned} dq_j(t) &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} dt = \frac{p_j}{m_j} dt, \\ dp_j(t) &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} dt - \zeta_j p_j dt + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} dB_j(t). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Ao invés de escrevermos as equações diferenciais de  $\dot{q}_j(t)$  e  $\dot{p}_j(t)$ , como feito em (2.4), escrevemos as expressões para os diferenciais  $dq_j$  e  $dp_j$ , que é a forma mais encontrada em textos sobre processos estocásticos [29, 30]. Cabe dizer que as duas formas são equivalentes. Os  $B_j(t)$  são processos de Wiener independentes. A grosso modo temos que o ruído estocástico, que será denotado por  $\eta_j(t)$ , seria a derivada do processo browniano  $B_j(t)$ , ou seja,  $\eta_j(t) = dB_j(t)/dt$ . Cada ruído  $\eta_j(t)$  tem média nula e covariância unitária, isto é,

$$\begin{aligned} \langle \eta_j(t) \rangle &= 0, \\ \langle \eta_j(t) \eta_{j'}(t') \rangle &= \delta_{j,j'} \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (2.7)$$

sendo  $\langle \cdot \rangle$  a média sobre as realizações do ruído. Em outras palavras, tratam-se de ruídos brancos gaussianos: basta conhecermos as funções de um e dois pontos para que sejam determinados os momentos de qualquer ordem. Apesar de todos ruídos terem covariância unitária, as diferentes intensidades são dadas pelas constantes

$T_j > 0$ , que é a temperatura ou energia<sup>2</sup> do reservatório térmico em equilíbrio representado por  $\eta_j$ . As demais constantes que estão multiplicando  $dB_j$  em (2.6) fazem o correto ajuste para o caso em que temos todos os banhos a uma mesma temperatura, como veremos na seção 2.3. O termo dissipativo  $(-\zeta_j p_j)$  presta um importante papel: assim como o ruído simula o banho térmico dando energia ao sistema, este termo pode ser entendido como o sistema devolvendo energia aos reservatórios. Isto será claramente visível na equação (2.15). Podemos pensar da seguinte maneira: a dinâmica (2.6) vem da dinâmica conservativa (2.4), que conserva a energia total do sistema quando o hamiltoniano é independente do tempo. O termo do ruído estocástico,  $(2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} dB_j$ , injeta energia no sistema, o que em tempos muito longos levaria a uma quantidade muito grande de energia na cadeia. Assim, o termo dissipativo retira o excesso de energia e estabiliza o sistema. As constantes  $\zeta_j$  acoplam cada sítio da cadeia a seu respectivo banho térmico, e por isso mesmo são chamadas de constantes de acoplamento. Para reavermos o caso que realmente interessa, que é quando a cadeia liga-se a banhos somente pelas suas extremidades, simplesmente tomamos  $\zeta_j = 0$  se  $2 \leq j \leq N - 1$ . Por ora, deixamos as constantes de acoplamento com valor arbitrário.

Soluções rigorosas das equações (2.6) são conhecidas para sistemas harmônicos [21, 16]. Podemos ver agora claramente uma dificuldade técnica presente no estudo de modelos microscópicos simples de sistemas em não-equilíbrio. Quando estudamos sistemas com interações anarmônicas em (2.3), a dinâmica do modelo (2.6) passa a ser regida por equações diferenciais estocásticas não-lineares. Além da dificuldade na obtenção de soluções para tais problemas, não são conhecidos resultados sobre a existência e unicidade das mesmas, ao contrário do caso puramente harmônico, como veremos na seção 2.1.2.

### 2.1.1 Fluxo de calor

Nesta seção iremos obter, de maneira geral, uma expressão para o cálculo do fluxo de calor no  $j$ -ésimo sítio da cadeia. Para tanto, partindo do hamiltoniano mais

---

<sup>2</sup>Estamos considerando, daqui em diante, a constante de Boltzmann como  $k_B = 1$ .

geral dado por (2.1), definiremos a energia de cada sítio da cadeia

$$H_j(q, p) = \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q_j) + \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V(q_j - q_k) + V(q_k - q_j)], \quad (2.8)$$

de maneira que  $\sum_{j=1}^N H_j(q, p) = \mathcal{H}(q, p)$ . O fator de  $1/4$  presente acima divide de maneira simétrica a energia de interação entre dois sítios da cadeia.

Iremos identificar o fluxo de calor no  $j$ -ésimo sítio da cadeia com a variação da energia no mesmo. Para calcular a variação da energia  $H_j$  com o tempo  $t$ , procederemos de maneira análoga ao já apresentado em (2.5). Todavia, uma importante diferença aparece: como agora consideramos uma dinâmica com o efeito de ruídos estocásticos (2.6), o cálculo do diferencial  $dH_j$  sofre uma modificação de acordo com o cálculo de Itô<sup>3</sup>. Segundo a fórmula de Itô [29, 30], temos

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

Alguns cancelamentos na expressão acima podem ser feitos. Obviamente, a derivada parcial com relação ao tempo é nula, pois o hamiltoniano (2.1) independe de  $t$ . Segundo as regras da fórmula de Itô, para os ruídos com correlações dadas por (2.7), temos  $dt dt = dt dB_j(t) = dB_j(t)dt = 0$  e  $dB_j(t)dB_{j'}(t) = \delta_{j,j'}dt$ . Assim, usando as expressões para  $dq_j$  e  $dp_j$  em (2.6), temos que  $dq_j dq_k = dq_j dp_k = 0$  e  $dp_j(t)dp_k(t) = 2\zeta_j m_j T_j \delta_{j,k} dt$ , e portanto

$$dH_j = \sum_{l=1}^N \left( \frac{\partial H_j}{\partial q_l} dq_l + \frac{\partial H_j}{\partial p_l} dp_l \right) + \sum_{l=1}^N \zeta_l m_l T_l \frac{\partial^2 H_j}{\partial p_l^2} dt. \quad (2.9)$$

Apresentaremos rapidamente as contas para o desenvolvimento do diferencial (2.9) dado acima. Todos os cálculos a seguir são diretos das equações (2.1), (2.6) e (2.8).

---

<sup>3</sup>O cálculo de Itô não é a única ferramenta matemática disponível para o estudo de equações diferenciais estocásticas. Um exemplo importante e igualmente utilizado é o cálculo de Stratonovich. Neste caso porém, como a dinâmica (2.6) envolve somente ruídos aditivos [29], o resultado é o mesmo se usarmos qualquer um dos dois.

Temos

$$\frac{\partial H_j}{\partial q_l} = U'(q_j)\delta_{jl} + \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)]\delta_{jl} - \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)]\delta_{kl},$$

e como  $dq_l = (p_l/m_l)dt$ , segue

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial q_l} dq_l &= U'(q_j) \frac{p_j}{m_j} dt + \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \quad (2.10) \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_k}{m_k} dt. \end{aligned}$$

Por outro lado,  $\partial H_j / \partial p_l = (p_j/m_j)\delta_{jl}$  e

$$dp_j = -U'(q_j)dt - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)]dt - \zeta_j p_j dt + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} dB_j .$$

Assim

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^N \frac{\partial H_j}{\partial p_l} dp_l &= -U'(q_j) \frac{p_j}{m_j} dt - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} [V'(q_j - q_k) - V'(q_k - q_j)] \frac{p_j}{m_j} dt \quad (2.11) \\ &\quad - \zeta_j \frac{p_j^2}{m_j} dt + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j \end{aligned}$$

Por fim, como  $\partial^2 H_j / \partial p_l^2 = (1/m_j)\delta_{jl}$ , podemos substituir (2.10) e (2.11) em (2.9) para obtermos

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

Em todos modelos que estudamos, o potencial  $V(q)$  é dado por uma função par em  $q$ , e portanto sua derivada  $V'(q)$  é uma função ímpar. Assim podemos simplificar a expressão (2.12), pois  $V'(q_k - q_j) = -V'(q_j - q_k)$ . Logo

$$\begin{aligned} dH_j(t) &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} V'(q_j - q_k) \left( \frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) dt + \zeta_j \left( T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right) dt + \\ &\quad + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} \frac{p_j}{m_j} dB_j(t) . \quad (2.12) \end{aligned}$$

O diferencial  $dH_j$  é portanto um processo de Itô [29, 30], e como tal depende do movimento browniano  $dB_j$ . Estamos interessados, no entanto, na média da variação da energia  $H_j$  em cada sítio com relação ao tempo. Sabendo-se que os ruídos possuem média nula (2.7), obtemos

$$\left\langle \frac{dH_j(t)}{dt} \right\rangle = -\langle \mathcal{F}_{j\rightarrow}(t) - \mathcal{F}_{\rightarrow j}(t) \rangle + \langle R_j(t) \rangle, \quad (2.13)$$

onde

$$\mathcal{F}_{j\rightarrow} = \frac{1}{2} \sum_{k>j} V'(q_j - q_k) \left( \frac{p_j}{m_j} + \frac{p_k}{m_k} \right) \quad (2.14)$$

é o fluxo de energia do  $j$ -ésimo sítio da cadeia para os sítios  $k > j$ , a expressão de  $\mathcal{F}_{\rightarrow j}$  é totalmente análoga. Já o termo  $R_j(t)$  em (2.13) nos dá o fluxo, no tempo  $t$ , do reservatório térmico para o sítio  $j$  da cadeia, e é definido por

$$R_j(t) = \zeta_j \left( T_j - \frac{p_j^2}{m_j} \right). \quad (2.15)$$

Podemos ver da equação (2.15) claramente o já mencionado fato de que o termo do ruído na dinâmica (2.6) modela a injeção de energia no sistema pelo banho, enquanto o termo dissipativo faz o papel do banho recebendo energia devolvida pelo sistema.

Imaginemos agora uma cadeia que esteja em contato com banhos térmicos somente através de suas extremidades  $j = 1$  e  $j = N$ . Caso as temperaturas sejam distintas,  $T_1 = T_L \neq T_R = T_N$ , assumiremos a convergência para o estado estacionário de não-equilíbrio. Conforme apresentado na subseção 1.1.2, esperamos que neste estado, independentemente da validade ou não da lei de Fourier, o fluxo de calor seja estacionário. Isso se traduz dizendo que devemos ter  $\langle dH_j/dt \rangle = 0$  para os sítios internos da cadeia. Porém, esses sítios não estão acoplados à ruídos estocásticos ( $\zeta_j = 0$ ), o que nos leva a  $\langle R_j \rangle = 0$  em (2.15). Portanto, para os sítios interiores da cadeia no estado estacionário de não-equilíbrio, vale

$$\langle \mathcal{F}_{j\rightarrow} \rangle = \langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle, \quad (2.16)$$

o que quer dizer, a grosso modo, que toda energia que chega no sítio  $j$  por um lado sai pelo outro. Mais precisamente, podemos dizer que o divergente da corrente

de energia nesse sítio é igual a zero. Embora o fluxo de calor no sítio  $j$  tenha divergente nulo, o fluxo em si é diferente de zero, e seu valor é dado por  $\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle$ , ou equivalentemente por  $\langle \mathcal{F}_{\rightarrow j} \rangle$ . Notamos da expressão (2.14) que o potencial local  $U(q)$  não entra diretamente no cálculo do fluxo de calor nos sítios da cadeia, apesar de influir na dinâmica do modelo e, conseqüentemente, no estado estacionário de não-equilíbrio. Vemos também a explicação de algumas afirmações anteriores desse texto: o cálculo do fluxo do calor no estado estacionário depende de conhecermos as funções de correlação do modelo; e no caso particular em que o potencial  $V(q)$  é harmônico basta que saibamos calcular as funções de correlação de dois pontos do tipo  $\langle q_j p_l \rangle$ .

Essa discussão nos permite entender melhor o modelo da cadeia ligada a reservatórios auto-consistentes, proposto em [24] e resolvido de maneira rigorosa em [16]. Nesse modelo temos todos os sítios acoplados a ruídos estocásticos; para simplificar tomaremos  $\zeta_j = \zeta > 0, \forall j \in \{1, \dots, N\}$ . A temperatura dos banhos acoplados às extremidades serão mantidas fixas,  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ . Obviamente o caso de interesse é quando  $T_L \neq T_R$ , uma vez que a igualdade leva ao estado de equilíbrio. Dado que todos os sítios estão ligados a ruídos, a condição  $\langle dH_j/dt \rangle = 0$  no estado estacionário nos leva a

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

Queremos obter, no entanto, uma relação semelhante a (2.16), pois esperamos que no estado estacionário de não-equilíbrio a energia entre no sistema pela extremidade ligado ao banho de temperatura mais alta, percorra toda a cadeia e saia pelo outro lado. Para que isso ocorra, é imposta a condição de auto-consistência dada por  $\langle R_j \rangle = 0$ . Essa condição é expressa como

$$\frac{\langle p_j^2 \rangle}{m_j} = T_j, \text{ para } j \in \{2, \dots, N-1\}. \quad (2.17)$$

As “temperaturas” dos banhos térmicos ligados à parte interna da cadeia são determinadas então pela função de dois pontos  $\langle p_j^2 \rangle$ , de maneira que no estado estacionário de não-equilíbrio não haja fluxo médio entre o sítio e seu respectivo reservatório. Na verdade, esses ruídos estocásticos não são mais interpretados como banhos térmicos,

e sim como um modo de simular a atuação média de uma anarmonicidade ausente do hamiltoniano (2.1), mas presente no modelo.

### 2.1.2 Solução geral do caso harmônico

Para calcularmos o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio, que é atingido após um tempo suficientemente longo, precisamos saber calcular as funções de correlação (2.14). Quando as interações  $U(q)$  e  $V(q)$  são harmônicas, é possível obter uma expressão geral para as soluções  $q_j(t)$  e  $p_j(t)$  das equações diferenciais (2.6), como mostraremos a seguir. Consequentemente, teremos também uma expressão geral para as funções de correlação do modelo, portanto podemos calcular, em particular, a função de dois pontos ligada ao fluxo de calor (2.14). Para um hamiltoniano mais geral como (2.1), a interação entre as partículas da cadeia pode ser mais complicada, permitindo-se, por exemplo, maior alcance do que a usual interação somente entre vizinhos próximos. Ainda assim, a expressão geral pode ser obtida da mesma maneira mostrada a seguir, mudando apenas a forma de algumas das matrizes envolvidas.

Tomando então somente interação entre primeiros vizinhos como em (2.3), suponha que os potenciais são dados por

$$U(q) = \frac{\omega_0^2}{2} q^2, \quad V(q) = \frac{\omega^2}{2} q^2, \quad (2.18)$$

onde  $\omega_0$  e  $\omega$  são constantes reais estritamente positivas. Posteriormente, iremos generalizar um pouco os potenciais (2.18) acima, permitindo que as constantes variem de acordo com o sítio da cadeia. Este é o caso do estudo publicado em [32], onde variamos a massa das partículas e/ou a intensidade do potencial on-site em uma cadeia de osciladores harmônicos acoplados a ruídos auto-consistentes, de modo a obter uma maneira analítica de variar a dependência da condutividade térmica nesse “toy model” que obedece à lei de Fourier.

Reescreveremos agora as equações da dinâmica no espaço de fase  $\phi = (q, p)$ . Detalhando um pouco mais,  $\phi$  é um vetor com  $2N$  coordenadas, i.e.  $\phi \in \mathbb{R}^{2N}$ , de



$\mathbb{I}_N$  é a matriz identidade  $N \times N$ . Caso a constante dos potenciais varie a cada sítio,  $\Phi$  continuará sendo uma matriz tridiagonal como a mostrada em (2.22), porém com constantes diferentes em cada elemento das diagonais. Se permitirmos  $V(q)$  ainda mais geral, com uma interação de maior alcance do que somente entre primeiros vizinhos, a matriz deixa de ser tridiagonal, pois passa a ter outros elementos diferentes de zero.

A solução de (2.20) é simples: começaremos multiplicando os dois lados da equação pelo fator integrante  $e^{At}$ . Da fórmula de Itô, temos que

$$d(e^{At}\phi) = e^{At}A\phi dt + e^{At}d\phi \Rightarrow d(e^{At}\phi) = e^{At}\sigma dB,$$

Com algumas manipulações, a integração nos leva a

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

A solução acima é dita uma solução forte de (2.20).

Como estamos realmente interessados no estado estacionário de não-equilíbrio, devemos estudar o comportamento da solução (2.23) no limite  $t \rightarrow \infty$ . Como podemos ver em [16], os  $N$  autovalores da matriz simétrica  $\Phi$  (2.22) são estritamente positivos, e portanto  $\Phi$  é uma matriz positiva definida. Mostraremos que, com a matriz  $\Phi$  dada, e caso todos os sítios da cadeia estejam acoplados a ruídos estocásticos, i.e.  $\zeta_j > 0$ , então os  $2N$  autovalores de  $A$  possuem parte real positiva. Por definição, dizemos que uma matriz é estável se todos os seus valores característicos<sup>4</sup> possuem parte real positiva. Essa característica de estabilidade da matriz  $A$  garante a existência do limite  $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t)$  [50]. Eis o primeiro motivo para deixarmos inicialmente todos os osciladores de nosso modelo acoplados a banhos térmicos.

Queremos calcular as funções de correlação de dois pontos  $\langle q_j p_{j'} \rangle$ . A média do processo de Itô é dada simplesmente por

$$\langle \phi(t) \rangle = e^{-At}\phi_0, \quad (2.24)$$

---

<sup>4</sup>Um valor característico nem sempre é um autovalor, mas um autovalor é sempre um valor característico.

onde  $\phi_0$  é a média da distribuição da condição inicial  $\phi(0)$ . Para o cálculo da média acima, usamos uma propriedade do cálculo de Itô que nos diz que, para uma certa classe de funções  $f$ , temos  $\langle \int f dB(s) \rangle = 0$ . Para a função de dois pontos, determinaremos a matriz covariância  $\mathcal{C}(t, t') \equiv \langle \phi(t)\phi^T(t') \rangle$ , onde  $\phi^T(t')$  é a transposta da matriz coluna que representa o vetor  $\phi(t')$ . Fazendo as contas, temos

$$\begin{aligned} \phi(t)\phi^T(t') &= e^{-At}\phi(0)\phi^T(0)e^{-A^T t} + \left( \int_0^t ds e^{-A(t-s)}\sigma\eta(s) \right) \phi^T(0)e^{-A^T t} + \\ &+ e^{-At}\phi(0) \left( \int_0^{t'} ds' \eta^T(s')\sigma^T e^{-A^T(t'-s')} \right) + \\ &+ \int_0^t \int_0^{t'} ds ds' e^{-A(t-s)}\sigma\eta(s)\eta^T(s')\sigma^T e^{-A^T(t'-s')} . \end{aligned}$$

Calculando a média da expressão acima, temos que o segundo e terceiro termos do lado direito da equação serão iguais a zero, devido à mesma propriedade usada anteriormente,  $\langle \int f dB(s) \rangle = 0$ . Chamando de  $G_0 \equiv \langle \phi(0)\phi^T(0) \rangle$  a covariância da distribuição da condição inicial, a média do primeiro termo também está calculada. Resta computarmos a média do quarto e último termo. Observando que a covariância dos ruídos é dada por (2.7), podemos escrever na forma matricial  $\langle \eta(s)\eta^T(s') \rangle = \mathbb{I}_{2N}\delta(s - s')$ . Como  $\sigma$  é uma matriz diagonal (2.21), temos  $\sigma^T = \sigma$ , e portanto

$$\sigma \langle \eta(s)\eta^T(s') \rangle \sigma^T = \sigma^2 \delta(s - s') ,$$

e conseqüentemente

$$\begin{aligned} \left\langle \int_0^t \int_0^{t'} ds ds' e^{-A(t-s)}\sigma\eta(s)\eta^T(s')\sigma^T e^{-A^T(t'-s')} \right\rangle &= \\ &= \int_0^t \int_0^{t'} ds ds' \delta(s - s') e^{-A(t-s)}\sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} . \end{aligned}$$

As variáveis de integração  $s$  e  $s'$  variam, respectivamente, em  $0 \leq s \leq t$  e  $0 \leq s' \leq t'$ . Se, por exemplo,  $t > t'$ , então o delta fará a integração em  $ds$ , com a variável  $s$

valendo  $s'$ . Logo, se  $t > t'$ ,

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_0^{t'} ds ds' \delta(s - s') e^{-A(t-s)} \sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} &= \int_0^{t'} ds' e^{-A(t-s')} \sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} = \\ &= e^{-A(t-t')} \int_0^{t'} ds' e^{-A(t'-s')} \sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} . \end{aligned}$$

De maneira, análoga, se  $t < t'$ , o delta fará a integração em  $ds'$ , e assim obteremos

$$\int_0^t \int_0^{t'} ds ds' \delta(s - s') e^{-A(t-s)} \sigma^2 e^{-A^T(t'-s')} = \left( \int_0^t ds e^{-A(t-s)} \sigma^2 e^{-A^T(t-s)} \right) e^{-A^T(t'-t)} .$$

Portanto, a covariância  $\mathcal{C}(t, t')$  é

$$\mathcal{C}(t, t') \equiv \langle \phi(t) \phi^T(t') \rangle = \begin{cases} e^{-A(t-t')} \mathcal{C}(t', t'), & \text{se } t \geq t', \\ \mathcal{C}(t, t) e^{-A^T(t'-t)}, & \text{se } t < t', \end{cases} \quad (2.25)$$

onde

$$\mathcal{C}(t, t) = e^{-At} G_0 e^{-A^T t} + \int_0^t ds e^{-As} \sigma^2 e^{-A^T s}. \quad (2.26)$$

Uma simplificação comum que pode ser feita no problema é escolhermos a condição inicial fixa  $\phi(0) = 0$ . Desta maneira, temos que  $\phi_0 = 0$  e  $G_0 = 0$ , portanto

$$\langle \phi(t) \rangle = 0, \quad (2.27)$$

enquanto a covariância continua sendo dada por (2.25), simplificando porém a forma de  $\mathcal{C}(t, t)$ , que passa a ser somente

$$\mathcal{C}(t, t) = \int_0^t ds e^{-As} \sigma^2 e^{-A^T s}. \quad (2.28)$$

A arbitrariedade na escolha da condição inicial pode ser justificada. Já dissemos que se a matriz  $A$  for estável, o limite de  $\phi(t)$  quando  $t \rightarrow \infty$  existe. Veremos a seguir que a estabilidade de  $A$  também garante a unicidade do estado estacionário de não-equilíbrio, e portanto o comportamento do sistema após um tempo suficientemente longo é independente da condição inicial escolhida. Olhando as expressões da média (2.24) e da covariância (2.25), vemos que para uma matriz  $A$  estável, como é o caso, no limite  $t \rightarrow \infty$ , temos  $e^{-At} \rightarrow 0$ , o que justifica matematicamente a independência

das condições iniciais. Ressaltamos que tanto a existência do limite quanto a unicidade do estado estacionário de não-equilíbrio são provadas usando-se a estabilidade da matriz  $A$ , logo essa prova só vale para modelos puramente harmônicos.

A partir da expressão (2.26), podemos obter a covariância  $C$  do estado estacionário de não-equilíbrio, bastando para isso calcular o limite  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}(t, t)$ . Nesse caso teremos

$$C = \int_0^{+\infty} ds e^{-As} \sigma^2 e^{-A^T s}. \quad (2.29)$$

Um outro caminho para obtermos a covariância  $C$  é utilizando alguns resultados apresentados em [50], mais precisamente no teorema 2.2. As hipóteses desse teorema são que a matriz  $A$  deve ser estável – como já sabemos ser o caso – e  $\sigma^2$  deve ser não-negativa. Com efeito,  $\sigma$  é uma matriz diagonal, logo seus autovalores são os elementos da diagonal, que são zero, com multiplicidade  $N$ , ou  $(2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} > 0$ , portanto  $\sigma$  e  $\sigma^2$  são não-negativas. Satisfeitas as hipóteses do teorema, ele afirma que a matriz  $C$  definida em (2.29) é a única solução da equação matricial

$$AC + CA^\dagger = \sigma^2,$$

onde  $A^\dagger$  é a adjunta de  $A$ . Como os espaços envolvidos possuem dimensão finita, então  $(A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*$ , onde o asterisco denota o complexo conjugado de um número; em suma a adjunta é simplesmente a transposta conjugada. Como a matriz  $A$  dada em (2.21) possui somente elementos reais, podemos reescrever a equação matricial como

$$AC + CA^T = \sigma^2. \quad (2.30)$$

A equação acima pode ser obtida por outros meios. Por exemplo através da equação de Fokker-Planck associada à equação de Langevin que dá dinâmica do modelo em questão, como feito em [13] para o modelo de dinâmica não-conservativa.

## 2.2 Dinâmica não-conservativa

Apresentaremos agora modelos de dinâmica não-conservativa. Esses modelos são matematicamente mais simples, mas ainda tem grande importância física,

aparecendo, por exemplo, na fenomenologia de transições de fase, dinâmica crítica, etc. [51]. Um modelo intensamente estudado nesse contexto é o Ginzburg-Landau estocástico.

Começamos novamente com uma rede finita  $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ , onde  $\vec{x}, \vec{y} \in \Lambda$  nos dão a posição na rede. Chamamos de spin clássico o campo escalar  $\varphi(\vec{x}, t) \in \mathbb{R}$ . A ação de Ginzburg-Landau é dada por

$$S(\varphi) = \sum_{\vec{x} \in \Lambda} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \sum_{\vec{y} \in \Lambda} [\varphi(\vec{x}, t) J(\vec{x}, \vec{y}) \varphi(\vec{y}, t)] + m^2 \varphi^2(\vec{x}, t) \right] + \lambda \mathcal{P}(\varphi(\vec{x}, t)) \right\}, \quad (2.31)$$

onde  $J$  é uma interação dada por uma matriz simétrica,  $J^T = J$ . Por fim,  $\mathcal{P}(\varphi(\vec{x}, t))$  é um polinômio par, logo limitado inferiormente, envolvendo termos quárticos e superiores, sendo então responsável pelo aparecimento de termos não lineares na dinâmica. A constante  $\lambda \geq 0$  nos dá a intensidade dos termos não lineares.

Sendo  $N$  o tamanho da rede – ou cadeia, se  $d = 1$  – as  $N$  equações da dinâmica são

$$d\varphi(\vec{x}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial S(\varphi)}{\partial \varphi(\vec{x})} dt + \gamma_{\vec{x}}^{1/2} dB(\vec{x}, t), \quad (2.32)$$

onde  $\gamma_{\vec{x}} > 0$  é uma constante que está relacionada com a temperatura e  $dB(\vec{x}, t) = \eta(\vec{x}, t) dt$ , são processos de Wiener independentes, sendo que os ruídos estocásticos brancos gaussianos  $\eta(\vec{x}, t)$  têm a mesma média e covariância dadas em (2.7).

O modelo definido pela ação (2.31) com dinâmica (2.32) é puramente relaxacional; estudamos propriedades de como o sistema atinge seu estado estacionário, seja este de equilíbrio, no caso em que as constantes  $\gamma_{\vec{x}}$  tem todas o mesmo valor para todo spin da cadeia, ou seja ele de não-equilíbrio, caso  $\gamma_{\vec{x}}$  varie ao longo da cadeia. Em [13], estudamos como a taxa de relaxação da função de correlação de dois pontos em uma cadeia harmônica ( $\lambda = 0$ ) depende das diferentes temperaturas. No caso em que todas as temperaturas são iguais, isto é,  $\gamma_{\vec{x}} = \gamma > 0, \forall \vec{x} \in \Lambda$ , esta taxa é independente do valor da temperatura  $\gamma$  [30]. No caso de sistemas relaxando para um estado fora do equilíbrio, a taxa de relaxação passa a depender das temperaturas, como descrito em [13, 14].

Salientamos que o estudo de propriedades da condução do calor durante a relaxação para o estado de equilíbrio tem atraído atenção recentemente [12]. Estudamos também a taxa de relaxação da função de correlação de dois pontos para um modelo de dinâmica conservativa [14], encontrando um efeito semelhante ao descrito para o modelo de Ginzburg-Landau estocástico [13]. Ressaltamos que o trabalho já realizado pode ser ponto de partida de uma nova frente de pesquisa, que é o estudo da condutividade térmica no processo de relaxação de um sistema para um estado de equilíbrio.

## 2.3 Banhos a uma mesma temperatura

Já dissemos algumas vezes ao longo do texto que, quando os ruídos estocásticos têm a mesma intensidade na covariância (2.7), simulando banhos térmicos à mesma temperatura  $T$ , a solução da dinâmica (2.6) nos dará, no estado de equilíbrio, a distribuição de Boltzmann-Gibbs conforme esperado. Nesta seção, demonstraremos este fato.

### 2.3.1 Dinâmica conservativa - caso harmônico

Inicialmente, usaremos os resultados apresentados na seção 2.1.2 para mostrar a convergência do modelo de dinâmica conservativa puramente harmônico para o estado de equilíbrio.

Ressaltamos aqui que, apesar dos resultados demonstrados na seção 2.1.2 serem específicos para o modelo com interação entre primeiros vizinhos e independente do sítio  $j$  da cadeia, a equação matricial (2.30) vale para o modelo harmônico de maneira geral, desde que a matriz  $A$ , presente na dinâmica (2.19) da cadeia, atenda à condição de estabilidade pedida no teorema 2.2 de [50].

Seja o hamiltoniano  $\mathcal{H}$  dado por (2.1), sendo os potenciais  $U(q)$  e  $V(q)$  harmônicos. Escrevendo o hamiltoniano na forma matricial, obtemos

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{1}{2}(p, \mathfrak{M}^{-1}p) + \frac{1}{2}(q, \Phi q), \quad (2.33)$$

onde  $(\cdot, \cdot)$  é o produto interno canônico em  $\mathbb{R}^N$ . As matrizes  $\mathfrak{M}$  e  $\Phi$  de tamanho  $N \times N$  nos dão, respectivamente, as massas das partículas da cadeia e a interação definida pelas expressões de  $U(q)$  e  $V(q)$ , em um procedimento equivalente ao utilizado para a definição da matriz  $A$  em (2.21).

No espaço de fase, temos que o hamiltoniano pode ser reescrito como

$$\mathcal{H}(\phi) = \frac{1}{2}(\phi, S\phi), \quad (2.34)$$

onde novamente  $(\cdot, \cdot)$  é o produto interno canônico, agora em  $\mathbb{R}^{2N}$ . A matriz  $S$  é de tamanho  $2N \times 2N$ , e pode ser escrita em blocos  $N \times N$  como

$$S = \begin{pmatrix} \Phi & 0 \\ 0 & \mathfrak{M} \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Assumiremos que a matriz  $\Phi$ , dada pelas interações harmônicas  $U(q)$  e  $V(q)$ , seja tal que a matriz  $A$  seja estável, de acordo com a hipótese do teorema 2.2 de [50]. Sabemos então que a covariância  $C$  no estado estacionário (2.29) é a única solução da equação matricial (2.30). Segundo a mecânica estatística de equilíbrio, a função de partição  $\mathcal{Z}$  é

$$\mathcal{Z} = \int_{\mathbb{R}^{2N}} \exp[-\beta\mathcal{H}(\phi)] d\phi = \int_{\mathbb{R}^{2N}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\phi, \beta S\phi)\right] d\phi,$$

sendo a distribuição de Boltzmann-Gibbs dada pela medida

$$d\mu(\phi) = \mathcal{Z}^{-1} \exp\left[-\frac{1}{2}(\phi, \beta S\phi)\right] d\phi. \quad (2.36)$$

A medida acima é gaussiana, e como tal, sua covariância é dada pela inversa da matriz presente em (2.36). Logo,

$$C = (\beta S)^{-1} = T \begin{pmatrix} \Phi^{-1} & 0 \\ 0 & \mathfrak{M} \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

é um bom “palpite” para ser a solução de (2.30). Lembramos que, como estamos considerando todas temperaturas iguais  $T_j = T$ , a matriz  $\mathcal{T}$ , que aparece na expressão de  $\sigma^2$  em (2.21), pode ser escrita como  $\mathcal{T} = T\mathbb{I}_N$ . Vamos testar se a matriz  $C$  dada acima resolve a equação (2.30). Temos

$$AC = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \Phi & \Gamma \end{pmatrix} T \begin{pmatrix} \Phi^{-1} & 0 \\ 0 & \mathfrak{M} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ \mathbb{I}_N & \Gamma\mathfrak{M} \end{pmatrix},$$

e

$$CA^T = T \begin{pmatrix} \Phi^{-1} & 0 \\ 0 & \mathfrak{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \Phi \\ -\mathfrak{M}^{-1} & \Gamma \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I}_N \\ -\mathbb{I}_N & \mathfrak{M}\Gamma \end{pmatrix}.$$

As matrizes  $\mathfrak{M}$  e  $\Gamma$  são diagonais, e portanto comutam entre si. Assim,

$$AC + CA^T = T \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Gamma\mathfrak{M} \end{pmatrix} = \sigma^2.$$

Portanto, a matriz  $C$  dada em (2.37) é solução da equação (2.30), e esta é única pelo teorema 2.2 de [50]. Consequentemente, a matriz  $C$  definida em (2.37) é a covariância do estado estacionário para o caso de temperaturas iguais, e portanto temos a distribuição de Boltzmann-Gibbs nesse caso.

### 2.3.2 Dinâmica conservativa - caso geral

Mostraremos agora o mesmo resultado mostrado na seção anterior, porém sem a necessidade dos potenciais  $U(q)$  e  $V(q)$  serem harmônicos. Como lidaremos com um caso mais geral, outra abordagem será necessária, pois o procedimento seguido na seção 2.3.1 só é válido para o modelo puramente harmônico.

Antes de iniciarmos, iremos utilizar a notação no espaço de fase para reescrever o hamiltoniano dado em (2.1) para a cadeia de  $N$  osciladores em uma forma mais adequada para a abordagem que se segue. Temos

$$\mathcal{H}(\phi) = \sum_{j=1}^N \frac{\phi_{j+N}^2}{2m_j} + F(\phi). \quad (2.38)$$

A função  $F(\phi)$  é na verdade uma função  $F(q)$ , ou seja, depende somente das  $N$  primeiras coordenadas do vetor  $\phi = (q, p)$ . Ela nos dá todas as possíveis interações entre as partículas da cadeia e dessas com o meio externo que podem estar em um hamiltoniano como (2.1): potencial local, interação de curto ou longo alcance, etc. Ressaltamos que (2.38) pode ser facilmente estendido para modelos em uma rede de dimensão  $d \geq 2$ . De acordo com (2.6), a dinâmica deste modelo é

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_j}{dt} &= \frac{\phi_{j+N}}{m_j}, \\ \frac{d\phi_{j+N}}{dt} &= -\frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi_j} - \zeta_j \phi_{j+N} + (2\zeta_j m_j T_j)^{1/2} \eta_j(t), \end{aligned} \quad (2.39)$$

para  $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ , com  $\eta_j(t)$  sendo um ruído gaussiano branco conforme (2.7). Consideraremos, em particular, o caso em que  $T_j = T$ , pois queremos mostrar que no caso de banhos à mesma temperatura a dinâmica acima converge para o estado de equilíbrio com distribuição de Boltzmann-Gibbs. Note que nada foi dito a respeito das constantes de acoplamento  $\zeta_j$ , que podem assumir qualquer valor não negativo. Podemos ter, por exemplo,  $\zeta_j \neq 0$  somente para os ruídos ligados às extremidades da cadeia,  $j = 1$  e  $j = N$ .

Agora que o modelo foi introduzido, desenvolveremos a abordagem que será utilizada para mostrarmos que ruídos estocásticos com a mesma intensidade simulam bem o contato do sistema com banhos térmicos. Para tanto, falaremos rapidamente sobre equação de Langevin e sua equação de Fokker-Planck associada [52]. Seja  $x$  uma variável real e  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  uma função de classe  $C^1$ . Dizemos que a dinâmica

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t), \quad (2.40)$$

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

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = D\delta(t - t'), \quad (2.41)$$

sendo  $D$  uma constante. A esta equação está associada uma equação para a evolução temporal da distribuição de probabilidade  $\mu(x, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mu(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)\mu(x, t)] + \frac{D}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\mu(x, t), \quad (2.42)$$

chamada equação de Fokker-Planck. Resolver a equação de Fokker-Planck é, portanto, equivalente a resolver a equação de Langevin.

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

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_n) + \xi_i(t), \quad (2.43)$$

com os ruídos  $\xi_i(t)$  obedecendo às seguintes propriedades:

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_i(t)\xi_{i'}(t') \rangle = D_{i,i'}\delta(t - t'), \quad (2.44)$$

onde  $D_{i,i'}$  são constantes, para todos  $i, i' \in \{1, \dots, n\}$ . Podemos falar que a matriz quadrada  $D$  de ordem  $n$ , cujos elementos são  $D_{i,i'}$ , é a matriz da covariância dos ruídos estocásticos  $\xi_i(t)$ . Caso os ruídos possuam as propriedades (2.7), a matriz  $D$  será diagonal. Analogamente, podemos associar às equações de Langevin (2.43), uma equação de Fokker-Planck, que nos dará a evolução temporal da distribuição de probabilidades  $\mu(x_1, \dots, x_n, t)$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu(\mathbf{x}, t) = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} [f(\mathbf{x}) \mu(\mathbf{x}, t)] + \frac{1}{2} \sum_{i,i'=1}^n D_{i,i'} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_{i'}} \mu(\mathbf{x}, t). \quad (2.45)$$

Introduzimos acima a notação abreviada  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ . Novamente, resolver (2.45) é equivalente a resolver (2.43).

O modelo estudado nesta seção tem dinâmica regida por  $2N$  equações de Langevin (2.39). Procedemos como feito na seção 2.1.2, onde consideramos que o ruído atua nas  $2N$  equações da dinâmica, porém em metade delas com intensidade nula. Assim, a matriz de covariância dos ruídos é dada por  $\sigma^2$ , descrita em (2.21). Associada à dinâmica (2.39), temos então uma equação de Fokker-Planck, dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mu(\phi, t) = & - \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial \phi_j} [f_j(\phi) \mu(\phi, t)] + \frac{\partial}{\partial \phi_{j+N}} [f_{j+N}(\phi) \mu(\phi, t)] \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N 2\zeta_j m_j T \frac{\partial^2}{\partial \phi_{j+N}^2} \mu(\phi, t). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Para o índice  $j \in \{1, \dots, N\}$ , temos  $f_j(\phi) = m_j^{-1} \phi_j$ , e  $f_{j+N}(\phi) = -(\partial F / \partial \phi_j + \zeta_j \phi_{j+N})$ , como pode ser diretamente visto comparando as expressões (2.39) e (2.43).

A equação de Fokker-Planck nos dá a evolução temporal da densidade de probabilidade no caso  $\mu(\phi, t)$ . Após um tempo suficientemente longo, esperamos que o sistema estudado atinja o estado estacionário. Neste estado, sabemos que a distribuição de probabilidade  $\mu_{st}(\phi)$  é independente do tempo, isto é, vale

$$\frac{\partial}{\partial t} \mu_{st}(\phi) = 0. \quad (2.47)$$

Como tratamos do caso particular em que as temperaturas dos reservatórios térmicos são todas iguais a  $T$ , acreditamos que a distribuição de probabilidade estacionária

$\mu_{st}(\phi)$  seja dada pela distribuição de Boltzmann-Gibbs, ou seja,

$$\mu_{st}(\phi) = \mathcal{Z}^{-1} e^{-\beta \mathcal{H}(\phi)} = \mathcal{Z}^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ \sum_{j=1}^N \frac{\phi_{j+N}^2}{2m_j} + F(\phi) \right] \right\}, \quad (2.48)$$

onde  $\mathcal{Z}^{-1}$  é o fator de normalização.

O próximo passo é testar se a distribuição dada por (2.48) é de fato a distribuição estacionária do modelo em questão, vendo se ela é solução da equação de Fokker-Planck no regime estacionário (2.47). Para isso calcularemos as derivadas presentes no lado direito da equação de Fokker-Planck (2.46), e vemos se a soma das mesmas será igual a zero. Inicialmente temos

$$\frac{\partial}{\partial \phi_j} [f_j(\phi) \mu_{st}(\phi)] = f_j(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi_j} \mu_{st}(\phi) = -\frac{\mu_{st}(\phi)}{T} \frac{\partial F}{\partial \phi_j},$$

pois a função  $f_j(\phi)$  não depende da variável  $\phi_j$ . Por outro lado, a função  $f_{j+N}(\phi)$  depende da variável  $\phi_{j+N}$ , o que nos leva a

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

com

$$\frac{\partial f_{j+N}(\phi)}{\partial \phi_{j+N}} = -\zeta_j,$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \phi_{j+N}} \mu_{st}(\phi) = -\frac{\mu_{st}(\phi)}{T} \frac{\phi_{j+N}}{m_j}.$$

Finalmente, calculando a segunda derivada, temos

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

Após algum trabalho algébrico, temos que as expressões obtidas acima, quando corretamente substituídas no lado direito da equação de Fokker-Planck, cancelam-se mutuamente, levando ao resultado (2.47). Concluimos então que a distribuição de Boltzmann-Gibbs definida em (2.48) é solução da equação de Fokker-Planck no estado estacionário.

## 2.4 Resultados da literatura

Após, nas seções anteriores, termos introduzido o modelo que será utilizado para estudarmos a condução do calor, veremos agora alguns resultados presentes na literatura.

### 2.4.1 Cadeia harmônica com banhos térmicos nas extremidades

Apresentaremos agora mais detalhes da cadeia harmônica acoplada à dois banhos térmicos distintos em suas extremidades, e com interação entre os primeiros vizinhos [21]. Este é um dos mais importantes resultados no estudo de sistemas fora do equilíbrio, pois trata-se de um dos primeiros resultados rigorosos na área, e ainda nos mostra que tal sistema harmônico não obedece à lei de Fourier.

Além de ser uma cadeia puramente harmônica, trata-se de um modelo onde o momento é conservado, pois temos que o potencial local é  $U(q) = 0$ . O potencial de interação entre as partículas é  $V(q) = (\omega^2/2)q^2$ , atuando somente entre primeiros vizinhos. Todas as partículas da cadeia tem massa unitária,  $m_j = 1$ . Portanto, usando o formalismo para a solução de modelos puramente harmônicos mostrado na seção 2.1.2, temos que a matriz  $\Phi$  tem exatamente a mesma forma daquela da equação (2.22), mas com  $\nu = 0$ . A matriz  $\Phi$ , que dá a interação entre os sítios da cadeia, pode ser escrita de maneira simples como  $\Phi = \omega^2(-\Delta)$ . As constantes de acoplamento são  $\zeta_1 = \zeta_N = \zeta$ , e  $\zeta_j = 0$  se  $2 \leq j \leq N - 1$ . As temperaturas são  $T_1 = T(1 + \epsilon)$  e  $T_N = T(1 - \epsilon)$ , onde  $T > 0$  é a temperatura média dos banhos térmicos, e  $|\epsilon| < 1$  está relacionado à diferença das temperaturas,  $\epsilon = (T_1 - T_N)/(2T)$ . Sejam  $R$  e  $E$  as matrizes diagonais  $N \times N$ , com elementos dados por

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

Assim, as matrizes que aparecem em (2.21), para este modelo podem ser escritas da seguinte forma:  $\Gamma = \zeta R$ ,  $\mathfrak{M} = \mathbb{I}_N$  e  $\mathcal{T} = T(R + \epsilon E)$ .

Por fim, para encontrar a covariância  $C$  do estado estacionário, deve-se resolver a equação (2.30). Os autores de [21] apresentam um outro argumento, diferente

daquele mostrado na seção 2.1.2, para mostrar que  $C$  é solução dessa mesma equação. Para resolvê-la, escreveremos a matriz covariância  $C$  de tamanho  $2N \times 2N$  em quatro blocos de matrizes de tamanho  $N \times N$

$$C = \begin{pmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{z} \\ \mathbf{z}^T & \mathbf{y} \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

Veja que os blocos  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{z}$  estão ligados respectivamente às funções de dois pontos  $\langle q_j q_{j'} \rangle$ ,  $\langle p_j p_{j'} \rangle$  e  $\langle q_j p_{j'} \rangle$ . Segue diretamente da definição da matriz  $C$  que esta deve ser simétrica, por isso temos  $\mathbf{x}^T = \mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}^T = \mathbf{y}$ , e a presença do bloco  $\mathbf{z}^T$  em (2.49).

A idéia dos autores é partir da solução conhecida para o caso de equilíbrio, dado quando  $T_1 = T_N = T$ , ou seja,  $\epsilon = 0$ . Conforme mostrado na seção 2.3.1, a covariância é dada pela distribuição de Boltzmann-Gibbs. Podemos escrever o hamiltoniano de [21] exatamente como feito na equação (2.34), com a matriz  $S$  sendo neste caso

$$S = \begin{pmatrix} \omega^2(-\Delta) & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

logo, por (2.37)

$$C(\epsilon = 0) = TS^{-1} = T \begin{pmatrix} \omega^{-2}(-\Delta^{-1}) & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Assim, os blocos em (2.49) serão reescritos como

$$\mathbf{x}(\epsilon) = T\omega^{-2}[(-\Delta^{-1}) + \epsilon X], \quad (2.52)$$

$$\mathbf{y}(\epsilon) = T(\mathbb{I}_N + \epsilon Y),$$

$$\mathbf{z}(\epsilon) = \zeta^{-1}T\epsilon Z, \quad (2.53)$$

onde as matrizes  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  nos darão justamente a diferença entre os estados estacionários de equilíbrio e de não-equilíbrio.

Substituindo os blocos definidos acima na expressão da covariância (2.49), temos, de (2.30), que devemos resolver o seguinte sistema de equações matriciais:

$$Z = -Z^T, \quad (2.54)$$

$$Y = X(-\Delta) + ZR, \quad (2.55)$$

$$2E - YR - RY = \frac{\omega^2}{\zeta^2}[(-\Delta)Z - Z(-\Delta)], \quad (2.56)$$

acrescido das condições de simetria

$$X = X^T, \quad Y = Y^T. \quad (2.57)$$

Esboçado o procedimento geral para o estudo do modelo, apresentamos brevemente a solução, maiores detalhes podem ser obtidos em [21]. Defina  $\alpha$  como o número real tal que

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

e seja  $\varphi_j$ , para  $1 \leq j \leq N$ , dado por

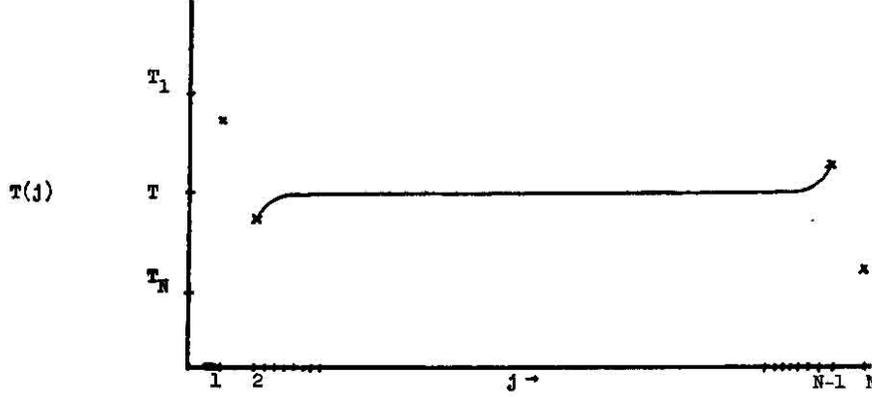
$$\varphi_j = \frac{\sinh[(N-j)\alpha]}{\sinh(N\alpha)}.$$

Os elementos das matrizes  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ , definidas em (2.52), são dados em função de  $\alpha$  e  $\varphi_j$  definidos acima. O fluxo de calor, grandeza de interesse deste modelo, está ligado à função de dois pontos  $\langle q_j p_{j'} \rangle$ , e portanto ao bloco  $Z$  da matriz. No limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ , o fluxo de calor no sistema no estado estacionário de não-equilíbrio é

$$J(\zeta, \omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\zeta} T \left[ 1 + \frac{\omega^2}{2\zeta^2} - \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\zeta^2} \left( 1 + \frac{4\zeta^2}{\omega^2} \right)^{1/2} \right] (T_1 - T_N). \quad (2.58)$$

Podemos ver acima a afirmação já feita ao longo do texto: para a cadeia harmônica ligada a banhos somente em suas extremidades, o fluxo 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  $\kappa$ , que é a constante que multiplica  $(T_1 - T_N)$  em (2.58), diverge no limite termodinâmico proporcionalmente a  $N$ .

Definindo a temperatura  $T_j$  do  $j$ -ésimo sítio da cadeia como a temperatura cinética  $T_j = \langle p_j^2 \rangle$ , os autores encontram que o perfil de temperatura é constante no centro da cadeia, isto é,  $T_j = T$  se  $1 \ll j \ll N$ , como visto na figura 2.1. Este é outro modo de vermos que o sistema não obedece à lei de Fourier: embora a temperatura seja constante no centro da cadeia, há um fluxo não nulo de energia (2.58).



**Figura 2.1:** Perfil de temperatura  $T_j$  para o modelo puramente harmônico sob a ação de banhos térmicos nas extremidades. Figura retirada de [21].

### 2.4.2 Cadeia harmônica com banhos auto-consistentes

Outro modelo importante é a cadeia puramente harmônica, com interação entre primeiros vizinhos e ruídos estocásticos acoplados a todos os sítios da cadeia de maneira auto-consistente, bem definido em (2.17). Relembrando, este modelo foi proposto em [24], sendo que os ruídos extras atuando na cadeia simulam, de certo modo, a atuação de um potencial anarmônico ausente no hamiltoniano do modelo. Sua solução rigorosa foi apresentada em [16], onde mostrou-se a validade da lei de Fourier. Mostraremos aqui, de maneira breve, os aspectos principais dessa solução.

Todas as partículas da cadeia possuem massa unitária  $m_j = 1$ , e as constantes de acoplamento são todas iguais,  $\zeta_j = \zeta > 0$ . Em notação matricial, temos  $\mathfrak{M} = \mathbb{I}_N$  e  $\Gamma = \zeta \mathbb{I}_N$ . Os potenciais  $U(q)$  e  $V(q)$  são dados por (2.18), com as constantes  $\omega, \omega_0 > 0$ . Trata-se de um modelo sem conservação do momento portanto. A matriz  $\Phi$  é dada então por (2.22), o que determina completamente a matriz  $A$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ \Phi & \zeta \mathbb{I}_N \end{pmatrix}. \tag{2.59}$$

Lembrando que  $\Phi = \omega_0^2 \mathbb{I}_N + \omega^2(-\Delta)$ , vemos em [16] que os autovalores do

laplaciano  $\Delta$  na rede são

$$\lambda_k = -4 \operatorname{sen}^2 \left( \frac{\pi k}{2(N+1)} \right) < 0, \quad k = 1, 2, \dots, N.$$

Assim, os autovalores de  $\Phi$  são todos estritamente positivos

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

Deste modo, como pode ser visto no apêndice A de [16], os  $2N$  autovalores da matriz  $A$  são

$$\alpha_k^\pm = \frac{\zeta}{2} \pm \rho_k, \quad \text{com } \rho_k = \sqrt{\left(\frac{\zeta}{2}\right)^2 - \mu_k}, \quad (2.60)$$

para  $k = 1, \dots, N$ . Analisando a expressão acima vemos que, se  $\zeta \geq 2\mu_k^{1/2}$ , então  $\rho_k$  é um número real tal que  $0 \leq \rho_k < (\zeta/2)$ . Logo  $\alpha_k^\pm$  são números reais positivos. Por outro lado, se  $\zeta < 2\mu_k^{1/2}$ , então  $\rho_k$  é imaginário puro, portanto  $\alpha_k^\pm$  é um número complexo, cuja parte real é  $(\zeta/2) > 0$ . De qualquer maneira, a matriz  $A$  é estável, conforme hipótese pedida pelo teorema 2.2 de [50].

Para determinarmos a matriz  $\sigma^2$ , falta falarmos apenas da matriz das temperaturas  $\mathcal{T}$ . Entretanto, como o modelo envolve a condição de auto-consistência, os únicos valores conhecidos dessa matriz são  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ , os demais serão determinados posteriormente. Mas, como  $T_j > 0$ , por tratar-se de uma temperatura, então  $\sigma^2$  é com certeza uma matriz não-negativa, e assim também obedece à hipótese do teorema 2.2 de [50]. Podemos então calcular a covariância  $C$  no estado estacionário de não-equilíbrio resolvendo a equação (2.30). Note, porém, que o procedimento será ligeiramente diferente, uma vez que desconhecemos não somente a matriz  $C$ , como de costume, mas também parte da matriz  $\sigma^2$ . Escrevendo a covariância em blocos

$$C = \begin{pmatrix} U & Z \\ Z^T & V \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

A equação (2.30) pode então ser reescrita como quatro outras equações matriciais,

que são

$$\begin{aligned}
 Z &= -Z^T, \\
 V &= \frac{1}{2}(\Phi U + U\Phi) + \frac{1}{2}(Z\Gamma - \Gamma Z), \\
 Z\Gamma + \Gamma Z &= \Phi U - U\Phi, \\
 \Gamma(\mathcal{T} - V) + (\mathcal{T} - V)\Gamma &= \Phi Z - Z\Phi.
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

As equações acima podem ser simplificadas usando-se explicitamente que  $\Gamma = \zeta \mathbb{I}_N$ .

Além disso, temos uma relação entre os termos da matriz  $\mathcal{T}$  e os elementos da diagonal de  $V$ . A condição de auto-consistência (2.17) nos dá

$$V_{j,j} = \langle p_j^2 \rangle = T_j, \quad j = 2, 3, \dots, N-1. \tag{2.63}$$

Temos também  $V_{1,1} = T_L$  e  $V_{N,N} = T_R$ .

A solução completa pode ser encontrada em [16]. Após algumas contas, os autores encontram que o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio, denominado  $J^{(N)}$ , obedece à lei de Fourier quando tomamos o limite termodinâmico, ou seja,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (N-1)J^{(N)} = \kappa(T_L - T_R), \tag{2.64}$$

com a condutividade térmica sendo

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\zeta} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}, \quad \text{com } \nu^2 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}. \tag{2.65}$$

A condutividade térmica acima é independente da temperatura, e portanto, como esperado, o perfil de temperatura do modelo no estado estacionário é linear.

O modelo resolvido em [16] é o primeiro em que mostra-se analiticamente, partindo-se de primeiros princípios, a validade da lei de Fourier. Enfatizamos que não se trata de uma dedução das condições suficientes e/ou necessárias para a validade de tal lei, mas de um modelo que obedece à mesma. Esse modelo pode ser utilizado como ponto de partida para estudar propriedades da condutividade térmica em uma classe de sistemas. Por exemplo, podemos investigar maneiras analíticas de alterar  $\kappa$  em função das massas das partículas e/ou da intensidade dos potenciais

loais [32]. Entretanto, a forma como os sítios internos da cadeia são acoplados aos reservatórios estocásticos é considerada bastante artificial, e alguns trabalhos recentes alteram esses ruídos, buscando obter melhores resultados. Em [26], os ruídos acoplados aos sítios internos da rede passam a fazer o papel da troca de energia entre sítios vizinhos no “bulk” da cadeia. Os ruídos acoplados às extremidades têm a mesma forma que já conhecemos (2.7), fazendo o papel dos banhos térmicos. Segundo os autores, esse tipo de ruído faz com que a energia total seja conservada no interior da cadeia no processo dinâmico, ou seja, durante a relaxação do sistema para o estado estacionário de não-equilíbrio. Apenas os banhos térmicos alteram a energia do sistema. Isso não ocorre em [16], uma vez que somente a média da troca de energia entre os sítios internos e seus respectivos banhos é nula no estado estacionário.

Em [53], mais algumas modificações são feitas: estuda-se a rede harmônica, com dimensão  $d \geq 1$ . Os ruídos acoplados aos sítios internos da rede são novamente alterados, fazendo o papel de uma troca de momento entre sítios vizinhos. Esse ruído novamente faz com que a energia total do sistema só seja alterada pelos banhos térmicos acoplados às extremidades da rede. Mais do que isso, caso o potencial local  $U(q)$  esteja ausente, esse ruído também conserva o momento total do sistema. Usando a fórmula de Green-Kubo, os autores calculam explicitamente a função de correlação a equilíbrio das correntes de energia  $C_J(t)$ . No limite assintótico  $t \rightarrow +\infty$ , eles encontram, para o caso sem o potencial local  $U(q)$ , que a condutividade térmica diverge com  $\kappa \sim N$  para  $d = 1$ , diverge com  $\kappa \sim \log N$  para  $d = 2$ , e converge para  $d \geq 3$ . Na presença de um potencial local  $U(q)$  harmônico, responsável por quebrar a conservação do momento total do sistema, a condutividade térmica é convergente para  $d \geq 1$ . O resultado mostra a importância do potencial local e o papel da dimensão da rede na obtenção de uma condutividade térmica finita. Ressaltamos porém, o uso da fórmula de Green-Kubo, cuja validade ainda é cuidadosamente discutida [10], e está ligada a uma definição rigorosa de temperatura, e portanto, ao equilíbrio térmico local. E mesmo que seja válida, ainda não está provado que a condutividade térmica  $\kappa_{GK}$  dada pela fórmula de Green-Kubo seja igual à con-

condutividade térmica  $\kappa$  calculada pelo fluxo de energia no estado estacionário (2.14), como discutido em [10].

A condição de auto-consistência (2.17) é crucial para a obtenção da lei de Fourier em [16]. Em [54], os autores estudam pequenas cadeias ( $3 \leq N \leq 6$ ) com os valores das temperaturas  $T_j$  escolhidos de maneira que apareçam fluxos de energia arbitrários. Por exemplo, eles conseguem obter fluxo de energia entre dois sítios que estejam à mesma temperatura, ou ainda pior, de um sítio à uma temperatura menor para um à uma temperatura maior, contrariando a lei do gradiente de temperatura. Embora tais resultados pareçam estranhos à primeira vista, uma análise mais cautelosa dos mesmos mostra que não há nada de errado: esses sítios estão ligados a outros sítios da cadeia, e os banhos acoplados a esses forçam a condução do calor de uma maneira que aparenta ser contraditória se olharmos apenas os dois primeiros sítios, mas que se explica ao olharmos a cadeia como um todo.

### 2.4.3 Alguns resultados em modelos anarmônicos

O resultado exato exibido em [21] foi extremamente importante, pois mostrou que a lei de Fourier não é válida em uma cadeia harmônica com interação entre primeiros vizinhos e banhos térmicos ligados somente às extremidades do sistema. Falando figurativamente, é necessário “bagunçar” o sistema com uma anarmonicidade no Hamiltoniano (2.3). Explicando melhor: segundo modelos de Debye e Peierls, a condução do calor em cristais que são isolantes elétricos é devida ao papel dos fônons. Em modelos puramente harmônicos, os fônons não sofrem qualquer tipo de espalhamento, e eles são conduzidos balisticamente através da rede. É necessário uma anarmonicidade no sistema para espalhar os fônons. Originou-se desta conclusão uma série de estudos, a maior parte deles através de simulações numéricas, que procuram responder a algumas perguntas, sendo as principais: para garantir uma condutividade térmica normal, a anarmonicidade do Hamiltoniano deve estar no potencial local  $U(q)$ , na interação  $V(q)$ , ou em ambos? Qualquer potencial anarmônico serve?

Uma classe importante de modelos são aqueles em que há a conservação do

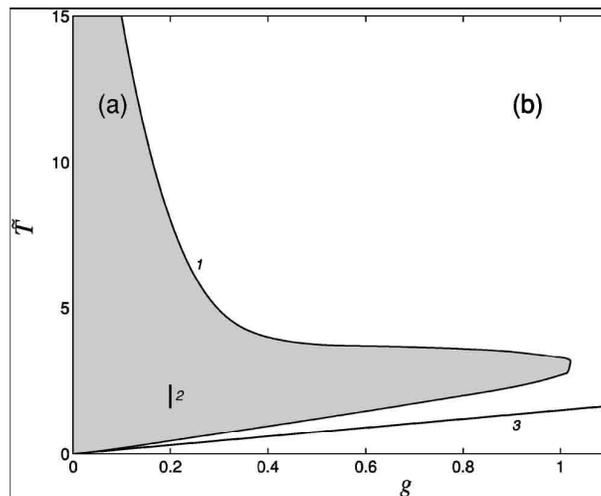
momento, ou como já dissemos no capítulo 1, são modelos em que não está presente o potencial “on-site”, i.e.  $U(q) = 0$ . Um representante desta classe é o modelo de Fermi-Pasta-Ulam (FPU) [27], cujo potencial de interação é

$$V(q) = \frac{a_2}{2}q^2 + \frac{a_3}{3}q^3 + \frac{a_4}{4}q^4.$$

Os casos particulares em que  $a_4 = 0$  e  $a_3 = 0$  são respectivamente conhecidos como FPU- $\alpha$  e FPU- $\beta$ . Esse modelo é amplamente usado em simulações computacionais [55], e seus resultados mostram que o sistema tem uma condutividade térmica divergente no limite termodinâmico, com  $\kappa \propto N^{-\alpha}$ , sendo  $0 < \alpha < 1$ . Em [44], os autores afirmam estarem convencidos de que o potencial local desempenha um papel primordial na obtenção de uma condutividade térmica normal. Resumindo, no entender dos autores, modelos que conservem o momento total tendem a ter uma condutividade térmica anômala. Algumas simulações são apresentadas, tanto de modelos que conservam e modelos que não conservam o momento, e essas parecem corroborar sua afirmação. Os autores de [45] afirmam apresentar uma prova de que a conservação do momento total em redes unidimensionais implica em uma condutividade térmica anômala, não importando a forma da interação  $V(q)$ . Embora a ausência do potencial local  $U(q)$  pareça realmente favorecer consideravelmente o transporte de energia na cadeia, causando uma condutividade  $\kappa$  divergente no limite termodinâmico, essa afirmação pode não ser totalmente correta. Dois trabalhos quase simultâneos [46, 47] indicam que o modelo do rotor, com  $U(q) = 0$  e  $V(q) = 1 - \cos q$ , possui uma condutividade normal, mesmo conservando o momento total. Este modelo do rotor foi estudado de maneira perturbativa pelo grupo [48], e o resultado encontrado de maneira analítica indica uma transição de fase: a lei de Fourier parece valer para esse modelo no regime de altas temperaturas.

Em [56], os autores afirmam categoricamente que mostram, através do estudo de simulações numéricas, que a anarmonicidade do potencial local  $U(q)$  é condição suficiente para uma condutividade térmica finita, independentemente deste potencial ser “soft” ou “hard”, que significa respectivamente ser limitado ou ilimitado. Um estudo numérico posterior [57] contradiz essa afirmação. Particularmente, citaremos

o resultado referente ao modelo de Frenkel-Kontorova (FK), definido pelo potencial local limitado  $U(q) = \lambda(1 - \cos q)$  e interação harmônica  $V(q) = q^2/2$ , pois estudamos esse modelo em [31]. Enquanto estudos anteriores afirmavam que o modelo FK possui condutividade finita [44, 56], os resultados de [57] indicam uma certa transição de fase, onde a condutividade térmica pode ser normal ou anômala, dependendo dos parâmetros  $g = \lambda^{-1}$  e  $\tilde{T} = \lambda^{-1}T$ , onde  $T$  é a média  $T = (T_L + T_R)/2$ . Apresentamos abaixo a figura retirada de [57], com as conclusões dos autores. A



**Figura 2.2:** Condutividade térmica para o modelo FK, em função de  $g$  e  $\tilde{T}$ . Figura retirada de [57].

curva 1 na figura 2.2 refere-se a condutividade térmica para o modelo FK: na região cinza vale a lei de Fourier, fora dela não. Para valores grandes de  $g = \lambda^{-1}$ , que significam fraca anarmonicidade no sistema, vemos que  $\kappa$  é anômala, não importa a temperatura  $T$  a qual o sistema esteja submetido. Para valores maiores de  $g$ , existe um intervalo de valores de  $T$  para o qual a condutividade térmica é normal, segundo a simulação apresentada em [57]. O intervalo 2 na figura 2.2 corresponde ao conjunto de parâmetros utilizados pelos autores de [44] para estudar o modelo FK, explicando porque os últimos concluem que esse modelo obedece à lei de Fourier. Por fim, a título de informação, a linha 3 diz respeito ao modelo  $\phi^4$ , e a condutividade

$\kappa$  é finita apenas acima da linha.

Estes são alguns exemplos da vasta literatura presente no estudo de modelos microscópicos de sistemas em não-equilíbrio por simulações numéricas. Diversos outros resultados existem, mas estes já são suficientes para mostrarmos a necessidade de estudos analíticos no assunto. Já mencionamos sobre a dificuldade de processos computacionais para estudar o transporte de energia em cadeias de osciladores [28], mas agora podemos entender melhor o porquê: estamos interessados na condutividade térmica no limite termodinâmico, no limite  $N \rightarrow \infty$ . Os computadores não possuem a capacidade de simular sistemas arbitrariamente grandes, e mesmo inferir o comportamento da condutividade nesse limite pode ser uma tarefa ingrata.

Talvez o mais expressivo resultado analítico obtido até o momento em modelos microscópicos anarmônicos para a condução do calor esteja em [58, 17], onde o sistema estudado está em uma rede  $d$ -dimensional  $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ , com interação harmônica entre primeiros vizinhos e potencial local quártico  $U(q) = (\lambda/4)q^4$ , submetido a duas temperaturas  $T_L$  e  $T_R$  nas extremidades da rede. O fluxo de calor está relacionado à uma função de correlação de dois pontos (2.14). Chamando de  $G_2$  a matriz das funções de dois pontos,  $G_4$  o tensor de quarta ordem das funções de quatro pontos e assim por diante, os autores conseguem, partindo da dinâmica (2.6), uma equação relacionando  $G_n$  com  $G_{n-2}$  e  $G_{n+2}$ , para  $n$  par. Como  $G_n$  depende de  $G_{n+2}$ , não há um fechamento (closure) das equações. Para que isso aconteça, os autores assumem que, para pequenos valores de  $\lambda$ , a medida é próxima a medida gaussiana associada ao modelo harmônico. Como sabido, medidas gaussianas tem a seguinte propriedade: todas as  $G_n$ , para  $n$  par, são dadas em função de  $G_2$ , isto é, se determinamos  $G_2$ , automaticamente conhecemos todas as  $G_n$ . Para o caso do modelo convergindo para o estado de equilíbrio quando  $T_1 = T_N = T$ , sabemos que a distribuição de Boltzmann-Gibbs  $e^{-\beta\mathcal{H}}$  é não-gaussiana, mas o estado de Gibbs é próximo ao gaussiano se a anarmonicidade  $\lambda$  for fraca. Quando  $T_1 \neq T_N$ , não podemos garantir que a medida do estado estacionário de não-equilíbrio esteja próxima da medida gaussiana, mas esta é a aproximação tomada pelos autores, quando eles assumem que as funções de quatro pontos  $G_4$  não dependem de  $G_6$ . Nas palavras dos próprios autores em

[17], essa é uma “uncontrolled approximation”. Ao nosso ver, acreditamos que essa aproximação não seja válida quando as temperaturas envolvidas são altas, pois altas temperaturas tendem a fortalecer o papel da anarmonicidade. Os resultados de [17] mostram a validade da lei de Fourier para este modelo, com a condutividade térmica dependendo da temperatura,  $\kappa \propto T^{-2}$  e o perfil de temperatura sendo não-linear. Na verdade, o perfil do inverso da temperatura é linear. Resultados semelhantes são propostos em [59]. Outra abordagem analítica para o mesmo modelo com potencial quártico pode ser vista em [60]. Os autores constroem uma equação de Boltzmann para esse sistema, e estudam a linearização do chamado operador de colisão.

## Capítulo 3

# Efeitos da temperatura na relaxação para estados de não-equilíbrio de alguns sistemas com dinâmica de Langevin

Neste capítulo, como um primeiro passo no entendimento de sistemas fora do equilíbrio térmico, consideraremos o tratamento de modelos microscópicos submetidos a ação de diversos ruídos estocásticos, simulando o contato de um sistema físico com vários banhos térmicos, e investigaremos a influência da temperatura, ou melhor, do gradiente de temperatura, na relaxação de certos modelos para o estado estacionário de sistemas com dinâmica dissipativa ou conservativa, como definidos nas seções 2.2 e 2.1 respectivamente.

Inicialmente, recordaremos brevemente na seção 3.1 as propriedades da taxa de relaxação temporal do modelo de Ginzburg-Landau (GL) estocástico com ação quadrática (2.31) e evolução temporal dada pela equação de Langevin (2.32), um modelo de dinâmica dissipativa, ou segundo a nomenclatura de [51], um modelo do tipo A. Veremos que para o caso da relaxação para o equilíbrio, quando todos os banhos térmicos estão a uma mesma temperatura  $T$ , a taxa de relaxação temporal é independente de  $T$ . Já quando os banhos estão a diferentes temperaturas, simulando a convergência para o estado estacionário de não-equilíbrio, a taxa de relaxação

passa a exibir uma dependência das temperaturas, mesmo para o modelo puramente harmônico. Maiores detalhes desse estudo podem ser encontrados em [13].

Posteriormente, na seção 3.2, apresentaremos a extensão de [13], nosso primeiro trabalho envolvendo sistemas conservativos fora do equilíbrio, onde investigamos propriedades da taxa de relaxação para o equilíbrio e para o não-equilíbrio do modelo de dinâmica conservativa puramente harmônico, como definido de maneira geral na equação (2.3). De maneira análoga ao caso não-conservativo, a taxa de relaxação independe da temperatura  $T$  no caso da relaxação para o equilíbrio, mas apresenta uma dependência das temperaturas dos banhos na relaxação para o não-equilíbrio. Os resultados obtidos nesse estudo foram publicados em [14].

### 3.1 Dinâmica dissipativa

Vamos relembrar o modelo que será aqui analisado. Seja  $\varphi(\vec{x}, t)$  um campo escalar ilimitado, chamado de spin, com  $\vec{x}$  sendo o vetor que nos dá a posição do sítio na rede  $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$ . Particularmente, estaremos interessados no caso da cadeia, quando  $d = 1$ . Cada sítio da rede está em contato com um reservatório térmico  $\eta(\vec{x}, t)$ , conforme a dinâmica de Langevin (2.32). A ação do modelo é dada por (2.31), e  $\eta(t)$  é uma família de ruídos brancos gaussianos cujas correlações são

$$\langle \eta_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(\vec{x}, t) \eta(\vec{y}, t') \rangle = \gamma_{\vec{x}} \delta(\vec{x} - \vec{y}) \delta(t - t'), \quad (3.1)$$

onde  $\gamma_{\vec{x}} > 0$  é a intensidade do ruído, i.e. a temperatura do banho térmico ligado ao sítio  $\vec{x} \in \Lambda$ . A princípio existe um potencial local anarmônico presente na ação  $S(\varphi)$ , frequente no estudo do fenômeno de dinâmica crítica [51]. A influência da anarmonicidade na taxa de relaxação do modelo GL para o equilíbrio foi investigada em [61]. Nós estamos particularmente interessados no efeito da temperatura na relaxação para o não-equilíbrio, e assim estudaremos o modelo com ação puramente harmônica.

Dada uma função dos spins  $f(\varphi)$ , queremos saber a evolução temporal da média

$$f_t(\psi) = E(f(\varphi(t))),$$

onde  $\psi = \varphi(t = t_0)$  é alguma condição inicial para a configuração dos spins. A fórmula de Itô [29] nos leva ao operador gerador da dinâmica  $H$  definido por

$$\begin{aligned} f_t(\psi) &= e^{-(t-t_0)H} f_{t_0}(\psi), \\ Hf &= \left\{ \sum_{\vec{x} \in \Lambda} -\frac{1}{2} \gamma_{\vec{x}} \frac{\partial^2}{\partial \varphi(\vec{x})^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial \varphi(\vec{x})} \frac{\partial}{\partial \varphi(\vec{x})} \right\} f. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Analisando primeiramente o caso em que todos os reservatórios estão a mesma temperatura,  $\gamma_{\vec{x}} = \gamma > 0$ , podemos ver que  $H$  é um operador Hermiteano positivo em  $L^2(d\mu)$ , onde  $d\mu \equiv \mathcal{N}^{-1} e^{-S(\varphi)/\gamma} d\varphi$ , e  $\mathcal{N}$  é o fator de normalização. A positividade de  $H$  nos leva a uma convergência exponencial para o estado fundamental  $f_0 = 1$ , que é a autofunção de  $H$  com autovalor zero. É possível, usando o operador unitário  $U : L^2(d\mu) \rightarrow L^2(d\varphi)$ , dado por  $(Uf)(\varphi) = \mathcal{N}^{-1/2} e^{-S/2\gamma}$ , obter uma expressão para  $H$  do tipo de Schrödinger. Desse modo, podemos usar as ferramentas da teoria quântica de campos para investigar as propriedades do gerador da dinâmica, e construir um representação a la Feynman-Kac formula para este problema [62]. Temos então uma medida gaussiana  $d\nu$ , com correlações

$$\begin{aligned} \int \varphi(\vec{x}, t) d\nu &= 0, \\ \int \varphi(\vec{x}, t) \varphi(\vec{y}, t') d\nu &= \frac{\gamma}{2\pi|\Lambda|} \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \sum_{\vec{p} \in \tilde{\Lambda}} \frac{e^{ip_0(t-t')} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{y})}}{p_0^2 + \left[ \tilde{J}(\vec{p}) + \frac{m^2}{2} \right]^2}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde  $|\Lambda|$  é a quantidade de pontos na rede  $\Lambda$ ; e  $\tilde{\Lambda}$  é a sua rede dual de Fourier. Temos ainda que  $\vec{p} \in \tilde{\Lambda}$  é um vetor com  $d$  componentes, e  $\vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) = \sum_{i=1}^d p_i (x_i - y_i)$ . Estamos considerando o caso que a interação  $J$ , presente na ação definida em (2.31), possui invariância translacional, ou seja,  $J(\vec{x}, \vec{y}) = J(\vec{x} - \vec{y})$ , consideramos também que  $J$  é simétrica, i.e.  $J(\vec{x}, \vec{y}) = J(\vec{y}, \vec{x})$ .

Para obter a taxa de relaxação temporal para a função de dois pontos  $S_2(\vec{x}, t)$ , que é dada por

$$S_2(\vec{x}, t) \equiv S_2(\vec{x}_1 - \vec{x}_2, t_1 - t_2) = S_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; t_1, t_2) = \int \varphi(\vec{x}_1, t_1) \varphi(\vec{x}_2, t_2) d\nu,$$

procuraremos as singularidades na continuação analítica de  $\tilde{S}_2(\vec{p}, p_0)$ , que é a transformada de Fourier da função de dois pontos. De acordo com o teorema de Paley-

Wiener [63], temos que a taxa de relaxação  $M$  da função de dois pontos é dada por

$$M = \tilde{J}(\vec{p} = 0) + \frac{m^2}{2}. \quad (3.4)$$

Podemos ver claramente da expressão acima que a taxa  $M$  é independente da temperatura  $\gamma$  e é a mesma para qualquer sítio  $\vec{x}$  da rede  $\Lambda$ . Para o caso em que  $J$  é o laplaciano na rede, dado por

$$J(\vec{x}, \vec{y}) = \begin{cases} 2 & , \text{ se } \vec{x} = \vec{y}, \\ -1 & , \text{ se } \vec{x} \text{ e } \vec{y} \text{ são primeiros vizinhos,} \\ 0 & , \text{ em outro caso,} \end{cases}$$

então  $\tilde{J}(\vec{p}) = \sum_{i=1}^d (1 - \cos p_i) \Rightarrow M = m^2/2$ . Os modelos harmônicos aqui estudados generalizam o resultado conhecido para o processo de Ornstein-Uhlenbeck,  $dv(t) = -\xi v(t)dt + \sigma dB$ , onde a taxa de relaxação depende somente da fricção  $\xi$ . Veremos a seguir o que acontece no caso de diferentes temperaturas.

### 3.1.1 Reservatórios a diferentes temperaturas

A positividade do gerador da dinâmica  $H$  (3.2), no caso em que todas as temperaturas são iguais, permitiu a construção de um formalismo integral a la Feynman-Kac para o cálculo das funções de correlação, e conseqüentemente a taxa de relaxação temporal da função de dois pontos. Para o caso da convergência desse mesmo modelo para o estado estacionário de não-equilíbrio devemos adotar uma nova estratégia.

O caminho escolhido é construir o formalismo integral com a ajuda do teorema de Girsanov: primeiro resolvemos um problema simplificado relacionado com a dinâmica completa, e depois recuperamos a ação dos termos inicialmente desprezados com a ajuda dessa conhecida ferramenta do cálculo estocástico. Posteriormente, faremos uma análise perturbativa em algum parâmetro do modelo. Essa abordagem foi utilizada em outros estudos do grupo, como [42, 48, 31, 32].

Para  $J \equiv 0$ , e usando a notação  $\varphi_{\vec{x}}(t)$  para  $\varphi(\vec{x}, t)$ , temos

$$d\varphi_{\vec{x}}(t) = -\frac{1}{2}m^2\varphi_{\vec{x}}(t)dt + \gamma_{\vec{x}}^{1/2}dB_{\vec{x}}(t), \quad (3.5)$$

cuja solução é, por (2.23)

$$\varphi_{\vec{x}}(t) = e^{-\frac{m^2}{2}t} \varphi_{\vec{x}}(0) + \int_0^t e^{-\frac{m^2}{2}(t-s)} \gamma_{\vec{x}}^{1/2} dB_{\vec{x}}(s), \quad (3.6)$$

que é um processo gaussiano. Se, para simplificar, escolhermos a condição inicial  $\varphi_{\vec{x}}(0) = 0$ , então temos que a média e covariância desse processo são

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{\vec{x}}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \varphi_{\vec{x}_1}(t_1) \varphi_{\vec{x}_2}(t_2) \rangle &\equiv C_0(\vec{x}_1, t_1; \vec{x}_2, t_2) = \frac{\gamma_{\vec{x}_1} \delta_{\vec{x}_1, \vec{x}_2}}{m^2} e^{-\frac{m^2}{2}|t_1 - t_2|}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Para recuperar o efeito de  $J$ , definiremos  $u_{\vec{x}}$  como sendo a diferença entre o processo completo (2.32) e o processo simplificado (3.5)

$$\gamma_{\vec{x}}^{1/2} u_{\vec{x}}(\varphi(t)) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{y}} J_{\vec{x}, \vec{y}} \varphi_{\vec{y}}(t).$$

Pelo teorema de Girsanov, temos que o fator de correção  $Z(t)$  será

$$Z(t) = \exp \left\{ \int_0^t u(\varphi(s)) \cdot d\tilde{\varphi}(s) - \frac{1}{2} \int_0^t \|u(\varphi(s))\|^2 ds \right\}, \quad (3.8)$$

onde  $\tilde{\varphi}$  é dado por

$$\gamma_{\vec{x}}^{1/2} d\tilde{\varphi}_{\vec{x}}(t) = d\varphi_{\vec{x}}(t) + \frac{1}{2} m^2 \varphi_{\vec{x}}(t) dt,$$

e o produto interno e a norma acima são os canônicos em  $\mathbb{R}^{|\Lambda|}$ . O teorema de Girsanov pode ser usado aqui sem maiores problemas: temos ruídos atuando em todos os sítios  $\vec{x} \in \Lambda$ , e o modelo é puramente harmônico. Maiores detalhes a respeito da aplicação do teorema de Girsanov para o problema acima poderão ser vistos nos capítulos 4 e 5.

Obtemos então uma fórmula integral para as funções de correlação

$$\langle \varphi_{\vec{x}}(t_1) \varphi_{\vec{y}}(t_2) \rangle = \frac{\int \varphi_{\vec{x}}(t_1) \varphi_{\vec{y}}(t_2) Z(t) d\mu_{C_0}}{\int Z(t) d\mu_{C_0}}, \quad (3.9)$$

onde  $t > t_1, t_2$ ; e  $\mu_{C_0}$  é a medida gaussiana definida pela covariância  $C_0$  (3.7) do processo simplificado (3.5), e

$$\begin{aligned} Z(t) &= \exp \left\{ - \int_0^t W(\varphi(s)) ds \right\}, \\ W(\varphi(s)) &= \sum_{\vec{x}, \vec{y}} \frac{1}{2} \varphi_{\vec{x}}(s) J_{\vec{x}, \vec{y}} \gamma_{\vec{y}}^{-1} \left( \frac{m^2}{2} + \frac{d}{dt} \right) \varphi_{\vec{y}}(s) + \sum_{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}} \frac{1}{8} \varphi_{\vec{x}}(s) J_{\vec{x}, \vec{z}} \gamma_{\vec{z}}^{-1} J_{\vec{z}, \vec{y}} \varphi_{\vec{y}}(s). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Desenvolvido o formalismo integral para o cálculo das funções de correlação, faremos uma análise perturbativa para o caso em que a interação  $J$  entre os spins da cadeia é pequena. Tomaremos então  $J \equiv \sum_{\vec{x}-\vec{y}} J(\vec{x}-\vec{y})$  pequeno. Dada a função de dois pontos

$$S_2(\vec{x}, t_1; \vec{x}, t_2) = \frac{\int \varphi_{\vec{x}}(t_1) \varphi_{\vec{x}}(t_2) Z(t) d\nu_0(\varphi)}{\int Z(t) d\nu_0(\varphi)},$$

computaremos seu valor perturbativamente em segunda ordem em  $J$ . Para um sistema puramente harmônico de dinâmica conservativa, o tratamento perturbativo é rigoroso para pequenos valores de  $J$  [64], acreditamos que o mesmo valha para o modelo harmônico de dinâmica dissipativa. Em ordem  $\mathcal{O}(J^2)$ , obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{S}_2(\vec{x}, p_0) &= \frac{\gamma_{\vec{x}}}{\frac{m^4}{4} + p_0^2} \times \\ &\times \left\{ 1 - \frac{1}{4} \sum_{\vec{y}} (J_{\vec{x}\vec{y}})^2 \left( \frac{\gamma_{\vec{x}}}{\gamma_{\vec{y}}} - \frac{\gamma_{\vec{y}}}{\gamma_{\vec{x}}} \right) \frac{1}{\frac{m^4}{4} + p_0^2} + \frac{1}{2} (J^2)_{\vec{x}\vec{x}} \frac{\frac{m^4}{4} - p_0^2}{\left(\frac{m^4}{4} + p_0^2\right)^2} \right\}. \end{aligned}$$

Dessa vez, temos que  $\tilde{S}_2(\vec{x}, p_0)$  é a transformada de Fourier apenas no tempo de  $S_2(\vec{x}, t_1 - t_2) \equiv S_2(\vec{x}, t_1; \vec{x}, t_2)$ . Podemos reescrever  $\tilde{S}_2$  como

$$\tilde{S}_2(\vec{x}, p_0) = \gamma_{\vec{x}} \times \left[ p_0^2 + \frac{m^4}{4} + \frac{1}{4} \sum_{\vec{y}} (J_{\vec{x}\vec{y}})^2 \left( \frac{\gamma_{\vec{x}}}{\gamma_{\vec{y}}} - \frac{\gamma_{\vec{y}}}{\gamma_{\vec{x}}} \right) + c_2 \right]^{-1}, \quad (3.11)$$

considerando novamente uma expansão em segunda ordem em  $J$ . A constante  $c_2$  envolve outros fatores  $J$  que não dependem das temperaturas  $\gamma_{\vec{y}}$ . Para calcular a taxa de relaxação temporal, devemos procurar as singularidades de  $\tilde{S}_2$  para valores imaginários  $p_0 = ik_0$ . Temos

$$M_{\vec{x}}^2 = \frac{m^4}{4} + s(\gamma_{\vec{x}}) + c_2, \quad s(\gamma_{\vec{x}}) \equiv \frac{1}{4} \sum_{\vec{y}} (J_{\vec{x}\vec{y}})^2 \left( \frac{\gamma_{\vec{x}}}{\gamma_{\vec{y}}} - \frac{\gamma_{\vec{y}}}{\gamma_{\vec{x}}} \right), \quad (3.12)$$

onde  $M_{\vec{x}}$  é a taxa de decaimento temporal de  $S_2(\vec{x}, t)$ . Se todas as temperaturas são iguais, vemos que o fator de “shift”  $s(\gamma_{\vec{x}}) = 0$ , portanto temos que o quadrado da taxa de decaimento será igual ao quadrado da “bare mass” mais a constante  $c_2$ , que envolve fatores dependentes de  $J$  e  $m^2$ , mas não da temperatura, um resultado semelhante a (3.4). Caso contrário, se as temperaturas são diferentes, o fator  $s(\gamma_{\vec{x}})$  irá influir em  $M_{\vec{x}}$ , surgindo uma dependência da taxa de relaxação com a temperatura.

Analisando  $s(\gamma_x)$  em algumas situações simples. Seja uma cadeia com  $J(x, y) = -\epsilon\Delta(x, y)$  se  $x \neq y$  e  $J(x, x) = 0$ , i.e., interação somente entre vizinhos próximos, e com o sistema submetido a um gradiente linear de temperatura,  $\gamma_x = \gamma_0 + cx$ , com  $x = 0, \dots, N$ . Exceto para os sítios nas extremidades da cadeia, obtemos  $s(\gamma_x) = \epsilon^2 c^2 / 2(\gamma_x^2 - c^2) > 0$ . Resumindo, o gradiente de temperatura aumenta a taxa de relaxação. Isso não acontece para o primeiro sítio da cadeia, que está conectado ao banho de menor temperatura. Temos  $s(\gamma_0) < 0$ . Se aumentarmos o alcance da interação, veremos que alguns dos primeiros sítios terão sua taxa de relaxação diminuída, e os demais continuam tendo um acréscimo na taxa.

Se para a mesma cadeia com interação entre primeiros vizinhos colocarmos temperaturas alternadas  $\gamma_+ > \gamma_-$ , teremos  $s(\gamma_x) > 0$  para os sítios ligados a  $\gamma_+$ , e  $s(\gamma_x) < 0$  para aqueles ligados a  $\gamma_-$ ; os sítios da extremidade devem ser analisados separadamente.

Grosseiramente falando, podemos concluir que se um spin está interagindo com outros que estejam a maior temperatura, então sua taxa de relaxação diminui e as flutuações persistem por mais tempo; caso contrário, sua taxa de relaxação aumenta.

### 3.2 Dinâmica conservativa

Nesta seção iremos estudar o efeito da temperatura na taxa de relaxação temporal de um modelo de dinâmica conservativa puramente harmônico. Esse modelo já foi amplamente discutido aqui, vide por exemplo a seção 2.1.2. Mais precisamente, consideraremos a cadeia com  $N$  osciladores harmônicos com Hamiltoniano

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [p_j^2 + Mq_j^2] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l=1}^N q_l J_{l,j} q_j, \quad (3.13)$$

onde  $M > 0$  é a intensidade do potencial local harmônico, e tomaremos  $J_{l,l} = 0$ . A evolução temporal é dada pelas equações diferenciais estocásticas

$$\begin{aligned} dq_j &= p_j dt, & j &= 1, \dots, N, \\ dp_j &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} dt - \zeta p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, & j &= 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde os  $B_j$  são processos de Wiener independentes, i.e.,  $dB_j/dt = \eta_j(t)$  são ruídos brancos gaussianos independentes

$$\begin{aligned}\langle \eta_j(t) \rangle &= 0, \\ \langle \eta_j(t) \eta_l(t') \rangle &= \gamma_j \delta_{j,l} \delta(t - t').\end{aligned}$$

Comparando as equações (3.14) e (2.6), vemos que estamos considerando o caso em que todos os acoplamentos entre sítios e banho são iguais, i.e.  $\zeta_j = \zeta > 0$ . Temos também que todas as massas das partículas são unitárias, e  $\gamma_j = 2\zeta T_j$ , com  $T_j > 0$  sendo a temperatura do  $j$ -ésimo banho térmico.

A solução de (3.14) irá seguir os mesmos passos apresentados na seção 2.1.2. Entretanto, embora posamos conhecer completamente a covariância do processo (3.14) no estado estacionário, não sabemos determinar a covariância durante o processo de relaxação. Como estamos justamente interessados neste processo, iremos inicialmente resolver o problema mais simples obtido desconsiderando a interação  $J$  entre as partículas da cadeia.

No espaço de fase  $\phi = (q, p)$  a dinâmica é

$$\dot{\phi} = -A\phi + \sigma\eta, \quad (3.15)$$

onde  $\eta$  é um vetor coluna  $2N \times 1$  cujas coordenadas são os ruídos brancos gaussianos – note que sua contribuição para  $\dot{\phi}_k$  é não-nula somente para  $k > N$ . As matrizes  $A$  e  $\sigma$  são de tamanho  $2N \times 2N$ , com  $A = A_0 + \mathcal{J}$  e

$$A_0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ \mathcal{M} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\Gamma\mathcal{T}} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Os blocos de tamanho  $N \times N$  acima são dados por  $\mathcal{M} = MI$ ,  $\Gamma = \zeta I$  e  $\mathcal{T}$  é a matriz diagonal das temperaturas, com  $\mathcal{T}_{j,l} = T_j \delta_{j,l}$ .

A estratégia a seguir é a mesma da dinâmica dissipativa na seção 3.1. A solução de (3.15) com  $J = 0$  é o processo de Ornstein-Uhlenbeck

$$\phi(t) = e^{-tA_0} \phi(0) + \int_0^t ds e^{-(t-s)A_0} \sigma \eta(s). \quad (3.17)$$

Por simplicidade, escolhemos  $\phi(0) = 0$ . Como bem sabemos (2.25), esse processo gaussiano possui média nula e covariância

$$\langle \phi(t)\phi(s) \rangle_0 \equiv \mathcal{C}(t, s) = \begin{cases} e^{-(t-s)A_0} \mathcal{C}(s, s) & t \geq s, \\ \mathcal{C}(t, t) e^{-(s-t)A_0^T} & t \leq s, \end{cases} \quad (3.18)$$

onde

$$\mathcal{C}(t, t) = \int_0^t ds e^{-sA_0} \sigma^2 e^{-sA_0^T}. \quad (3.19)$$

Diagonalizando  $A_0$ , como mostrado na equação (A.20) do apêndice A, temos

$$\exp(-tA_0) = e^{-t\frac{\zeta}{2}} \cosh(t\rho) \left\{ \begin{pmatrix} \mathbb{I}_N & 0 \\ 0 & \mathbb{I}_N \end{pmatrix} + \frac{\tanh(t\rho)}{\rho} \begin{pmatrix} \frac{\zeta}{2}\mathbb{I}_N & \mathbb{I}_N \\ -\mathcal{M} & -\frac{\zeta}{2}\mathbb{I}_N \end{pmatrix} \right\}, \quad (3.20)$$

onde  $\rho = [(\zeta/2)^2 - M]^{1/2}$ . Sabemos que  $A_0$  é uma matriz estável, o que garante a convergência para o equilíbrio no limite  $t \rightarrow \infty$ , para o estado gaussiano de média nula e covariância

$$C_0 = \int_0^\infty ds e^{-sA_0} \sigma^2 e^{-sA_0^T} = \begin{pmatrix} \frac{T}{M} & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Por tratar-se de um modelo puramente harmônico com todos os sítios da cadeia ligados a banhos térmicos, podemos usar agora o teorema de Girsanov [29, 30] para recuperar o acoplamento entre as partículas da cadeia. Temos

$$Z(t) = \exp \left( \int_0^t u \cdot dB - \frac{1}{2} \int_0^t \|u\|^2 ds \right), \quad \gamma_i^{1/2} u_i = -\mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t). \quad (3.22)$$

De (3.16) e da expressão para  $u_i$ , vemos que  $u_i$  é diferente de zero somente quando  $i > N$ . Daqui pra frente, usamos a seguinte notação para os índices:  $j$  para os índices pequenos ( $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ ),  $i$  para os índices grandes ( $i \in \{N+1, N+2, \dots, 2N\}$ ), e  $k$  para todos eles ( $k \in \{1, 2, \dots, 2N\}$ ).

Após algumas contas, obtemos um formalismo integral para o cálculo das funções de correlação. Por exemplo, para a função de dois pontos, temos

$$\langle \phi_{k_1}(t_1) \phi_{k_2}(t_2) \rangle = \frac{\int \phi_{k_1}(t_1) \phi_{k_2}(t_2) Z(t) d\mu_C(\phi)}{\int Z(t) d\mu_C(\phi)}, \quad t_1, t_2 < t; \quad (3.23)$$

onde  $Z(t)$  agora é dado por

$$Z(t) \equiv \exp \{ -F(\phi(t)) + F(\phi(0)) \} \exp \left\{ - \int_0^t W(\phi(s)) ds \right\}, \quad (3.24)$$

com

$$\begin{aligned}
 F(\phi(t)) &= \gamma_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t) \\
 W(\phi(s)) &= -\gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_{j+N}(s) + M \gamma_i^{-1} \phi_{i-N}(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) \\
 &\quad + \zeta \gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) + \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j',i}^T \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s).
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

### 3.2.1 A relaxação da função de dois pontos

Primeiramente consideraremos, muito brevemente, o caso da relaxação para o equilíbrio, quando todos os reservatórios estão a mesma temperatura  $T$ . Nesta situação, as fórmulas para a covariância (3.18) e (3.19), com  $A$  no lugar de  $A_0$ , mostram que a temperatura  $T$ , presente somente em  $\sigma^2$ , aparece como um fator multiplicando a expressão toda. Em outras palavras,  $\langle \phi(t) \phi(s) \rangle = T \times G(t, s)$ , onde  $G$  não depende de  $T$ . Desse modo, vemos que a temperatura  $T$  não influi na taxa de relaxação temporal, assim como no modelo com dinâmica dissipativa (3.12).

Para o sistema sob a ação de diferentes banhos térmicos, estudaremos a função de correlação de dois pontos  $\langle \phi_{u+N} \phi_v \rangle$ , com  $u, v \in \{1, \dots, N\}$ . Como vimos em (2.14), esta função de correlação nos dá o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio em uma cadeia com interação harmônica entre as partículas. Consideraremos também o comportamento assintótico em tempos longos, uma vez que estamos interessados no comportamento na proximidade do estado estacionário: Tomaremos  $t \gg t_1, t_2 \gg 1$  em (3.23).

Usaremos a expansão

$$\mathcal{C}(t, s) = \begin{cases} e^{-(t-s)A_0} C + \mathcal{O}(e^{-(t+s)\zeta/2}), & \text{se } t > s, \\ C e^{-(s-t)A_0^T} + \mathcal{O}(e^{-(t+s)\zeta/2}), & \text{se } t < s, \end{cases}$$

pois o segundo termo acima é desprezível quando  $t, s \rightarrow \infty$ , que é o limite no qual estamos interessados. Para computar a função de dois pontos, consideraremos uma pequena interação  $J$  entre os sítios, e iremos expandir  $Z(t)$  em segunda ordem em  $J$ , pois a expansão em primeira ordem não mostra nenhuma dependência da taxa de relaxação com as diferentes temperaturas. Lembramos que o tratamento perturbativo nesse caso é rigoroso [64].

A covariância do sistema conservativo desacoplado (3.20)-(3.21) é mais intrínca da do que a covariância modelo não-conservativo desacoplado (3.7). Efetuando os cálculos necessários e a transformada de Fourier com relação à variável  $t_0 = t_1 - t_2$ , obtemos

$$\tilde{S}_2(u + N, v; p_0) = C_0 T_v + C_1 J_{u,j} J_{v,j} T_j + C_2 J_{i-N,u} J_{i-N,v} \frac{T_u T_v}{T_{i-N}}, \quad (3.26)$$

onde  $C_0$  depende de  $M$ ,  $\zeta$ ,  $\rho$ ,  $p_0$  e  $J$ , mas não da temperatura;  $C_1$  e  $C_2$  dependem de  $M$ ,  $\zeta$ ,  $\rho$  e  $p_0$ , portanto independem de  $J$  e da temperatura.

Tomando  $J^T = J$ , obtemos em segunda ordem em  $J$

$$\tilde{S}_2(u, v; p_0) = T_v \times \left[ C_0 + (J_{u,j})^2 \left( C_1 \frac{T_j}{T_v} + C_2 \frac{T_v}{T_j} \right) \right]^{-1}, \quad (3.27)$$

que lembra a expressão (3.12), especialmente se tivermos  $C_1 = -C_2$ . Um cálculo gigantesco seria necessário para determinar a relação exata entre  $C_1$  e  $C_2$ . De qualquer forma, a dependência da taxa de relaxação temporal com a temperatura é clara para o caso da convergência para o estado estacionário de não-equilíbrio, seja com a dinâmica dissipativa (3.12) ou conservativa (3.27).

# Capítulo 4

## Sistemas com Potencial Perturbativo Local Anarmônico: Modelo de Frenkel-Kontorova

Iniciaremos agora a apresentação dos resultados obtidos referentes à análise da condutividade térmica em estados estacionários de não-equilíbrio. Como foi dito, nossa proposta na tese foi investigar propriedades do transporte de calor em sistemas diversos partindo de modelos hamiltonianos microscópicos, i.e. verificar a validade ou não da lei de Fourier em função do modelo dado, características da condutividade térmica como função de parâmetros do sistema, e.g. a massa das partículas, a intensidade e o tipo de anarmonicidade, o regime de baixas ou altas temperaturas, etc.

Especificamente, mostraremos neste capítulo o estudo que fizemos de um sistema com interação harmônica entre partículas vizinhas na cadeia e um potencial local anarmônico limitado: o modelo de Frenkel-Kontorova, que já foi rapidamente apresentado no capítulo 2, e é comumente utilizado no estudo da condução térmica em cadeias, principalmente com o uso de simulações numéricas [44, 56, 57].

O nosso interesse não é no modelo de Frenkel-Kontorova especificamente, mas sim procurar entender analiticamente como um potencial local anarmônico limitado e fraco influi na condutividade térmica de um modelo microscópico simples. Em particular, compararemos esse resultado com o estudo do modelo dado por uma cadeia

com potencial local harmônico e interação senoidal entre vizinhos próximos: sistema parecido com o modelo do rotor [46, 47], analisado pelo grupo e que aparentemente obedece à lei de Fourier a altas temperaturas, mas não a baixas [48].

Proposto por Frenkel e Kontorova em uma série de artigos [65], o modelo Frenkel-Kontorova (FK) é amplamente estudado em física do estado sólido, como pode ser constatado no artigo de revisão [66]. Uma das razões do intenso uso do modelo FK é que sua simplicidade na definição – como já dissemos no capítulo 2, trata-se de uma rede de partículas com interação harmônica entre primeiros vizinhos e interação periódica senoidal entre a rede e o substrato – é capaz de descrever uma série de fenômenos físicos não-lineares, maiores detalhes e exemplos podem ser encontrados em [66]. Outra razão do grande interesse no modelo FK é que, no limite da rede para o contínuo, este modelo reduz-se ao modelo de sine-Gordon, extremamente importante na área de física do estado sólido.

Apresentamos a seguir detalhes dos resultados que obtivemos, e que estão publicados em [31].

## 4.1 O modelo e condução do calor

Sendo um modelo conhecido e amplamente estudado em física do estado sólido, o modelo FK despertou interesse também em estudos da condução do calor em uma cadeia de  $N$  osciladores, especialmente com o uso de simulações por computador. Supondo uma cadeia com  $N$  partículas de massa  $m$ , o modelo FK, conforme definido em [44], é dado por

$$H = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{P_j^2}{2m} + \frac{A}{2\pi} \left[ 1 - \cos \left( \frac{2\pi X_j}{b} \right) \right] + \frac{k}{2} (X_j - X_{j-1} - a)^2 \right\}, \quad (4.1)$$

onde  $X_j$  é a posição real da partícula e  $P_j$  o seu momento. Temos ainda que  $a$  é a distância entre as posições de equilíbrio de duas partículas vizinhas da cadeia,  $b$  é o período do potencial local e  $k$  é a constante elástica. Os autores reescrevem o

hamiltoniano em uma forma adimensional, dada por

$$H = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p_j^2}{2} + \frac{K}{(2\pi)^2} [1 - \cos(2\pi x_i)] + \frac{1}{2} (x_i - x_{i-1} - \mu)^2 \right\}. \quad (4.2)$$

Relações entre as grandezas presentes nos hamiltonianos (4.1) e (4.2) podem ser facilmente obtidas, e.g.  $\mu = a/b$ . O interessante dessa discussão que estamos apresentando é que os autores de [44] mostram uma relação entre os valores de temperatura  $T$  utilizados em suas simulações e a temperatura real  $T_r$ , dada por

$$T_r = \frac{m\omega_r^2 b^2}{k_B} T, \quad (4.3)$$

onde  $\omega_r^2 = g/m$  é a frequência de ressonância do oscilador harmônico responsável pela interação entre partículas vizinhas. Para valores típicos de átomos reais, temos que  $T_r$  está entre  $10^2 T$  e  $10^3 T$ . Assim, podemos ter uma idéia mais clara do que as temperaturas encontradas nos estudos numéricos do modelo FK realmente representam.

Terminado esse assunto, voltemos para o modelo estudado por nós [31]. Facilmente, podemos escrever o hamiltoniano do modelo FK na forma desejada (2.3). Entretanto, o modelo que estudamos não é exatamente o modelo FK, mas um sistema que está intimamente relacionado a ele. Reafirmando, trata-se de uma cadeia de  $N$  partículas, todas de massa unitária  $m_j = 1$ , com hamiltoniano (2.3). A interação entre primeiros vizinhos é harmônica

$$V(q) = \frac{\omega^2}{2} q^2, \quad (4.4)$$

e o potencial local será escrito como  $U(q) = U^{(1)}(q) + \lambda U^{(2)}(q)$ , com

$$\begin{aligned} U^{(1)}(q) &= \frac{\omega_0^2}{2} q^2, \quad \omega_0 > 0, \\ \lambda U^{(2)}(q) &= \lambda(1 - \cos q). \end{aligned} \quad (4.5)$$

A diferença entre o modelo que estudamos e o FK puro é a presença de um potencial local harmônico em (4.5). Podemos recuperar o modelo FK puro escolhendo  $\omega_0 = 0$ . A constante  $\lambda \geq 0$  nos dá a intensidade do potencial local anarmônico, que é

limitado. Note que o potencial local total  $U(q)$  é ilimitado superiormente devido à presença da parte harmônica  $U^{(1)}(q)$ . Caso tenhamos  $\lambda = 0$ , recuperamos o modelo harmônico puro.

A dinâmica é dada por (2.6), mas apresentamos abaixo as equações específicas para o modelo em questão:

$$\begin{aligned} dq_j &= p_j dt, \\ dp_j &= -[Mq_j - \omega^2(q_{j-1} + q_{j+1})]dt - \lambda \operatorname{sen}(q_j)dt - \zeta_j p_j dt + \gamma_j^{1/2} dB_j, \end{aligned} \tag{4.6}$$

onde  $M = \omega_0^2 + 2\omega^2$ . Temos também  $\gamma_j = 2\zeta_j T_j$ , uma forma mais compacta para escrevermos as equações da dinâmica acima. Lembramos que os  $B_j$  são processos de Wiener independentes, ou seja,  $\eta_j = dB_j/dt$  são ruídos brancos gaussianos com média e covariância dadas por (2.7).

Usando o resultado (2.14), apresentado na seção 2.1.1, vemos que o fluxo de energia no estado estacionário de não-equilíbrio para o modelo FK é caracterizado pelo cálculo da função de correlação de dois pontos apenas. No entanto, a anarmonicidade do potencial local impede que consigamos resolver as equações da dinâmica (4.6), como foi feito de maneira direta para o modelo puramente harmônico na seção 2.1.2.

Uma vez que não conseguimos resolver as equações diferenciais estocásticas não-lineares da dinâmica do modelo proposto, mostraremos, na próxima seção, a abordagem desenvolvida ao longo dos trabalhos do grupo, que permite que contornemos o problema, construindo um formalismo integral para o cálculo das funções de correlação.

## 4.2 O formalismo integral

Inicialmente, escreveremos as equações dadas em (4.6) no espaço de fase  $\phi = (q, p) \in \mathbb{R}^{2N}$ . Temos

$$d\phi = -A\phi dt - \lambda \mathcal{U}'(\phi)dt + \sigma dB. \tag{4.7}$$

Relembrando rapidamente, as matrizes  $A$  e  $\sigma$  são de tamanho  $2N \times 2N$  e têm a forma

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ \Phi & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2\Gamma\mathcal{T} \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

onde  $\Gamma$  e  $\mathcal{T}$  são, respectivamente, as matrizes diagonais dos acoplamentos  $\zeta_j$  e das temperaturas  $T_j$ . Sobre as constantes de acoplamento, voltamos a dizer: o caso mais interessante é quando  $\zeta_j \neq 0$  somente para as extremidades da cadeia,  $j = 1$  e  $j = N$ . Entretanto, por motivos que serão expostos ao longo do capítulo, deixaremos  $\zeta_j > 0$  arbitrário por enquanto. Os  $N$  ruídos  $dB_j$  presentes em metade das equações de (4.6) são estendidos de maneira direta para um vetor  $dB$  com  $2N$  coordenadas, como feito na seção 2.1.2. A matriz  $\Phi = \omega_0^2 \mathbb{I}_N + \omega^2(-\Delta)$ , onde  $\Delta$  é o Laplaciano da cadeia

$$-\Delta = \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & -1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

O termo não-linear em (4.7) é dado pelo vetor  $\mathcal{U}'(\phi)$ , que também possui  $2N$  coordenadas, definidas da seguinte maneira: para o índice  $1 \leq j \leq N$ , temos  $[\mathcal{U}'(\phi)]_j = 0$  e  $[\mathcal{U}'(\phi)]_{j+N} = \sin \phi_j$ .

As equações apresentadas em (4.6) e em (4.7) são totalmente equivalentes. Assim, se não somos capazes de resolver as primeiras, também não conseguiremos resolver as últimas. Todavia, iremos preferir a dinâmica representada no espaço de fase (4.7), pois é dessa forma que encontramos a solução geral do modelo puramente harmônico na seção 2.1.2, e como veremos a seguir, este é o nosso caminho para estudar o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio de cadeias com potenciais anarmônicos: como não sabemos resolver equações diferenciais estocásticas não-lineares, iremos obter inicialmente a solução da parte harmônica do problema. Posteriormente, de posse de uma importante e conhecida ferramenta da teoria de equações diferenciais estocásticas, o teorema de Girsanov [29], recuperaremos a ação dos termos que foram inicialmente desprezados da dinâmica completa do problema.

### 4.2.1 Problema completamente isolado

A fim de conseguirmos encontrar uma solução da dinâmica do modelo estudado, devemos tomar a constante  $\lambda = 0$  em (4.7). Deste modo, reduzimos o problema a um modelo harmônico, de solução conhecida (2.23).

Solucionaremos inicialmente um problema ainda mais simples: além de desconsiderarmos a anarmonicidade do potencial local, “desligaremos” também a interação linear entre as partículas da cadeia, apresentaremos depois os motivos que nos levam a esta escolha. Para trabalhar nesse problema simplificado, mudaremos um pouco a notação apresentada anteriormente, a fim de isolar completamente a interação propriamente dita. Vamos definir a matriz  $J$ , de tamanho  $N \times N$ , como

$$J = \omega^2 \begin{pmatrix} 0 & -1 & & & \\ -1 & 0 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 0 & -1 \\ & & & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Em palavras, a matriz  $J$  nada mais é do que o Laplaciano (4.9) sem a diagonal, i.e.  $J = \omega^2[(-\Delta) - 2\mathbb{I}_N]$ . Desta forma, o hamiltoniano do nosso modelo tipo FK pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_j^2}{2} + \frac{M}{2} q_j^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^N q_j J_{j,l} q_l. \quad (4.11)$$

Olhando para a dinâmica no espaço de fase (4.7), podemos separar a matriz  $A$  em duas partes,  $A = A_0 + \mathcal{J}$ , com

$$A_0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbb{I}_N \\ M\mathbb{I}_N & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Além de desligarmos o potencial local anarmônico tomando  $\lambda = 0$ , também desprezaremos inicialmente a interação entre os vizinhos da cadeia, retirando a ação da matriz  $\mathcal{J}$  da dinâmica (4.7). Logo, o problema inicial reduz-se a resolver a equação diferencial estocástica

$$d\phi(t) = -A_0\phi(t)dt + \sigma dB(t). \quad (4.13)$$

Obviamente, resolver a equação acima não é equivalente a resolver a dinâmica completa (4.7), trata-se somente de um primeiro passo na obtenção da solução.

A solução da equação (4.13) acima é o processo de Ornstein-Uhlenbeck dado por

$$\phi(t) = e^{-A_0 t} \phi(0) + \int_0^t ds e^{-A_0(t-s)} \sigma \eta(s), \quad (4.14)$$

onde  $\eta = dB/dt$ . Escolhemos arbitrariamente a condição inicial  $\phi(0) = 0$ , o que é irrelevante para as propriedades do sistema no estado estacionário se  $A_0$  for estável, como discutido na seção 2.1.2 e como veremos ser verdade para esse caso. Temos que o processo estocástico gaussiano (4.13) tem covariância

$$\mathcal{C}_0(t, t') \equiv \langle \phi(t) \phi^T(t') \rangle = \begin{cases} e^{-A_0(t-t')} \mathcal{C}_0(t', t'), & \text{se } t \geq t', \\ \mathcal{C}_0(t, t) e^{-A_0^T(t'-t)}, & \text{se } t < t', \end{cases} \quad (4.15)$$

onde

$$\mathcal{C}_0(t, t) = \int_0^t ds e^{-A_0 s} \sigma^2 e^{-A_0^T s}. \quad (4.16)$$

Todas as passagens acima foram devidamente apresentadas na seção 2.1.2.

Para esse processo isolado (4.13), a covariância no estado estacionário  $C_0$ , é dada simplesmente tomando-se o limite

$$C_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{C}_0(t, t).$$

Conforme discutido no apêndice A, a matriz  $A_0$  é estável se  $\zeta_j > 0$  para todo  $j \in \{1, \dots, N\}$ , e portanto o limite acima existe. Mais do que isso, a estabilidade de  $A_0$  nos garante que podemos encontrar a covariância no estado estacionário  $C_0$  resolvendo a equação matricial

$$A_0 C_0 + C_0 A_0^T = \sigma^2, \quad (4.17)$$

usando o teorema 2.2 de [50].

Deixando momentaneamente as contas de lado, podemos achar a solução  $C_0$  de uma maneira intuitiva e direta. Como desligamos não só a anarmonicidade do problema inicial definido pelo modelo FK, mas também a interação entre os sítios vizinhos da cadeia, temos que na verdade nosso sistema consiste de  $N$  partículas

isoladas entre si, cada uma em contato com seu próprio banho térmico a uma temperatura  $T_j$ . Lembremos apenas que as temperaturas  $T_j$  não são arbitrariamente escolhidas, apenas as das extremidades  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ . As demais serão determinadas pela condição de auto-consistência (2.17). Em outras palavras, temos  $N$  subsistemas independentes, cada um em equilíbrio a uma temperatura  $T_j$ , que é a temperatura do seu banho térmico. Como podemos separar os sistemas, cada subsistema tem um hamiltoniano  $\mathcal{H}_j$  dado por

$$\mathcal{H}_j(q_j, p_j) = \frac{p_j^2}{2} + \frac{M}{2} q_j^2 = \begin{pmatrix} q_j & p_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_j \\ p_j \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Assim sendo, do conhecido formalismo da mecânica estatística de equilíbrio, esperamos que cada subsistema tenha distribuição dada pelo fator de Boltzmann  $e^{-T_j^{-1}\mathcal{H}_j}$ , o que nos dá

$$\langle q_j^2 \rangle = \frac{T_j}{M}, \quad \langle p_j^2 \rangle = T_j, \quad \langle q_j p_j \rangle = 0.$$

Além disso, como os  $N$  subsistemas são isolados uns dos outros, temos

$$\langle q_j q_l \rangle = \langle q_j p_l \rangle = \langle p_j p_l \rangle = 0,$$

se  $j \neq l$ . Tendo isso em vista, esperamos que a covariância  $C_0$  seja

$$C_0 = \begin{pmatrix} M^{-1}\mathcal{T} & 0 \\ 0 & \mathcal{T} \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Uma vez que  $A_0$  é estável e  $\sigma^2$  é não-negativa, a solução de (4.17) existe e é única. Substituindo a matriz  $C_0$  acima em (4.17), vemos que ela é a solução dessa equação matricial.

A vantagem de lidarmos inicialmente com um sistema completamente isolado, como estamos fazendo agora, não é que conseguimos encontrar uma solução explícita para a covariância no estado estacionário. Por exemplo, se não desligarmos a interação entre vizinhos próximos e tomarmos todos os acoplamentos entre sítios e banhos com o mesmo valor  $\zeta_j = \zeta > 0$ , recuperamos o modelo estudado em [16], cuja solução para a covariância foi discutida na seção 2.4.2. O que nos leva a desacoplar a interação entre os sítios é a facilidade no cálculo da covariância fora do

estado estacionário  $\mathcal{C}(t, t')$ , isto é, conseguimos obter explicitamente a função de dois pontos – e consequentemente todas as outras, dado que o processo é gaussiano – para quaisquer valores de  $t$  e  $t'$ , durante a relaxação do modelo. Essa propriedade é de suma importância na construção do formalismo integral.

Olhando a expressão da covariância  $\mathcal{C}_0(t, t')$  em (4.15), vemos que é necessário que saibamos calcular a matriz  $e^{-A_0 t}$ . Este cálculo encontra-se no apêndice A, para uma matriz  $A_0$  mais geral do que a matriz (4.12), usada para esse caso específico. Como mostrado no apêndice A, a matriz exponencial  $e^{-A_0 t}$  de tamanho  $2N \times 2N$  pode ser separada em  $N$  matrizes de tamanho  $2 \times 2$ , denominadas  $(e^{-A_0 t})^{(j)}$  para  $1 \leq j \leq N$ , e que pela equação (A.20) são dadas por

$$(e^{-A_0 t})^{(j)} = e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \left[ \cosh(\rho_j t) \mathbb{I}_2 + \frac{\sinh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2} & 1 \\ -M & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right], \quad (4.20)$$

com  $\rho_j = [(\zeta_j/2)^2 - M]^{1/2}$ . Note que se  $\zeta_j < 2M^{1/2}$ , então  $\rho_j$  será um número imaginário puro, o que não afeta a evolução temporal, uma vez que simplesmente trocaremos  $\cosh(\rho_j t)$  por  $\cos(\rho_j t)$ , e  $\sinh(\rho_j t)$  por  $\sen(\rho_j t)$ . Desta forma, temos uma expressão para  $e^{-A_0 t}$ , que substituída nas equações (4.15) e (4.16) nos dá a covariância  $\mathcal{C}_0(t, t')$  do processo estocástico completamente isolado (4.13). Dados então dois índices  $k_1, k_2 \in \{1, \dots, 2N\}$ , a função de correlação de dois pontos  $\langle \phi_{k_1}(t_1) \phi_{k_2}(t_2) \rangle$  é

$$\langle \phi_{k_1}(t_1) \phi_{k_2}(t_2) \rangle = \int \phi_{k_1}(t_1) \phi_{k_2}(t_2) d\mu_{\mathcal{C}_0} = [\mathcal{C}_0(t_1, t_2)]_{k_1, k_2}. \quad (4.21)$$

Uma vez que o processo estocástico simplificado (4.13) é gaussiano, conhecida a covariância temos todas as funções de correlação. Temos que  $d\mu_{\mathcal{C}_0}$  é uma medida gaussiana dada por

$$d\mu_{\mathcal{C}_0} = \frac{\exp \left[ -\frac{1}{2} (\phi, \mathcal{C}_0^{-1} \phi) \right] d\phi}{\int \exp \left[ -\frac{1}{2} (\phi, \mathcal{C}_0^{-1} \phi) \right] d\phi}, \quad (4.22)$$

onde  $(\cdot, \cdot)$  é o produto interno em  $\mathbb{R}^{2N}$  e  $d\phi = d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_{2N}$ .

Contudo, queremos a solução do problema completo (4.7), muito mais complicada por conter ainda uma interação entre os sítios da cadeia, responsável por acoplar os  $N$  subsistemas que são inicialmente isolados, e um termo não-linear local.

Usaremos o teorema de Girsanov, uma conhecida ferramenta do cálculo diferencial estocástico [29, 30], para recuperar a ação da interação entre as partículas do sistema e do potencial local anarmônico. Este teorema nos dará uma medida  $\mu$  para o processo completo (4.7) em função da medida gaussiana  $\mu_{\mathcal{C}_0}$ , relacionada ao processo isolado (4.13). Chamaremos, a fim de diferenciar os processos, de  $\varphi(t)$  a solução do processo completo, enquanto  $\phi(t)$  é a solução do processo isolado. Exemplificando, temos que a função de dois pontos no processo completo, segundo o teorema de Girsanov, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\langle \varphi_{k_1}(t_1)\varphi_{k_2}(t_2) \rangle = \int \varphi_{k_1}(t_1)\varphi_{k_2}(t_2)d\mu = \frac{\int \phi_{k_1}(t_1)\phi_{k_2}(t_2)Z(t)d\mu_{\mathcal{C}_0}}{\int Z(t)d\mu_{\mathcal{C}_0}}, \quad (4.23)$$

com  $t > t_1, t_2$ . A seguir, daremos a expressão do fator  $Z(t)$ , que relaciona as duas medidas  $\mu$  e  $\mu_{\mathcal{C}_0}$ .

Por ora, comentaremos a respeito do uso do teorema de Girsanov. Uma das hipóteses necessárias para utilização do teorema [29] é cumprida caso tenhamos  $\zeta_j > 0, \forall j \in \{1, \dots, N\}$ . Esse é o principal motivo pelo qual devemos manter todos os osciladores ligados a banhos térmicos em nossa abordagem do problema. Além disso, as demais hipóteses do teorema de Girsanov são cumpridas: primeiramente temos que o processo desacoplado é uma difusão de Itô [29]; e a função que nos dá a diferença entre o processo completo e o daesacoplado também atende às condições exigidas, vide [29] e a definição de  $u$  na equação (4.24) a seguir.

No restante do capítulo, usaremos a notação dada a seguir para os índices:  $j$  denota os índices pequenos ( $j \in \{1, \dots, N\}$ ), ligados à posição das partículas da cadeia, i.e.  $\phi_j = q_j$ . Já  $i$  denota os índices grandes ( $i \in \{N + 1, \dots, 2N\}$ ), ligados ao momento das partículas, i.e.  $\phi_i = p_{i-N}$ . Por fim, o índice  $k$  corre sobre todos os valores ( $k \in \{1, \dots, 2N\}$ ), e será usado especialmente em somatórios sobre os índices do vetor  $\phi$  e das matrizes presentes no problema.

Vamos chamar de  $u$  o vetor de  $\mathbb{R}^{2N}$  que nos dá a diferença entre o processo completo (4.7) e o processo simplificado (4.13). Temos então que  $u_j = 0$  e

$$\gamma_i^{1/2}u_i(t) = -\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(t) - \lambda \text{sen}(\phi_{i-N}(t)). \quad (4.24)$$

No primeiro termo do lado direito da equação acima existe uma soma sobre o índice  $j$ . Aliás, de agora em diante, adotaremos a notação de soma implícita sobre os índices repetidos em um termo, sem a necessidade de usar o somatório para não sobrecarregar as passagens seguintes. Observamos que as constantes que nos dão a intensidade dos ruídos estocásticos segundo (2.7), podem ser definidas como  $\gamma_j = 0$  e  $\gamma_i = 2\zeta_{i-N}T_{i-N}$ . Segundo o teorema de Girsanov, o fator corretivo  $Z(t)$  é

$$Z(t) = \exp \left[ \int_0^t (u, dB(s)) - \frac{1}{2} \int_0^t \|u(s)\|^2 ds \right], \quad (4.25)$$

onde a norma em  $\mathbb{R}^{2N}$  é dada pelo produto interno,  $\|u(s)\|^2 = (u(s), u(s))$ . De (4.13), podemos ver que  $dB(t)$ , presente em (4.25) é dado por

$$\begin{aligned} \gamma_j^{1/2} dB_j(t) &= 0, \\ \gamma_i^{1/2} dB_i(t) &= d\phi_i + (A_0)_{i,k} \phi_k(t) dt, \end{aligned}$$

onde novamente está implícita a soma sobre  $k$  na segunda equação acima. Temos então que

$$\begin{aligned} (u(s), dB(s)) &= \gamma_i^{-1} u_i(s) dB_i(s) \\ &= -\gamma_i^{-1} [\mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) + \lambda \text{sen}(\phi_{i-N}(s))] [d\phi_i(s) + (A_0)_{i,k} \phi_k(s) ds] \end{aligned} \quad (4.26)$$

Usaremos a fórmula de Itô para simplificar a expressão acima. Para tanto, calcularemos o diferencial  $d(\mathcal{J}_{i,j} \phi_j \phi_i)$ , que será

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

Entretanto, como não há ruído atuando em  $d\phi_j$  segundo as equações (4.6), temos que o último termo do lado direito da equação acima é nulo, pois  $d\phi_j d\phi_i = 0$ , segundo as regras do cálculo de Itô. Vemos também de (4.6) que  $d\phi_j = \phi_{j+N} dt$ , logo

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

Analogamente, calculando o diferencial  $d(\text{sen}(\phi_{i-N}) \phi_i)$ , temos pela fórmula de Itô

$$\begin{aligned} d(\text{sen}(\phi_{i-N}) \phi_i) &= \cos(\phi_{i-N}) \phi_i d\phi_{i-N} + \text{sen}(\phi_{i-N}) d\phi_i + \\ &\quad + \cos(\phi_{i-N}) d\phi_{i-N} d\phi_i - \frac{1}{2} \text{sen}(\phi_{i-N}) \phi_i (d\phi_{i-N})^2. \end{aligned}$$

Usando mais uma vez o cálculo de Itô, podemos ver que os dois últimos termos do lado direito da equação acima são nulos, pois  $d\phi_{i-N}d\phi_i = 0 = (d\phi_{i-N})^2$ . Assim

$$\text{sen}(\phi_{i-N})d\phi_i = d(\text{sen}(\phi_{i-N})\phi_i) - \cos(\phi_{i-N})\phi_i^2 dt,$$

onde usamos novamente (4.6) para ver que  $d\phi_{i-N} = \phi_i dt$ . Por fim, temos

$$\begin{aligned} \|u(s)\|^2 &= u_i(s)u_i(s) = \\ &= \gamma_i^{-1}\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(s)\mathcal{J}_{i,j'}\phi_{j'}(s) + \lambda^2\text{sen}^2(\phi_{i-N}(s)) + 2\lambda\text{sen}(\phi_{i-N}(s))\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(s). \end{aligned}$$

Substituindo os termos acima no fator  $Z(t)$  em (4.25), podemos reescrevê-lo como

$$\begin{aligned} Z(t) &= \exp\{-[F_\lambda(t) - F_\lambda(0)] - [F_J(t) - F_J(0)]\} \times \\ &\quad \exp\left\{-\int_0^t W_J(\phi(s))ds - \int_0^t W_\lambda(\phi(s))ds - \int_0^t W_{\lambda J}(\phi(s))ds\right\}, \end{aligned} \quad (4.27)$$

onde  $F_\lambda(t)$  e  $F_J(t)$  são os “termos de fronteira”

$$\begin{aligned} F_J(t) &= \gamma_i^{-1}\phi_i(t)\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(t), \\ F_\lambda(t) &= \gamma_i^{-1}\lambda \text{sen}(\phi_{i-N}(t))\phi_i(t), \end{aligned} \quad (4.28)$$

e os demais termos são

$$\begin{aligned} W_J(\phi(s)) &= -\gamma_i^{-1}\phi_i(s)\mathcal{J}_{i,j}\phi_{j+N}(s) + \phi_k(s)(A_0^T)_{k,i}\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(s) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\phi_{j'}(s)\mathcal{J}_{j',i}^T\gamma_i^{-1}\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(s), \\ W_\lambda(\phi(s)) &= -\gamma_i^{-1}\lambda(\phi_i(s))^2\cos(\phi_{i-N}(s)) + \gamma_i^{-1}\lambda \text{sen}(\phi_{i-N}(s))(A_0)_{i,k}\phi_k(s) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\gamma_i^{-1}\lambda^2\text{sen}^2(\phi_{i-N}(s)), \\ W_{\lambda J}(\phi(s)) &= \gamma_i^{-1}\lambda \text{sen}(\phi_{i-N}(s))\mathcal{J}_{i,j}\phi_j(s). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Está construído o nosso formalismo integral para o cálculo das funções de correlação do modelo FK. Vamos calcular então o fluxo de calor no estado estacionário, que será dado por (2.14). Observando a expressão do potencial  $V(q)$  em (4.4), e também que consideramos somente interação entre primeiros vizinhos conforme

está claro na matriz  $J$  definida em (4.10), vemos que a somatória presente em (2.14) reduz-se a um único termo,  $r = j + 1$ . Assim o fluxo de calor desse modelo é

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{j \rightarrow} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\omega^2}{2} (\varphi_j(t) - \varphi_{j+1}(t)) (\varphi_{j+N}(t) - \varphi_{j+1+N}(t)) = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{-J_{j,j+1}}{2} (\varphi_j(t) - \varphi_{j+1}(t)) (\varphi_{j+N}(t) - \varphi_{j+1+N}(t)), \end{aligned} \quad (4.30)$$

onde lembramos que  $\varphi(t)$  é a solução do problema completo. Dados dois índices  $1 \leq v, u \leq N$ , precisamos calcular então a função de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N}(t) \varphi_v(t) \rangle$ , que pode ser calculada usando (4.23). Entretanto, como podemos ver nas equações (4.27) a (4.29), a forma do fator  $Z(t)$  é bem complicada, sendo que seu cálculo exato deve ser um problema tão difícil quanto resolver diretamente o processo estocástico completo. Assim, faremos um cálculo perturbativo da função de dois pontos: assumiremos que a anarmonicidade do potencial local e a interação entre as partículas da cadeia são fracas, ou seja, os parâmetros  $\lambda$  e  $J$  são considerados pequenos. Expandiremos as exponenciais presentes em (4.27) em primeira ordem nesses parâmetros, desprezando inclusive termos de ordem  $\mathcal{O}(\lambda J)$ . Sobre o tratamento perturbativo: caso tivéssemos  $\lambda = 0$ , o processo completo seria puramente harmônico, e assim a perturbação seria rigorosamente válida para pequenos valores da interação entre as partículas [64]. Como o potencial anarmônico  $U^{(2)}(q)$  é limitado, acreditamos que a perturbação também seja válida para pequenos valores de  $\lambda$ .

Expandindo a função de dois pontos em primeira ordem em  $\lambda$  e  $J$ , iremos obter

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle &\equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) Z(t) d\mu_{\mathcal{C}_0}}{\int Z(t) d\mu_{\mathcal{C}_0}} \cong \\ &\cong \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) \rangle_0 + \\ &\quad - \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_J(\phi(t)) \rangle_0 - \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_J(\phi(0)) \rangle_0] + \\ &\quad - \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_\lambda(\phi(t)) \rangle_0 - \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_\lambda(\phi(0)) \rangle_0] + \\ &\quad - \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds [W_J(\phi(s)) + W_\lambda(\phi(s))] \right\rangle_0, \end{aligned} \quad (4.31)$$

onde denotamos por  $\langle \cdot \rangle_0$  a média com respeito a medida gaussiana (4.22) do processo

simplificado. Temos ainda a notação de função truncada  $\langle a; b \rangle = \langle ab \rangle - \langle a \rangle \langle b \rangle$ . Obviamente, por tratar-se de uma aproximação em primeira ordem, o termo cruzado  $W_{\lambda J}(\phi(s))$  é descartado de início.

Iremos calcular a função de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle$  definida acima separando termo a termo. O primeiro termo em (4.31) é simples

$$\mathbb{T}^{(0)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) \rangle_0 = (C_0)_{u+N, v} = 0, \quad (4.32)$$

conforme podemos ver em (4.19), que é o termo proveniente da covariância do processo simplificado sem a inclusão dos termos anarmônicos e da interação. Mostraremos agora os demais termos de (4.31), começando pelos provenientes da interação linear entre os vizinhos da cadeia. Temos

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(1)} &\equiv - \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_J(\phi(t)) \rangle_0 = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \phi_i(t) \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} \phi_j(t) \right\rangle_0. \end{aligned}$$

As constantes  $\mathcal{J}_{i,j}/(2\zeta_{i-N} T_{i-N})$  não influem na média. Devemos calcular então uma função truncada de quatro pontos

$$\begin{aligned} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \phi_i(t) \phi_j(t) \rangle_0 &= \langle \phi_{u+N}(t) \phi_i(t) \rangle_0 \langle \phi_v(t) \phi_j(t) \rangle_0 + \\ &+ \langle \phi_{u+N}(t) \phi_j(t) \rangle_0 \langle \phi_u(t) \phi_i(t) \rangle_0. \end{aligned}$$

A igualdade acima segue do fato da média ser calculada com respeito a uma medida gaussiana e da definição de função truncada. Da covariância  $C_0$  calculada em (4.19), podemos ver que as duas médias do último termo são iguais a zero, pois misturam índices grandes ( $u$  e  $i$ ) com índices pequenos ( $v$  e  $j$ ), e  $C_0$  é diagonal. Temos então

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(1)} &= - \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} (C_0)_{u+N, i} (C_0)_{v, j} = - \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} T_u \delta_{u+N, i} \frac{T_v}{M} \delta_{v, j} = \\ &= - \frac{J_{u,v} T_v}{2\zeta_u M}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Olhando agora o termo da fronteira no tempo inicial  $t_0 = 0$ , temos

$$\mathbb{T}_J^{(1')} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_u(t) \phi_v(t); F_J(\phi(0)) \rangle_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_u(t) \phi_v(t); \phi_i(0) \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} \phi_j(0) \right\rangle_0.$$

Lembrando que escolhemos como condição inicial  $\phi(0) = 0$  na seção 2.1.2, temos  $\mathbb{T}_J^{(1')} = 0$ . Porém, podemos mostrar essa igualdade mesmo para uma condição inicial arbitrária. Para isso, devemos conhecer completamente a matriz  $\mathcal{C}_0(t, t')$ , mais especificamente nesse caso  $\mathcal{C}_0(t, 0)$ . Assim temos, por (4.15) e (4.16)

$$\mathcal{C}_0(t, 0) = e^{-A_0 t} \mathcal{C}_0(0, 0) = e^{-A_0 t} \sigma^2.$$

Podemos ver que  $\mathcal{C}_0(t, 0) \propto e^{-\zeta t/2}$ , e assim

$$\mathbb{T}_J^{(1')} \propto e^{-\zeta t/2} \rightarrow 0, \text{ quando } t \rightarrow \infty.$$

Calcularemos agora um termo vindo de  $W_J(\phi(s))$ , para exemplificar como é feito o cálculo dos termos integrais em (4.27). Para isso, usaremos que

$$\mathcal{C}_0(t, s) = e^{-A_0(t-s)} \mathcal{C}_0 + \mathcal{O}(e^{-\zeta(t+s)/2}), \quad \text{se } t > s. \quad (4.34)$$

A expansão acima não é uma aproximação no caso em que estamos interessados, que é no limite  $t \rightarrow \infty$ . Tomando como exemplo o primeiro termo de  $W_J(\phi(s))$  em (4.29)

$$\mathbb{T}_J^{(2)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds \phi_i(s) \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} \phi_{j+N}(s) \right\rangle_0.$$

Usando (4.34) e o fato da média acima ser calculada com respeito à medida gaussiana  $d\mu_{\mathcal{C}_0}$ , obtemos

$$\mathbb{T}_J^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} \int_0^t ds \left[ (e^{-A_0(t-s)})_{u+N,i} T_{i-N} \delta_{u+N,i} (e^{-A_0(t-s)})_{v,j+N} T_j \delta_{v,j} + (e^{-A_0(t-s)})_{u+N,j+N} T_j \delta_{u,j} (e^{-A_0(t-s)})_{v,i} T_{i-N} \delta_{v+N,i} \right].$$

Substituindo os elementos de  $e^{-A_0 t}$  dados por (4.20) na expressão acima, temos

$$\mathbb{T}_J^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds e^{-\frac{\zeta_u + \zeta_v}{2} s} \left\{ \frac{J_{u,v} T_v}{\zeta_u} \left[ \cosh(\rho_u s) - \frac{\zeta_u}{2\rho_u} \sinh(\rho_u s) \right] \frac{1}{\rho_v} \sinh(\rho_v s) + \frac{J_{v,u} T_u}{\zeta_v} \left[ \cosh(\rho_u s) - \frac{\zeta_u}{2\rho_u} \sinh(\rho_u s) \right] \frac{1}{\rho_v} \sinh(\rho_v s) \right\}.$$

O cálculo da integral acima é trabalhoso, porém direto. Obtemos

$$\mathbb{T}_J^{(2)} = 0 \quad (4.35)$$

Olhando cuidadosamente para a expressão de  $W_J(\phi(s))$ , vemos que o último termo deste é de ordem  $\mathcal{O}(J^2)$ , logo não entrará nas contas de primeira ordem que estamos apresentando. No segundo termo temos o elemento de matriz  $(A_0)_{i,k}$ , que pode ser escrito como

$$(A_0)_{i,k} = M\delta_{i,k+N} + \zeta_{i-N}\delta_{i,k}.$$

Assim, procedendo como feito no cômputo de  $\mathbb{T}_J^{(2)}$ , temos

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(3)} &\equiv - \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t)\phi_v(t); \int_0^t ds [\phi_{i-N}(s)M + \phi_i(s)\zeta_{i-N}] \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N}T_{i-N}} \phi_j(s) \right\rangle_0 = \\ &= \frac{J_{v,u}T_u}{M(\zeta_u + \zeta_v)} + \frac{J_{u,v}T_v\zeta_v}{2M\zeta_u(\zeta_u + \zeta_v)} - \frac{J_{u,v}T_v}{2M(\zeta_u + \zeta_v)} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Somando  $\mathbb{T}_J^{(1)}$ ,  $\mathbb{T}_J^{(2)}$  e  $\mathbb{T}_J^{(3)}$ , dados respectivamente pelas equações (4.33), (4.35) e (4.36), teremos a contribuição da interação harmônica para a função de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N}\varphi_v \rangle$

$$\mathbb{T}_J^{(1)} + \mathbb{T}_J^{(2)} + \mathbb{T}_J^{(3)} = \frac{J_{v,u}T_u - J_{u,v}T_v}{(\zeta_u + \zeta_v)M}. \quad (4.37)$$

Conforme comentaremos a seguir, a expressão acima está intimamente ligada aos resultados já conhecidos para modelos harmônicos [21] e [16]. Isso é esperado, uma vez que os termos apresentados acima vêm da parte harmônica do fator de correção  $Z(t)$  presente na fórmula de Girsanov, dado por (4.27).

Agora que já computamos todos os termos de ordem  $\mathcal{O}(J)$ , calcularemos os termos devidos à anarmonicidade do potencial  $\lambda U^{(2)}(q)$ . Olhando inicialmente para o termo de fronteira  $F_\lambda(\phi(t))$  em (4.28), temos

$$\mathbb{T}_\lambda^{(1)} \equiv - \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t)\phi_v(t); \frac{\lambda}{2\zeta_{i-N}T_{i-N}} \text{sen}(\phi_{i-N}(t))\phi_i(t) \right\rangle_0$$

Detalharemos a seguir, de maneira breve, um procedimento que nos permitirá efetuar as contas dos termos a seguir. Primeiramente, escreveremos

$$\begin{aligned} \cos \phi_{i-N} &= \frac{1}{2}(e^{+i\phi_{i-N}} + e^{-i\phi_{i-N}}), \\ \text{sen} \phi_{i-N} &= \frac{1}{2i}(e^{+i\phi_{i-N}} - e^{-i\phi_{i-N}}). \end{aligned}$$

Usamos a letra romana  $i$  para denotar o número imaginário,  $i^2 = -1$ , para que não haja nenhuma confusão com a letra  $i$  usada para índices grandes,  $N + 1 \leq i \leq 2N$ . Segue

$$\mathbb{T}_\lambda^{(1)} = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\lambda}{2\zeta_{i-N} T_{i-N}} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \frac{e^{+i\phi_{i-N}(t)} - e^{-i\phi_{i-N}(t)}}{2i} \phi_i(t) \right\rangle_0$$

Precisaremos também de um vetor arbitrário  $h \in \mathbb{R}^{2N}$ . Podemos ver que

$$\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) e^{+i\phi_{i-N}(t)} \phi_i(t) \rangle_0 = \left( \frac{1}{i} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial h_{u+N} \partial h_v \partial h_i} \left[ \int \exp(+ih \cdot \phi) d\mu_{\mathcal{C}_0} \right]_{h=h_0},$$

onde  $h \cdot \phi$  denota o produto interno usual em  $\mathbb{R}^{2N}$ , e  $h_0$  é o vetor que tem todas as suas coordenadas nulas, exceto por  $h_{i-N} = 1$ , que é o índice proveniente de  $\text{sen}(\phi_{i-N}(t))$  na definição de  $\mathbb{T}_\lambda^{(1)}$ . Por outro lado, temos

$$\int \exp(+ih \cdot \phi) d\mu_{\mathcal{C}_0} = \exp \left[ -\frac{1}{2} h \cdot (\mathcal{C}_0 h) \right],$$

Juntando as duas últimas equações, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) e^{+i\phi_{i-N}(t)} \phi_i(t) \rangle_0 &= \left( \frac{1}{i} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial h_{u+N} \partial h_v \partial h_i} \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{2} h \cdot (\mathcal{C}_0 h) \right] \right\}_{h_{i-N}=1} = \\ &= T_u \frac{T_v}{M} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{T_v}{M} \right) \delta_{u+N,i} \delta_{v,i-N}. \end{aligned}$$

De modo completamente análogo, teremos

$$\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) e^{-i\phi_{i-N}(t)} \phi_i(t) \rangle_0 = \left( \frac{1}{i} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial h_{u+N} \partial h_v \partial h_i} \left[ \int \exp(+ih \cdot \phi) d\mu_{\mathcal{C}_0} \right]_{h_{i-N}=-1}.$$

Obtemos por fim

$$\mathbb{T}_\lambda^{(1)} = -\lambda \frac{T_v}{2M\zeta_v} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{T_v}{M} \right) \delta_{u,v}. \quad (4.38)$$

O termo seguinte é

$$\mathbb{T}_\lambda^{(2)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds \frac{1}{2\zeta_{i-N} M} (\phi_i(s))^2 \cos(\phi_{i-N}(s)) \right\rangle_0.$$

Procederemos do mesmo modo feito para calcular o termo anterior. Após algumas contas, obtemos

$$\mathbb{T}_\lambda^{(2)} = \lambda \frac{T_v^2}{4M^2\zeta_v} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{T_v}{M} \right) \delta_{u,v}. \quad (4.39)$$

Por fim, dado o último termo

$$\mathbb{T}_\lambda^{(3)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds \operatorname{sen}(\phi_{i-N}(s)) \frac{1}{2\zeta_{i-N}M} (A_0)_{i,k} \phi_k(s) \right\rangle_0,$$

temos

$$\mathbb{T}_\lambda^{(3)} = \lambda \frac{T_v}{2M\zeta_v} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{T_v}{M}\right) \delta_{u,v} - \lambda \frac{T_v^2}{4M^2\zeta_v} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{T_v}{M}\right) \delta_{u,v}. \quad (4.40)$$

Podemos ver claramente das equações (4.38), (4.39) e (4.40) que vale

$$\mathbb{T}_\lambda^{(1)} + \mathbb{T}_\lambda^{(2)} + \mathbb{T}_\lambda^{(3)} = 0. \quad (4.41)$$

Assim, podemos concluir que a anarmonicidade fraca não influi na função de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle$ , e conseqüentemente no fluxo de calor no estado estacionário, uma vez que a expansão em  $\mathcal{O}(\lambda)$  é igual a zero. Podemos adiantar então que esse modelo, similar ao Frenkel-Kontorova, quando acoplado a banhos térmicos somente em suas extremidades, não obedecerá à lei de Fourier no regime de fraca anarmonicidade, resultado concordante com a figura 2.2, retirada de [57].

Portanto, a função de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle$ , em primeira ordem na anarmonicidade  $\lambda$  e na interação  $J$  é

$$\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle = \frac{J_{v,u} T_u - J_{u,v} T_v}{(\zeta_u + \zeta_v) M}. \quad (4.42)$$

Com esse resultado, podemos obter o fluxo de calor no estado estacionário, especialmente no caso de não-equilíbrio, dado por (4.30). Para o caso em equilíbrio, temos  $T_j = T$ , para todo  $1 \leq j \leq N$ . Como  $J$  é uma matriz simétrica, vale  $J_{u,v} = J_{v,u}$ , e assim a condição de equilíbrio nos leva a  $\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle = 0$ , e portanto não há fluxo nesse caso, como esperado.

Podemos agora facilmente obter o fluxo de calor no estado estacionário para esse modelo. Basta substituímos (4.42) na expressão (4.30), que obtemos o fluxo médio de energia do  $j$ -ésimo sítio da cadeia para seu próximo vizinho, o sítio  $j+1$ , dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{-(J_{j,j+1})^2 T_{j+1} - T_j}{M \zeta_j + \zeta_{j+1}} = \frac{(J_{j,j+1})^2 T_j - T_{j+1}}{M \zeta_j + \zeta_{j+1}}, \quad (4.43)$$

para  $j \in \{1, \dots, N-1\}$ . Podemos notar que o resultado acima é consistente com a definição dada para o fluxo em (2.14):  $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} > 0$  se  $T_1 > T_N$ , ou seja, realmente o calor flui do banho mais quente para o mais frio.

Vamos usar agora a condição de auto-consistência  $\langle R_j \rangle = 0$ , juntamente com o fato de que a energia  $H_j$  de cada sítio é constante no estado estacionário, i.e.  $\langle dH_j/dt \rangle = 0$ . Dessa condições podemos concluir facilmente que, para qualquer sítio no interior da cadeia, vale a relação

$$\mathcal{F}_{j-1 \rightarrow j} = \mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} .$$

Conseqüentemente, temos

$$\mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{F}_{2 \rightarrow 3} = \dots \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow N} \equiv \mathcal{F}_N , \quad (4.44)$$

onde  $\mathcal{F}_N$  é o fluxo de calor no estado estacionário para a cadeia de tamanho  $N$ , e é dado por  $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$  para qualquer valor do índice  $j$ , tal que  $1 \leq j \leq N-1$ . Todavia, quando olhamos a expressão de  $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$  em (4.43), devemos nos lembrar que a princípio apenas as temperaturas das extremidades da cadeia são conhecidas,  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ . As “temperaturas” dos ruídos do interior da cadeia devem ser determinadas pela condição de auto-consistência.

De (4.44) e (4.43), podemos escrever

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= \frac{M}{(J_{1,2})^2} (\zeta_1 + \zeta_2) \mathcal{F}_N, \\ T_2 - T_3 &= \frac{M}{(J_{2,3})^2} (\zeta_2 + \zeta_3) \mathcal{F}_N, \\ &\vdots \\ T_{N-1} - T_N &= \frac{M}{(J_{N-1,N})^2} (\zeta_{N-1} + \zeta_N) \mathcal{F}_N. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Somando todas equações acima, obtemos uma soma telescópica que nos leva a

$$\mathcal{F}_N = \left[ M \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\zeta_j + \zeta_{j+1}}{(J_{j,j+1})^2} \right]^{-1} (T_1 - T_N) . \quad (4.46)$$

Comparando com a lei de Fourier (1.1), podemos dizer que a condutividade térmica  $\kappa_N$  para a cadeia de tamanho  $N$  será

$$\frac{\kappa_N}{N-1} = \frac{1}{M} \left[ \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\zeta_j + \zeta_{j+1}}{(J_{j,j+1})^2} \right]^{-1}. \quad (4.47)$$

O problema em que estamos particularmente interessados admite mais uma simplificação: a interação é invariante por translação. Isso significa que, para qualquer que seja  $j \in \{1, \dots, N-1\}$ , vale

$$J_{j,j+1} = J_{1,2}.$$

Podemos obter uma expressão mais simples para a condutividade  $\kappa_N$

$$\frac{\kappa_N}{N-1} = \frac{(J_{1,2})^2}{M} \left[ \sum_{j=1}^{N-1} \zeta_j + \zeta_{j+1} \right]^{-1} = \frac{(J_{1,2})^2}{2M} \left[ \left( \sum_{j=1}^N \zeta_j \right) - \frac{\zeta_1}{2} - \frac{\zeta_N}{2} \right]^{-1}. \quad (4.48)$$

No regime perturbativo em primeira ordem nos parâmetros  $\lambda$  e  $J$ , podemos ver como a condutividade térmica está relacionada com o tamanho  $N$  da cadeia. Além do fator  $(N-1)$  que divide o lado esquerdo da igualdade acima, temos a dependência presente na soma dos acoplamentos  $\zeta_j$ . Para o caso em que  $\zeta_j = \zeta > 0$ , para todo sítio  $j$  da cadeia, temos

$$\left( \sum_{j=1}^N \zeta_j \right) - \frac{\zeta_1}{2} - \frac{\zeta_N}{2} = (N-1)\zeta.$$

Conseqüentemente, temos que a condutividade térmica da cadeia de tamanho  $N$  é

$$\kappa_N = \frac{(J_{1,2})^2}{2\zeta M}, \quad (4.49)$$

e portanto, independente do tamanho  $N$ . Assim sendo, podemos ver que no limite termodinâmico a condutividade térmica  $\kappa$  é finita. Uma vez que a anarmonicidade fraca não influi no fluxo de energia, como visto em (4.41), dizemos que esse modelo é semelhante ao estudado em [16]. Olhando para a matriz  $J$  (4.10), podemos reescrever a condutividade

$$\kappa = \frac{\omega^4}{2\zeta M} \cong \frac{\omega^4}{2\zeta\omega_0^2}, \quad (4.50)$$

uma vez que  $M = \omega_0^2 + 2\omega^2$ . O resultado exato de [16] é

$$\kappa = \frac{\omega^2}{\zeta} \frac{1}{2 + \nu^2 + \sqrt{\nu^2(4 + \nu^2)}}, \text{ onde } \nu^2 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}. \quad (4.51)$$

A aparente diferença entre as expressões deve-se ao fato que nosso resultado é perturbativo na interação  $J$ , representada pela constante  $\omega^2$ . Uma expansão em primeira ordem em  $\omega^2$  na equação (4.51) nos leva ao mesmo resultado de (4.50).

Porém nosso principal interesse é o caso em que temos banhos ligados somente às extremidades da cadeia, simulando um modelo anarmônico em contato com dois reservatórios térmicos à temperaturas distintas. Como sabemos, para estudar esse modelo devemos tomar  $\zeta_j = 0$  se  $j \in \{2, \dots, N-1\}$ . Contudo, não podemos simplesmente fazer essa escolha: precisamos de  $\zeta_j > 0$  para a validade do teorema de Girsanov e para garantir a estabilidade da matriz  $A_0$  (4.12). Podemos inferir o que acontece quando tomamos os acoplamentos  $\zeta_j$  do interior da cadeia muito pequenos. Olhando para a expressão da condutividade (4.48), vemos que se os valores de  $\zeta_j$  se aproximam de zero dentro da cadeia, então a soma deles pode não ser dependente de  $N$ . Com isso, vemos que  $\kappa_N$  passa a ser proporcional a  $N$ , logo divergente no limite termodinâmico. Para exemplificar, tomemos os acoplamentos das extremidades da cadeia fixos  $\zeta_1 = \zeta_N = \zeta > 0$ , e para o interior da cadeia tomemos  $\zeta_j = \zeta/N > 0$ . Para a cadeia finita de tamanho  $N$ , podemos garantir o teorema de Girsanov e a estabilidade de  $A_0$ . Segue que

$$\left( \sum_{j=1}^N \zeta_j \right) - \frac{\zeta_1}{2} - \frac{\zeta_N}{2} = \zeta + \frac{N-2}{N}\zeta = \frac{2(N-1)}{N}\zeta,$$

e portanto a condutividade  $\kappa_N$  para esse caso é

$$\kappa_N = N \frac{(J_{1,2})^2}{4\zeta M}. \quad (4.52)$$

Nesse caso a condutividade térmica é proporcional a  $N$ , e portanto divergente no limite termodinâmico. Este resultado concorda com a análise numérica feita por [57], mais especificamente com a figura 2.2. Para anarmonicidade fraca, temos  $\lambda \ll 1$ , o que significa na figura 2.2 que  $g = \lambda^{-1} \gg 1$ . Podemos ver que nessa

região o modelo FK não obedece à lei de Fourier, qualquer que seja a temperatura média  $T = (T_L + T_R)/2$ . Mais do que isso, a condutividade térmica  $\kappa_N$  em (4.52) comporta-se como a do modelo puramente harmônico com banho somente em suas extremidades [21], o que é esperado, pois em primeira ordem a anarmonicidade não influi na condutividade térmica, e o modelo comporta-se como o puramente harmônico. Seria desejável um estudo feito em ordens superiores do parâmetro  $\lambda$ , a fim de entender a condutividade térmica para anarmonicidades mais fortes. Nosso resultado analítico, em concordância com simulações numéricas [57], indica que não basta simplesmente a presença de um potencial anarmônico no hamiltoniano para que a valha a lei de Fourier, contrariando por exemplo o resultado obtido em [56].

Além da condutividade térmica, podemos determinar o perfil de temperatura no estado estacionário de não-equilíbrio. Dado um índice  $j$ ,  $2 \leq j \leq N$ , a soma das  $j - 1$  primeiras equações em (4.45) nos dá

$$T_L - T_j = \frac{M}{(J_{1,2})^2} \left( \sum_{l=1}^{j-1} \zeta_l + \zeta_{l+1} \right) \mathcal{F}_N.$$

Substituindo (4.46) na expressão acima, temos

$$T_j = T_L + \frac{\sum_{l=1}^{j-1} \zeta_l + \zeta_{l+1}}{\sum_{l=1}^{N-1} \zeta_l + \zeta_{l+1}} (T_R - T_L), \quad (4.53)$$

Dados os acoplamentos  $\zeta_j$ , fica completamente determinando o perfil de temperatura auto-consistente no estado estacionário. Pode-se perceber claramente que, no caso em que  $\zeta_j = \zeta > 0$  para todo sítio  $j$  da cadeia, o perfil de temperatura será linear

$$T_j = T_L + \frac{j-1}{N-1} (T_R - T_L),$$

como é o perfil do modelo puramente harmônico sob a ação de reservatórios térmicos auto-consistentes [16].

Por fim, comparamos brevemente com o modelo do rotor, estudado perturbativamente em [48]. Um modelo seria o oposto do outro, o modelo do rotor possui potencial local harmônico e potencial de interação limitado dado por  $V(q) = \lambda(1 - \cos q)$ . Mesmo para anarmonicidade fraca, o modelo do rotor parece obedecer

à lei de Fourier no regime de altas temperaturas, enquanto o modelo do tipo FK, com fraca anarmonicidade, tem condutividade anômala para qualquer temperatura.

## Capítulo 5

# Modelo puramente harmônico clássico com partículas de diferentes massas

Estudaremos agora um outro aspecto da condução de calor em modelos microscópicos simples. Como vimos na seção 2.4.2, a cadeia puramente harmônica com interação entre primeiros vizinhos e ruídos estocásticos ligados a todos os sítios da cadeia de maneira auto-consistente é um modelo que obedece à lei de Fourier [16], e sua condutividade térmica é independente da temperatura, conforme (2.65). Comentamos anteriormente que os ruídos estocásticos ligados ao interior da cadeia simulam, de certo modo, o papel de uma anarmonicidade no sistema, introduzindo uma desordem no modelo capaz de levar à uma condutividade térmica finita, em contraste com o que acontece na ausência de tais ruídos [21].

Tomando esse modelo como ponto de partida, alteraremos a massa das partículas e/ou a constante do potencial local harmônico  $U(q)$  em cada sítio da rede. Nosso objetivo agora é entender o comportamento, i.e. as alterações na condutividade térmica de um sistema, em função da variação das massas de suas partículas e/ou da intensidade dos potenciais externos “on-site”. Usaremos a mesma abordagem descrita no capítulo 4 para calcular a condutividade térmica  $\kappa$ : resolveremos inicialmente o problema mais simples em que as partículas da cadeia de tamanho  $N$  não interagem uma com as outras, cada uma delas está ligada somente ao seu

respectivo banho térmico. Em seguida, usamos novamente o teorema de Girsanov para recuperar a ação da interação entre as partículas da cadeia, e desenvolver o formalismo integral que nos permitirá obter a função de correlação de dois pontos  $\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle$ , ligada ao fluxo de energia no estado estacionário. De posse do formalismo integral, faremos uma análise perturbativa considerando interação fraca entre as partículas. Como trata-se de um modelo puramente harmônico, a validade da análise perturbativa pode ser demonstrada rigorosamente [64].

Estamos então discutindo uma maneira analítica de alterar o valor da condutividade térmica  $\kappa$  do modelo [16], que é um “toy model” representante de uma classe de sistemas físicos que obedecem à lei de Fourier. Podemos estudar então maneiras de alterar a condução térmica em cadeias de partículas. Isso deve dar-nos suporte para estudar, por exemplo, os retificadores térmicos [34, 35, 37].

Lembramos que a alteração das massas das partículas como meio de alterar a condutividade térmica de um modelo é uma idéia recorrente: após a demonstração da não validade da lei de Fourier para uma cadeia harmônica sob a ação de banhos térmicos distintos em suas extremidades [21], surgiram tentativas de obter uma condutividade térmica normal através de mudanças nas massas das partículas, por exemplo, com massas distribuídas periodicamente [22] ou de maneira aleatória [23]. Recentemente, Dhar e Lebowitz revisitam a cadeia com distribuição aleatória nas massas das partículas, estudando numericamente o caso em que os potenciais local e de interação são a soma de um termo harmônico e um quártico [67]. Em [37], os autores simulam numericamente uma cadeia que conserva o momento e com um gradiente de massas, i.e. a massa das partículas decresce linearmente de  $m_1 = m_{MAX}$  para  $m_N = m_{MIN}$ . Os banhos térmicos atuam só nas extremidades. As simulações indicam que esse gradiente parece mudar o comportamento da condução térmica: quando a interação é puramente harmônica, a lei de Fourier ainda não é válida, mas aparece um gradiente de temperatura no meio da cadeia, em contraste com o perfil constante obtido em [21] e mostrado na figura 2.1. Já para uma interação anarmônica do tipo Fermi-Pasta-Ulam, a condutividade térmica também é anômala, mas um efeito ainda mais interessante aparece: a condução térmica é assimétrica,

mesmo efeito obtido em outros artigos sobre retificação térmica [34, 35].

Uma vez que os procedimentos usados para o cálculo da condutividade térmica são totalmente análogos aos apresentados no capítulo 4, não apresentaremos em detalhes algumas das passagens necessárias no desenvolvimento do formalismo integral e da análise perturbativa.

## 5.1 O Modelo

O ponto de partida do modelo é o hamiltoniano  $\mathcal{H}(q, p)$  (2.3), com interação somente entre primeiros vizinhos. Porém, uma modificação será feita: ao invés de termos um potencial local  $U(q)$  que é o mesmo para todos os sítios da cadeia, teremos um potencial  $U_j(q)$  variando de sítio para sítio, dado por

$$U_j(q_j) = \frac{\omega_j^2}{2} q_j^2. \quad (5.1)$$

Note que os potenciais locais são todos harmônicos, apenas a constante  $\omega_0 > 0$ , que era única para todos os sítios da cadeia, foi substituída por  $\omega_j > 0$  variando com  $1 \leq j \leq N$ . Deixaremos também a massa  $m_j$  arbitrária. A interação  $V(q)$  é harmônica

$$V(q) = \frac{\omega^2}{2} q^2, \quad (5.2)$$

e é a mesma entre quaisquer duas partículas vizinhas.

Será útil reescrever o hamiltoniano desse modelo como

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{M_j}{2} q_j^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^N q_j J_{j,l} q_l, \quad (5.3)$$

onde  $M_j = \omega_j^2 + 2\omega^2$ , e  $J$  é a mesma matriz de tamanho  $N \times N$  definida em (4.10).

Do hamiltoniano acima, temos que a dinâmica do modelo é

$$d\phi(t) = A\phi(t)dt + \sigma dB(t), \quad (5.4)$$

onde as matrizes  $A$  e  $\sigma$  são dadas por (2.21). A matriz  $\Phi$ , que é um dos blocos componentes de  $A$ , será escrita como  $\Phi = \mathcal{M} + J$ , sendo  $\mathcal{M}$  a matriz diagonal de tamanho  $N \times N$ , cujos elementos são  $\mathcal{M}_{j,j} = M_j$ .

Como vimos na seção 2.1.2, a dinâmica (5.4) possui solução exata. Entretanto, procederemos como fizemos para estudar o modelo de Frenkel-Kontorova, apresentado no capítulo 4. Primeiramente, desligaremos a interação entre as partículas vizinhas da cadeia dada pela matriz  $J$ , e solucionaremos esse problema que consiste novamente de  $N$  partículas completamente isoladas uma das outras, cada uma em contato apenas com seu respectivo ruído estocástico. Trata-se mais uma vez de um sistema composto de  $N$  subsistemas independentes entre si, cada um deles convergindo para um estado de equilíbrio de Boltzmann à uma temperatura  $T_j$ . Lembrando que as temperaturas do interior da cadeia não são conhecidas a priori, e serão determinadas pela condição de auto-consistência. Definindo  $A = A_0 + \mathcal{J}$ , com

$$A_0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{M} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ J & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

temos que inicialmente, devemos resolver a equação diferencial estocástica

$$d\phi(t) = -A_0\phi(t)dt + \sigma dB(t). \quad (5.6)$$

Para facilitar o entendimento do capítulo, reescreveremos os principais aspectos da solução de (5.6), sem preocuparmo-nos em detalhar as passagens, uma vez que são competamente análogas àquelas apresentadas no capítulo 4. A solução forte da equação diferencial estocástica (5.6) é

$$\phi(t) = e^{-A_0 t} \phi(0) + \int_0^t e^{-A_0(t-s)} \sigma dB(s). \quad (5.7)$$

Conforme o apêndice A, podemos ver da equação (A.13) que a matriz  $A_0$  tem os seus  $2N$  autovalores dados por

$$\alpha_j^\pm = \frac{\zeta_j}{2} \pm \rho_j, \quad \rho_j = \left[ \left( \frac{\zeta_j}{2} \right)^2 - \frac{M_j}{m_j} \right]^{1/2}, \quad (5.8)$$

com  $j \in \{1, \dots, N\}$ . Assim, todos os autovalores de  $A_0$  possuem parte real estritamente positiva se  $\zeta_j > 0$  para todos os sítios da cadeia. Logo, a matriz  $A_0$  é estável, e portanto a covariância  $C_0$  do modelo no estado estacionário pode ser encontrada resolvendo-se a equação matricial (4.17), cuja solução será

$$C_0 = \begin{pmatrix} \mathcal{M}^{-1}\mathcal{T} & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}\mathcal{T} \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

onde  $\mathcal{T}$  é a matriz diagonal das temperaturas  $T_j$ . Lembrando que as matrizes  $\mathcal{M}$ ,  $\mathfrak{M}$  e  $\mathcal{T}$  são todas diagonais – assim como a matriz  $\Gamma$  dos acoplamentos, presente na expressão de  $\sigma$  – e portanto comutam entre si.

Uma vez que  $A_0$  é estável, podemos escolher arbitrariamente a condição inicial como  $\phi(0) = 0$ . Isso nos facilita a expressão da covariância  $\mathcal{C}_0(t, t')$ , que é

$$\mathcal{C}_0(t, t') \equiv \langle \phi(t) \phi^T(t') \rangle = \begin{cases} e^{-A_0(t-t')} \mathcal{C}_0(t', t'), & \text{se } t \geq t', \\ \mathcal{C}_0(t, t') e^{-A_0^T(t'-t)}, & \text{se } t < t', \end{cases} \quad (5.10)$$

onde

$$\mathcal{C}_0(t, t) = \int_0^t ds e^{-A_0 s} \sigma^2 e^{-A_0^T s}. \quad (5.11)$$

De (A.20), podemos ver que a matriz  $e^{-A_0 t}$  é dada pelas matrizes  $(e^{-A_0 t})^{(j)}$  de tamanho  $2 \times 2$ , que são neste caso

$$(e^{-A_0 t})^{(j)} = e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \left[ \cosh(\rho_j t) \mathbb{I}_2 + \frac{\sinh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} +\frac{\zeta_j}{2} & m_j^{-1} \\ -M_j & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right]. \quad (5.12)$$

O processo estocástico simplificado (5.6) é completamente determinado pela covariância  $\mathcal{C}_0(t, t')$ , que está associada à medida gaussiana

$$d\mu_{\mathcal{C}_0} = \frac{\exp \left[ -\frac{1}{2} (\phi, \mathcal{C}_0^{-1} \phi) \right] d\phi}{\int \exp \left[ -\frac{1}{2} (\phi, \mathcal{C}_0^{-1} \phi) \right] d\phi}. \quad (5.13)$$

Para calcularmos o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio (2.14), precisaríamos da medida relacionada à solução da equação diferencial estocástica associada ao problema completo (5.4). Novamente buscamos auxílio no teorema de Girsanov, que nos dará a medida  $\mu$  do processo completo em função da medida  $\mu_{\mathcal{C}_0}$  acima. Chamando de  $\varphi$  a solução do processo completo e de  $\phi$  a solução do processo simplificado, temos que a função de dois pontos que desejamos calcular é dada por

$$\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \int \varphi_{u+N}(t) \varphi_v(t) d\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) Z(t) d\mu_{\mathcal{C}_0}}{\int Z(t) d\mu_{\mathcal{C}_0}}, \quad (5.14)$$

com os índices  $u, v \in \{1, \dots, N\}$ . O fator  $Z(t)$  será apresentado a seguir. Novamente necessitamos da presença de ruídos estocásticos atuando em todos os sítios da cadeia,

a fim de cumprir uma das hipóteses necessárias para o uso do teorema de Girsanov [29].

O fator  $Z(t)$  presente em (5.14) é dado novamente por

$$Z(t) = \exp \left[ \int_0^t (u(s), dB(s)) - \frac{1}{2} \int_0^t \|u(s)\|^2 ds \right]. \quad (5.15)$$

O vetor  $u \in \mathbb{R}^{2N}$  nos dá a diferença entre o processo completo e o processo simplificado. Adotando novamente a notação para os índices que foi usada no capítulo 4, temos que  $u_j = 0$  e

$$\gamma_i^{1/2} u_i(t) = -\mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t). \quad (5.16)$$

Lembrando que usaremos novamente a notação de soma sobre os índices repetidos, no caso o índice  $j$  na equação acima. Comparando as expressões de  $u$  para este caso (5.16) e para o modelo FK (4.24), vemos que o tratamento do modelo harmônico é mais simples. Como

$$\begin{aligned} \gamma_j^{1/2} dB_j &= 0, \\ \gamma_i^{1/2} dB_i &= d\phi_i(t) + (A_0)_{i,k} \phi_k(t) dt, \end{aligned}$$

temos então

$$\begin{aligned} (u(s), dB(s)) &= u_i(s) dB_i(s) = \\ &= \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) [d\phi_i(s) + (A_0)_{i,k} \phi_k(s)]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Novamente, usando a fórmula de Itô, teremos

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

Por fim, podemos reescrever o fator  $Z(t)$  na forma

$$Z(t) = \exp \left\{ -F_J(\phi(t)) + F_J(\phi(0)) - \int_0^t ds W_J(\phi(s)) \right\}, \quad (5.18)$$

com

$$F_J(\phi(t)) = \gamma_i^{-1} \phi_i(t) \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(t), \text{ e} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} W_J(\phi(t)) &= -\gamma_i^{-1} \phi_i(s) \mathcal{J}_{i,j} m_j^{-1} \phi_{j+N}(s) + \gamma_i^{-1} \phi_k(s) (A_0^T)_{k,i} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s) + \\ &+ \frac{1}{2} \phi_{j'}(s) \mathcal{J}_{j',i} \gamma_i^{-1} \mathcal{J}_{i,j} \phi_j(s). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Comparando as expressões acima com as equações (4.28) e (4.29), vemos que são bastante semelhantes, com a diferença de que nas equações (5.19) e (5.20) não há a presença de termos anarmônicos, logicamente. Esse fato torna a fórmula de Girsanov para o modelo puramente harmônico mais simples do que a do modelo FK, mas mesmo assim não é possível trabalhar com a expressão completa de  $Z(t)$ . Então devemos trabalhar novamente com uma abordagem perturbativa: consideraremos o regime em que a interação entre as partículas vizinhas da cadeia é fraca. A validade do estudo perturbativo para  $J$  pequeno é rigorosamente demonstrada em [64].

Desse modo, expandiremos a fórmula de Girsanov em  $\mathcal{O}(J)$ , obtendo

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle &\cong \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) \rangle_0 & (5.21) \\ &- \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F_J(\phi(t)) - F_J(\phi(0)) \rangle_0 \\ &- \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t W_J(\phi(s)) \right\rangle_0. \end{aligned}$$

As médias  $\langle \cdot \rangle$  e  $\langle \cdot \rangle_0$  são calculadas, respectivamente, com respeito às medidas  $\mu$  e  $\mu_{C_0}$ . De (5.20), podemos descartar de cara o último termo de  $W_J(\phi(s))$  da expansão que estamos considerando, pois o mesmo é claramente de ordem  $\mathcal{O}(J^2)$ .

Para computar cada termo, usaremos a expansão

$$C_0(t, t') = e^{-A_0(t-t')} C_0 + \mathcal{O}(e^{-\zeta(t+t')/2}). \quad (5.22)$$

Seguindo os procedimentos já feitos no capítulo 4, iremos estudar separadamente cada termo de (5.21). Primeiramente, temos

$$\mathbb{T}^{(0)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t) \rangle_0 = (C_0)_{u+N, v} = 0. \quad (5.23)$$

O termo de fronteira no tempo  $t$  será

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(1)} &\equiv - \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); F(\phi(t)) \rangle_0 = & (5.24) \\ &= - \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \phi_i(t) \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} m_{i-N} T_{i-N}} \phi_j(t) \right\rangle_0 = \\ &= - \frac{J_{u,v} T_v}{2\zeta_u M_v}. \end{aligned}$$

De maneira análoga, o termo de fronteira no instante de tempo inicial  $t_0 = 0$  será proporcional a  $e^{-\zeta t/2}$ , e portanto será desprezado no limite de  $t$  arbitrariamente grande que está sendo considerado.

Para o primeiro termo vindo de  $W_J(\phi(s))$ , temos

$$\mathbb{T}_J^{(2)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds \phi_i(s) \frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} m_j m_{i-N} T_{i-N}} \phi_{j+N}(s) \right\rangle_0.$$

O procedimento é o mesmo usado para calcular os termos que envolviam integrais em  $ds$  no capítulo 4. Temos

$$\mathbb{T}_J^{(2)} = 0. \quad (5.25)$$

Finalmente, lembrando que

$$(A_0)_{i,k} = M_{i-N} \delta_{i-N,k} + \zeta_{i-N} \delta_{i,k},$$

temos o terceiro e último termo da expansão

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(3)} &\equiv -\frac{\mathcal{J}_{i,j}}{2\zeta_{i-N} m_{i-N} T_{i-N}} \\ &\times \lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \phi_{u+N}(t) \phi_v(t); \int_0^t ds [M_{i-N} \phi_{i-N}(s) + \zeta_{i-N} \phi_i(s)] \phi_{j+N}(s) \right\rangle_0. \end{aligned}$$

Desenvolvendo a média acima, obtemos

$$\begin{aligned} \mathbb{T}_J^{(3)} &= \frac{1}{2D_{u,v}} \left( \frac{J_{u,v} T_v M_u}{\zeta_u M_v m_u} + \frac{J_{v,u} T_u}{\zeta_v m_v} \right) \left[ \zeta_v (\zeta_u + \zeta_v) + \left( \frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right) \right] \\ &- \frac{1}{2D_{u,v}} \frac{J_{u,v} T_v}{m_v} (\zeta_u + \zeta_v) + \frac{1}{2D_{u,v}} \frac{J_{v,u} T_u}{m_v} (\zeta_u + \zeta_v), \end{aligned} \quad (5.26)$$

onde  $D_{u,v}$  é dado por

$$D_{u,v} = \left( \frac{M_u}{m_u} - \frac{M_v}{m_v} \right)^2 + (\zeta_u + \zeta_v) \left( \zeta_v \frac{M_u}{m_u} + \zeta_u \frac{M_v}{m_v} \right). \quad (5.27)$$

Podemos ver claramente que  $D_{u,v} = D_{v,u}$ .

Portanto, juntando as equações (5.21) e (5.23)-(5.26), obtemos

$$\langle \varphi_{u+N} \varphi_v \rangle = \mathbb{T}^{(0)} + \mathbb{T}_J^{(1)} + \mathbb{T}_J^{(2)} + \mathbb{T}_J^{(3)} = \frac{1}{D_{u,v}} \frac{J_{v,u} T_u - J_{u,v} T_v}{m_v} (\zeta_u + \zeta_v). \quad (5.28)$$

Computada a função de dois pontos acima, podemos obter o fluxo de calor no estado estacionário para o modelo puramente harmônico, e conseqüentemente falar sobre propriedades da condutividade térmica do sistema e a validade ou não da lei de Fourier.

O fluxo de calor no estado estacionário, dado por (2.14), para sistemas com interação harmônica é dado por

$$\langle \mathcal{F}_{j \rightarrow} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{r > j} \frac{-J_{j,r}}{2} \left\langle (\varphi_j(t) - \varphi_r(t)) \left( \frac{\varphi_{j+N}(t)}{m_j} + \frac{\varphi_{r+N}(t)}{m_r} \right) \right\rangle, \quad (5.29)$$

a dedução da expressão acima pode ser vista com mais detalhes em (4.30). Usando agora as particularidades do modelo estudado, podemos simplificar a expressão acima. Primeiramente, sabemos que só existe interação entre primeiros vizinhos na cadeia, assim a soma em  $r$  é reduzida a somente um termo: quando  $r = j + 1$ . Além disso, podemos ver de (5.28) que os termos  $\langle \varphi_j \varphi_{j+N} \rangle$  e  $\langle \varphi_{j+1} \varphi_{j+N} \rangle$  são iguais a zero. De fato, temos que a média será

$$\langle \varphi_j \varphi_{j+N} \rangle \propto J_{j,j} T_j - J_{j,j} T_j = 0.$$

Note que a expressão acima não só é nula, como é a diferença de dois termos nulos, pois os elementos da diagonal principal de  $J$  são, nesse caso, iguais a zero (4.10). Entretanto, mesmo se a matriz  $J$  tivesse diagonal não-nula, ainda assim o termo acima seria igual a zero.

Chamando de  $\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1}$  o fluxo médio de energia do sítio  $j$  da cadeia para o sítio  $j + 1$  no estado estacionário, temos então que este é dado por

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{-J_{j,j+1}}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \left\langle \varphi_j(t) \frac{\varphi_{(j+1)+N}(t)}{m_{j+1}} \right\rangle - \left\langle \varphi_{j+1}(t) \frac{\varphi_{j+N}(t)}{m_j} \right\rangle \right], \quad (5.30)$$

para  $j \in \{1, \dots, N - 1\}$ . Mais uma simplificação pode ser feita nas médias dadas pela equação (5.28): podemos ver de (4.10) que a matriz  $J$  é simétrica, portanto  $J_{u,v} = J_{v,u}$ . Assim, após algumas contas diretas, temos que

$$\mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} = \frac{(J_{j,j+1})^2 \zeta_j + \zeta_{j+1}}{m_j m_{j+1} D_{j,j+1}} (T_j - T_{j+1}). \quad (5.31)$$

Iremos utilizar agora a condição de auto-consistência  $\langle R_j \rangle = 0$ , juntamente com o fato de que a energia  $H_j$  de cada sítio da cadeia é constante no estado estacionário, i.e.  $\langle dH_j/dt \rangle = 0$ . Dado um índice  $j$  arbitrário no interior da cadeia,  $2 \leq j \leq N - 1$ , temos então

$$\mathcal{F}_{j-1 \rightarrow j} = \mathcal{F}_{j \rightarrow j+1} .$$

Segue diretamente que

$$\mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{F}_{2 \rightarrow 3} = \dots = \mathcal{F}_{N-1 \rightarrow N} \equiv \mathcal{F}_N , \quad (5.32)$$

sendo  $\mathcal{F}_N$  o fluxo de energia no estado estacionário para a cadeia de tamanho  $N$ .

Definindo a constante  $K_j$  por

$$K_j = \frac{(J_{j,j+1})^2 \zeta_j + \zeta_{j+1}}{m_j m_{j+1} D_{j,j+1}} , \quad (5.33)$$

podemos escrever  $\mathcal{F}_N = K_j(T_{j+1} - T_j)$ , para qualquer valor de  $j$  entre 1 e  $N - 1$ .

Temos

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= K_1^{-1} \mathcal{F}_N , \\ T_2 - T_3 &= K_2^{-1} \mathcal{F}_N , \\ &\vdots \\ T_{N-1} - T_N &= K_{N-1}^{-1} \mathcal{F}_N . \end{aligned} \quad (5.34)$$

Somando todas as igualdades acima, obtemos uma soma telescópica do lado esquerdo, que nos leva a

$$T_1 - T_N = (K_1^{-1} + K_2^{-1} + \dots + K_{N-1}^{-1}) \mathcal{F}_N .$$

Comparando a expressão acima com a lei de Fourier (1.1), podemos dizer que a condutividade térmica  $\kappa_N$  da cadeia de tamanho  $N$  será dada por

$$\frac{\kappa_N}{N-1} = \frac{1}{K_1^{-1} + K_2^{-1} + \dots + K_{N-1}^{-1}} . \quad (5.35)$$

Das igualdades (5.34) podemos ainda tirar o perfil de temperatura que obedece à condição de auto-consistência: para  $2 \leq j \leq N$ , somando as  $j - 1$  primeiras equações, temos

$$T_1 - T_j = (K_1^{-1} + K_2^{-1} + \dots + K_j^{-1})\mathcal{F}_N,$$

e da expressão de  $\mathcal{F}_N$  em (5.35) segue

$$T_j = T_1 + \frac{K_1^{-1} + K_2^{-1} + \dots + K_{j-1}^{-1}}{K_1^{-1} + K_2^{-1} + \dots + K_{N-1}^{-1}}(T_N - T_1). \quad (5.36)$$

Esse é portanto o perfil de temperatura auto-consistente para o modelo puramente harmônico no estado estacionário de não-equilíbrio. Como mostrado em [16], dadas as temperaturas das extremidades  $T_L$  e  $T_R$ , este perfil é único.

Voltemos ao cálculo da condutividade térmica (5.35). Para tanto, devemos computar quanto vale

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

A expressão acima pode ser complicada de ser tratada. Uma propriedade que ajuda a calcular o somatório é que a interação  $J$  é invariante por translação. Isto quer dizer, em termos práticos, que  $J_{j,j+1} = J_{1,2}$ . Além disso, se escolhermos  $\zeta_j = \zeta > 0$  para todo índice  $j$  da cadeia, teremos que o denominador do termo entre colchetes na expressão acima será o mesmo em todas as parcelas do somatório, facilitando muito as contas. Justificando essa escolha, podemos dizer que estamos interessados em meios analíticos de alterar a condutividade térmica do modelo estudado em [16], onde o contato de todos os sítios da cadeia com banhos térmicos auto-consistentes nos leva à validade da lei de Fourier. Temos

$$\frac{\kappa_N}{N-1} = 2\zeta(J_{1,2})^2 \left\{ \sum_{j=1}^{N-1} m_j m_{j+1} \left[ \left( \frac{M_j}{m_j} - \frac{M_{j+1}}{m_{j+1}} \right)^2 + 2\zeta^2 \left( \frac{M_j}{m_j} + \frac{M_{j+1}}{m_{j+1}} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (5.37)$$

### Partículas com mesma massa

Para verificar a confiabilidade de (5.37), vamos usá-la para ver se conseguimos obter a mesma condutividade térmica de [16]. Este modelo é caracterizado por todas

partículas terem a mesma massa  $m_j = m$ , e o potencial local ser o mesmo em todos os sítios da cadeia  $M_j = M = \omega_0^2 + \omega^2$ , como discutido na seção 2.4.2. Sabemos também que a interação  $J$  é definida pelo potencial de interação  $V(q)$ , e portanto  $J_{1,2} = -\omega^2$ . Segue

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

portanto temos que o modelo tem condutividade finita com valor

$$\kappa = \frac{\omega^4}{2\zeta m M} . \quad (5.38)$$

Se tomarmos  $m = 1$ , temos o mesmo valor obtido em [16] no regime de interação fraca entre as partículas, como mostrado em (4.51). Vale também, de acordo com (5.36), que o perfil auto-consistente de temperaturas do modelo em questão é o linear, resultado concordante com o obtido em [16].

### Massas alternadas

Consideraremos agora o caso em que as massas das partículas  $m_j$  e/ou o potencial local dado  $M_j = \omega_j^2 + \omega^2$  é alternado. Explicando melhor: temos dois valores de massa  $m_1$  e  $m_2$ , e dois valores do potencial  $M_1$  e  $M_2$ , tais que, se  $j$  é ímpar, então  $m_j = m_1$  e  $M_j = M_1$ . Caso contrário, se  $j$  é par, então  $m_j = m_2$  e  $M_j = M_2$ . Continuamos considerando o mesmo acoplamento  $\zeta_j = \zeta > 0$  para todos os sítios.

Nesse caso, podemos perceber que a condutividade dada em (5.37) também será facilmente calculada. Note que as constantes  $K_j$ , presentes no cálculo da condutividade térmica e do perfil de temperatura, dependem somente dos valores da massa  $m$ , do potencial  $M$  e do acoplamento  $\zeta$  nos sítios  $j$  e em seu próximo vizinho,  $j+1$ . Uma vez que as massas e os potenciais locais são alternados e os acoplamentos

são constantes,  $K_j = K_{j'}$ , quaisquer que sejam  $j$  e  $j'$ . Portanto, temos

$$\sum_{j=1}^{N-1} K_j^{-1} = (N-1)K_1^{-1},$$

Assim, a condutividade  $\kappa_N$  será independente do tamanho da cadeia, e no limite termodinâmico temos que a condutividade  $\kappa$  é finita e vale

$$\kappa = \frac{2\zeta(-\omega^2)^2}{m_1 m_2} \left[ \left( \frac{M_1}{m_1} - \frac{M_2}{m_2} \right)^2 + 2\zeta^2 \left( \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} \right) \right]^{-1}. \quad (5.39)$$

O modelo com massas e/ou potenciais alternados com ruídos estocásticos auto-consistentes obedece à lei de Fourier. Não é surpreendente o fato da condutividade (5.39) ser finita, devido a presença dos banhos em todos os sítios da cadeia. O fato interessante é que a condutividade passa a ser sensível à diferença entre as massas (ou potenciais), podendo inclusive ser mais sensível a esse termo do que à média das mesmas.

A fim de enxergarmos esse fato melhor, vamos supor que todas as massas das partículas são  $m_j = 1$ , somente os potenciais alternam entre os valores  $M_1$  e  $M_2$ . Chamando de  $M$  o valor médio,  $M = (M_1 + M_2)/2$ , temos

$$\kappa = \frac{2\zeta\omega^4}{(M_1 - M_2)^2 + 4\zeta^2 M}. \quad (5.40)$$

Claramente, se  $M_1 = M_2$ , a condutividade acima reduz-se àquela dada em (5.38). Se  $M_1 \neq M_2$ , e a diferença  $|M_1 - M_2|$  não for pequena, o termo  $(M_1 - M_2)^2$  pode começar a influir no denominador de (5.40), alterando consideravelmente a condutividade térmica do modelo. Analogamente, se  $M_1 = M_2 = M$ , temos

$$\kappa = \frac{2\zeta\omega^4}{M} \left[ \frac{M}{m_1 m_2} (m_1 - m_2)^2 + 2\zeta^2 (m_1 + m_2) \right]^{-1} \quad (5.41)$$

De qualquer modo, podemos ver que, em primeira ordem na interação  $J$ , o perfil auto-consistente de temperatura para esse modelo é o linear. Com efeito, como já comentado, todas as constantes  $K_j$  possuem o mesmo valor para esse modelo. Segue de (5.36), portanto

$$T_j = T_1 + \frac{j-1}{N-1} (T_N - T_1). \quad (5.42)$$

Esse resultado é importante, e será utilizado por nós no estudo do modelo puramente harmônico quântico, mostrado no capítulo 6.

Enfatizamos o resultado obtido: quando as massas das partículas  $m_j$  e a intensidade do potencial local  $M$  são constantes na cadeia, a condutividade térmica é inversamente proporcional a esses parâmetros, como pode ser visto em (5.38). Quando um desses parâmetros alterna entre dois valores vemos surgir uma nova dependência, como nas equações (5.40) e (5.41). Por exemplo, tomando o caso de duas massas  $m_1$  e  $m_2$ , vemos que há uma dependência da média das massas e do quadrado da diferença das mesmas. Ou seja, caso consideremos um grande “gradiente” de massas  $|m_1 - m_2|$ , vemos que a condutividade térmica pode tornar-se mais sensível a essa diferença do que à média das massas.

# Capítulo 6

## Modelo harmônico quântico

Neste capítulo continuamos a estudar propriedades da condução do calor em modelos microscópicos simples, porém com uma importante diferença em relação aos sistemas estudados nos dois capítulos precedentes: desta vez trabalhamos com um modelo quântico. O estudo de um sistema quântico justifica-se por si só: há um grande interesse no conhecimento do comportamento de cadeias quânticas em uma situação de não-equilíbrio térmico, como por exemplo [49, 68, 69].

Alguns trabalhos analíticos recentes em modelos clássicos anarmônicos em uma rede  $\Lambda \in \mathbb{Z}^d$  – não necessariamente em uma cadeia, com  $d = 1$  – investigam a condutividade térmica no estado estacionário de não-equilíbrio na região de baixas temperaturas. Em [60], os autores indicam a validade da lei de Fourier no modelo com um potencial local quártico  $U(q) = \lambda q^4/4$  no limite de fraca anarmonicidade, i.e.  $\lambda$  pequeno. Segundo eles, é equivalente considerar a anarmonicidade fixa e estudar o limite de baixas temperaturas. Os autores não conseguem um valor explícito para a condutividade, mas apresentam algumas estimativas. Em [17], o limite de pequenas temperaturas não é tomado explicitamente. Entretanto, a fim de calcular o fluxo de calor no sistema, os autores fazem uma aproximação: eles assumem que, para pequenas anarmonicidades, a medida do estado estacionário de não-equilíbrio será aproximadamente gaussiana. Segundo as palavras dos mesmos, essa aproximação é “uncontrolled”. Sabemos, no entanto, que altas temperaturas tendem a fortalecer o papel da anarmonicidade no sistema, e por isso acreditamos que o estudo [17]

valha preferencialmente no regime de baixas temperaturas. De qualquer modo, os autores encontram uma condutividade térmica finita e que depende da temperatura com  $\kappa \propto T^{-2}$ . Além disso, o perfil do inverso da temperatura é linear.

Baixas temperaturas destacam o caráter quântico de alguns sistemas físicos. Para exemplificar, citamos a supercondutividade elétrica, fenômeno puramente quântico verificado experimentalmente em baixas temperaturas. Desse modo, vemos que o entendimento de modelos quânticos para a condução do calor não é somente desejável, como de grande importância, em especial no entendimento do transporte de energia no regime de baixas temperaturas.

## 6.1 Cadeia quântica

Assim como o caso clássico, o estudo do transporte de energia térmica em cadeias quânticas tem atraído crescente atenção. Daremos especial atenção ao resultado obtido em [49]. Primeiramente, mostraremos a abordagem que os autores propuseram para estudar tais sistemas, seguindo o programa de Ford-Kac-Mazur [70].

Posteriormente mostraremos um resultado obtido segundo essa abordagem, também publicado em [49], que é o estudo da cadeia quântica puramente harmônica com reservatórios térmicos auto-consistentes ligados a todas as partículas, sendo que essas possuem todas a mesma massa. No regime de alta temperatura, o sistema quântico comporta-se como o seu equivalente clássico [16]: o sistema obedece à lei de Fourier, a condutividade térmica é independente da temperatura, e seu valor é exatamente igual a (2.65), encontrado em [16]. Contrastantemente, no regime de baixas temperaturas, embora a lei de Fourier seja ainda válida devido ao papel dos reservatórios auto-consistentes, a condutividade térmica passa a depender da temperatura, sendo que esta dependência muda com a presença ou a ausência do potencial local harmônico. Vemos que o caráter quântico altera a condução do calor em baixas temperaturas, e portanto não deve ser desprezado na análise desses modelos.

### 6.1.1 Abordagem

Consideraremos uma cadeia de partículas que será denotada pela letra  $W$ , vinda do termo *wire*. A princípio, consideraremos dois reservatórios térmicos, chamados de  $L$  e  $R$ , respectivamente *left* e *right*. As temperaturas dos dois banhos serão respectivamente chamadas de  $T_L$  e  $T_R$ , sendo o caso de interesse quando  $T_L \neq T_R$ . Ressaltamos que a generalização para o caso de mais reservatórios é direta, e será feita para estudarmos o modelo ligado a banhos auto-consistentes.

Uma diferença importante aparece em relação à abordagem que utilizamos para estudar a condução térmica em sistemas clássicos, e que foi mostrada no capítulo 2: os reservatórios térmicos serão modelados por sistemas hamiltonianos, e não mais por ruídos estocásticos. O hamiltoniano do sistema, composto pela cadeia mais os reservatórios, é

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \dot{X}^T M \dot{X} + \frac{1}{2} X^T \Phi X \\ &= \mathcal{H}_W + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_R + \mathcal{V}_L + \mathcal{V}_R , \end{aligned} \quad (6.1)$$

onde  $\mathcal{H}_W$ ,  $\mathcal{H}_L$  e  $\mathcal{H}_R$  são respectivamente os hamiltonianos da cadeia e dos dois reservatórios; e  $\mathcal{V}_L$  e  $\mathcal{V}_R$  nos darão o acoplamento da cadeia com os dois reservatórios. Eles são dados por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_W &= \frac{1}{2} \dot{X}_W^T M_W \dot{X}_W + \frac{1}{2} X_W^T \Phi_W X_W , \\ \mathcal{H}_L &= \frac{1}{2} \dot{X}_L^T M_L \dot{X}_L + \frac{1}{2} X_L^T \Phi_L X_L , \\ \mathcal{H}_R &= \frac{1}{2} \dot{X}_R^T M_R \dot{X}_R + \frac{1}{2} X_R^T \Phi_R X_R , \\ \mathcal{V}_L &= X_W^T V_L X_L , \quad \mathcal{V}_R = X_W^T V_R X_R . \end{aligned} \quad (6.2)$$

As matrizes diagonais reais  $M$ ,  $M_W$ ,  $M_L$  e  $M_R$  representam respectivamente as massas do sistema todo, da cadeia, e dos reservatórios da esquerda e da direita. A energia potencial quadrática é dada pelas matrizes reais e simétricas  $\Phi$ ,  $\Phi_W$ ,  $\Phi_L$  e  $\Phi_R$ ; enquanto  $V_L$  e  $V_R$  denotam a interação da cadeia com os reservatórios. Os vetores  $X$ ,  $X_W$ ,  $X_L$  e  $X_R$  têm como coordenadas os operadores de Heisenberg  $X_r$ , cada um deles correspondente ao deslocamento de uma partícula; e.g. se o sistema

completo possui um número  $N_s$  de partículas, então  $X = (X_1, X_2, \dots, X_{N_s})^T$ . Por fim, temos  $\dot{X} = M^{-1}P$ , sendo  $P_l$  o operador momento da  $l$ -ésima partícula do sistema. As relações de comutação são as usuais,  $[X_r, P_l] = i\hbar\delta_{r,l}$ .

Dado o hamiltoniano (6.1) do sistema, a dinâmica será dada pela equação de Heisenberg. Todavia, para que os sub-sistemas  $L$  e  $R$  façam a simulação de banhos térmicos, seguiremos o programa de Ford-Kac-Mazur, que tem os seguintes passos:

- (i) dividir o sistema no pedaço de interesse, chamado de cadeia ou *wire*, e nos reservatórios térmicos,
- (ii) resolver as equações de movimento dos reservatórios,
- (iii) eliminar os graus de liberdade ligados aos banhos térmicos, associando a cada um deles uma distribuição de equilíbrio a uma temperatura determinada,
- (iv) resolver, por fim, as equações de movimento da cadeia.

As equações de movimento de Heisenberg para o sistema são :

$$M_W \ddot{X}_W = -\Phi_W X_W - V_L X_L - V_R X_R, \quad (6.3)$$

$$M_L \ddot{X}_L = -\Phi_L X_L - V_L^T X_W, \quad (6.4)$$

$$M_R \ddot{X}_R = -\Phi_R X_R - V_R^T X_W. \quad (6.5)$$

Faremos as contas a seguir para o reservatório  $L$ , as contas para  $R$  serão totalmente análogas. Sendo  $U_L$  e  $\Omega_L$  respectivamente as matrizes dos autovetores e dos autovalores ligados aos modos normais do banho  $L$ , temos

$$U_L^T \Phi_L U_L = \Omega_L^2, \quad U_L^T M_L U_L = \mathbb{I}_{N_L},$$

onde  $N_L$  é o número de partículas do banho  $L$ . A solução da equação diferencial linear não-homogênea para o banho  $L$  é

$$X_L(t) = f_L^+(t-t_0)M_L X_L(t_0) + g_L^+(t-t_0)M_L \dot{X}_L(t_0) - \int_{t_0}^t dt' g_L^+(t-t')V_L^T X_W(t'), \quad (6.6)$$

onde  $t_0$  é o tempo inicial e

$$f_L^+(t) = U_L \cos(\Omega_L t) U_L^T \theta(t), \quad g_L^+(t) = U_L \Omega_L^{-1} \text{sen}(\Omega_L t) U_L^T \theta(t),$$

sendo  $\theta(t)$  a função de Heaviside definida por  $\theta(t) = 0$ , se  $t < 0$ , e  $\theta(t) = 1$ , se  $t > 0$ . Uma expressão idêntica pode ser encontrada para o banho  $R$ . Assim, temos que a equação de movimento para a cadeia fica

$$\begin{aligned} M_W \ddot{X}_W &= -\Phi_W X_W + \eta_L + \int_{t_0}^t dt' V_L g_L^+(t-t') V_L^T X_W(t') + \\ &+ \eta_R + \int_{t_0}^t dt' V_R g_R^+(t-t') V_R^T X_W(t'), \end{aligned} \quad (6.7)$$

com

$$\begin{aligned} \eta_L &= -V_L \left[ f_L^+(t-t_0) M_L X_L(t_0) + g_L^+(t-t_0) M_L \dot{X}_L(t_0) \right], \\ \eta_R &= -V_R \left[ f_R^+(t-t_0) M_R X_R(t_0) + g_R^+(t-t_0) M_R \dot{X}_R(t_0) \right]. \end{aligned} \quad (6.8)$$

A expressão (6.7) é uma equação de Langevin quântica. Para determinar as propriedades dos “ruídos”  $\eta_L$  e  $\eta_R$ , assumiremos que no instante de tempo inicial  $t_0$  cada reservatório térmico é descrito por uma distribuição de equilíbrio para fônons a temperaturas  $T_L$  e  $T_R$ , e.g.  $f_b(\omega, T_L) = [e^{\hbar\omega/k_B T_L} - 1]^{-1}$ . Temos

$$\begin{aligned} \langle X_L(t_0) X_L^T(t_0) \rangle &= U_L \frac{\hbar}{2\Omega_L} \coth\left(\frac{\hbar\Omega_L}{2k_B T_L}\right) U_L^T, \\ \langle \dot{X}_L(t_0) \dot{X}_L^T(t_0) \rangle &= U_L \frac{\hbar\Omega_L}{2} \coth\left(\frac{\hbar\Omega_L}{2k_B T_L}\right) U_L^T, \\ \langle X_L(t_0) \dot{X}_L^T(t_0) \rangle &= U_L \left(\frac{i\hbar}{2}\right) U_L^T, \\ \langle \dot{X}_L^T(t_0) X_L(t_0) \rangle &= U_L \left(\frac{-i\hbar}{2}\right) U_L^T, \end{aligned}$$

Das equações acima, podemos determinar a correlação do ruído  $\eta(t)$  associado ao reservatório  $L$

$$\begin{aligned} \langle \eta_L(t) \eta_L(t') \rangle &= V_L U_L \times \\ &\times \left[ \cos[\Omega_L(t-t')] \frac{\hbar}{2\Omega_L} \coth\left(\frac{\hbar\Omega_L}{2\beta_L}\right) - i \text{sen}[\Omega_L(t-t')] \frac{\hbar}{2\Omega_L} \right] U_L^T V_L^T. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Uma expressão completamente análoga é encontrada para o banho  $R$ .

A fim de resolver a equação (6.7), tomaremos os limites termodinâmicos para os reservatórios e também  $t_0 \rightarrow -\infty$ . Definimos a transformada de Fourier de  $X_W(t)$

$$\tilde{X}_W(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt X_W(t) e^{+i\omega t}. \quad (6.10)$$

De maneira similar definimos a transformada de Fourier das demais variáveis envolvidas. De (6.7), obtemos

$$(-\omega^2 M_W + \Phi_W) \tilde{X}_W(\omega) = [\Sigma_L^+(\omega) + \Sigma_R^+(\omega)] \tilde{X}_W(\omega) + \tilde{\eta}_L(\omega) + \tilde{\eta}_R(\omega), \quad (6.11)$$

onde  $\Sigma_L(\omega) = V_L g_L^+ V_L^T$ , o mesmo valendo para  $\Sigma_R(\omega)$ . A correlação dos ruídos, dada originalmente por (6.9), pode ser escrita no domínio das frequências como

$$\frac{1}{2} \langle \tilde{\eta}_L(\omega) \tilde{\eta}_L^T(\omega') + \tilde{\eta}_L(\omega') \tilde{\eta}_L^T(\omega) \rangle = \delta(\omega + \omega') \Gamma_L(\omega) \frac{\hbar}{2\pi} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_L}\right), \quad (6.12)$$

com  $\Gamma_L(\omega) = \text{Im}[\Sigma_L^+(\omega)]$ . Novamente temos uma relação similar para o banho  $R$ .

A solução da equação de movimento (6.7) é

$$X_W(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{X}_W(\omega) e^{-i\omega t},$$

com

$$\tilde{X}_W(\omega) = G_W^+(\omega) [\tilde{\eta}_L(\omega) + \tilde{\eta}_R(\omega)], \quad (6.13)$$

$$\text{onde } G_W^+(\omega) = [-\omega^2 M_W + \Phi_W - \Sigma_L(\omega) - \Sigma_R(\omega)]^{-1}. \quad (6.14)$$

O modo mais simples de computarmos o fluxo de energia no estado estacionário é calculando o valor médio da corrente que vem do reservatório  $L$  para a cadeia, i.e.

$$J^{(L)} = - \left\langle \dot{X}_W^T V_L X_L \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i(\omega+\omega')t} i\omega \left\langle \tilde{X}_W^T(\omega) V_L \tilde{X}_L(\omega') \right\rangle.$$

Obviamente, existe uma expressão para o fluxo do reservatório  $R$  para a cadeia,  $J^{(R)}$ . No estado estacionário, teremos  $J^{(L)} = -J^{(R)}$ . Após algumas manipulações diretas, obtemos que a corrente média  $J$  é

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \text{Tr} [G_W^+(\omega) \Gamma_L(\omega) G_W^-(\omega) \Gamma_R(\omega)] \frac{\hbar\omega}{\pi} [f_b(\omega, T_L) - f_b(\omega, T_R)]. \quad (6.15)$$

Já a correlação posição-velocidade  $C$  é

$$\begin{aligned}
 C &= \langle X_W \dot{X}_W^T \rangle = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{i}{\omega} \left[ G_W^+(\omega) \Gamma_L(\omega) G_W^-(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_L}\right) + \right. \\
 &\quad \left. + G_W^+(\omega) \Gamma_R(\omega) G_W^-(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_R}\right) \right].
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Existem expressões análogas para as correlações velocidade-velocidade e posição-posição, que são respectivamente definidas por  $K = \langle \dot{X}_W \dot{X}_W^T \rangle$  e  $P = \langle X_W X_W^T \rangle$ . Todavia, assim como no caso clássico (2.14), o fluxo de energia na cadeia para o modelo com interação harmônica entre as partículas da cadeia está relacionado com a função de correlação de dois pontos posição-velocidade  $C$ .

### 6.1.2 Modelo com massas constantes e reservatórios térmicos auto-consistentes

Usando a abordagem desenvolvida na seção 6.1.1, os autores de [49] calculam a condutividade térmica para uma cadeia quântica harmônica com interação entre primeiros vizinhos, com cada sítio ligado a um reservatório térmico auto-consistente.

O hamiltoniano da cadeia com  $N$  partículas pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_W &= \sum_{l=1}^N \frac{m}{2} [x_l^2 + \omega_0^2 x_l^2] + \sum_{l=1}^{N+1} \frac{m\omega_c^2}{2} (x_l - x_{l-1})^2 \\
 &= \frac{1}{2} \dot{X}_W^T \dot{X}_W + \frac{1}{2} X_W \Phi_W X_W.
 \end{aligned} \tag{6.17}$$

As partículas da cadeia são representadas pelo vetor  $X^T = (x_1, \dots, x_N)$ , sendo cada  $x_l$  um operador de Heisenberg que descreve o deslocamento da  $l$ -ésima partícula da cadeia em relação a sua posição de equilíbrio. As condições de contorno são de Dirichlet,  $x_0 = 0 = x_{N+1}$ . Todas as partículas da cadeia possuem a mesma massa  $m$ . As constantes de acoplamento entre um sítio da cadeia e seu respectivo banho térmico serão todas iguais a  $\gamma > 0$ , e as temperaturas dos banhos ligados às extremidades da cadeia serão  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ . As demais temperaturas serão

escolhidas de modo a cumprir a condição de auto-consistência. Dado  $1 \leq l \leq N$ , a equação de movimento para a partícula  $l$  da cadeia é

$$\ddot{x}_l = -(2x_l - x_{l-1} - x_{l+1}) - \omega_0^2 x_l - \gamma \dot{x}_l + \eta_l, \quad (6.18)$$

com a correlação entre os ruídos no domínio das frequências dada por

$$\frac{1}{2} \langle \eta_l(\omega) \eta_m(\omega') + \eta_l(\omega') \eta_m(\omega) \rangle = \frac{\gamma \hbar \omega}{2\pi} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T_l}\right) \delta(\omega + \omega') \delta_{l,m}. \quad (6.19)$$

Note que agora as equações de movimento foram ligeiramente modificadas, para que tenhamos banhos térmicos acoplados a todos os sítios da cadeia. A  $l$ -ésima partícula da cadeia está ligada então a um único banho térmico, e a este está associada a matriz de auto-energia  $\Sigma_l^+(\omega)$ , que possui apenas um elemento não-nulo:  $[\Sigma_l^+(\omega)]_{l,l} = i\gamma\omega$ . Generalizando a equação do fluxo (6.15) para o caso de vários banhos, temos que o fluxo de energia do  $l$ -ésimo reservatório para a cadeia é

$$J_l = \sum_{m=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \operatorname{Tr} [G_W^+(\omega) \Gamma_l(\omega) G_W^-(\omega) \Gamma_m(\omega)] \frac{\hbar \omega}{\pi} [f_b(\omega, T_l) - f_b(\omega, T_m)],$$

onde

$$G_W^+(\omega) = \left[ -\omega^2 M_W + \Phi_W - \sum_l \Sigma_l^+(\omega) \right]^{-1},$$

com  $\Gamma_l(\omega) = \operatorname{Im}[\Sigma_l^+]$ . Usando a forma de  $\Gamma_l$ , vamos resolver as  $(N-2)$  equações não-lineares  $J_l = 0$ , para  $l \in \{2, 3, \dots, N-1\}$ . Lembrando que as temperaturas das extremidades da cadeia são mantidas fixas em  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ . Consideraremos também o regime de resposta linear, no qual temos  $\Delta T = |T_L - T_R| \ll T = (T_L + T_R)/2$ . Expandindo as distribuições  $f_b(\omega, T_l)$  em torno da temperatura média  $T$ , temos

$$J_l = \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\hbar \omega^3}{\pi} \frac{\partial f_b(\omega, T)}{\partial T} \sum_{m=1}^N \left| [G_W^+(\omega)]_{l,m} \right|^2 (T_l - T_m). \quad (6.20)$$

Podemos perceber que  $G_W^+(\omega) = Z^{-1}$ , onde  $Z = (-m\omega^2 \mathbb{I}_N + \Phi_W + \sum_l \Sigma_l^+)$  é uma matriz tridiagonal da forma (B.7). Falamos a respeito da inversão de matrizes tridiagonais no apêndice B. Da fórmula (B.19), temos

$$[G_W^+(\omega)]_{l,m} = \frac{\sinh(l\alpha) \sinh[(N-m+1)\alpha]}{\sinh[(N+1)\alpha] \sinh \alpha},$$

onde

$$e^\alpha = z/2 \pm [(z/2)^2 - 1]^{1/2}, \quad (6.21)$$

e  $z = 2 + \omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega$  é o elemento da diagonal de  $Z$ .

Se considerarmos pontos distantes das extremidades da cadeia, i.e.  $l, m = yN$ , onde  $y = \mathcal{O}(1)$  e  $1 - y = \mathcal{O}(1)$ , encontramos

$$[G_W^+(\omega)]_{l,m} = \frac{e^{-\alpha|l-m|}}{2\sinh \alpha}, \quad (6.22)$$

onde escolhemos  $\alpha$  em (6.21) tal que  $\alpha_R \equiv \text{Re}[\alpha] > 0$ . Sabemos de [16] que o perfil de temperatura auto-consistente para o equivalente clássico deste modelo é o linear. Mais do que isto, sabemos que o perfil auto-consistente é único. Não podemos afirmar sobre a unicidade do perfil auto-consistente para o modelo quântico. Entretanto, usando a expressão dos elementos de  $G_W^+$  para o “bulk” da cadeia (6.22), vemos que o perfil linear

$$T_l = T_L + \frac{l-1}{N-1}(T_R - T_L),$$

nos leva a  $J_l = 0$ , e portanto esse perfil satisfaz a condição de auto-consistência. Segundo os autores, no entanto, para pontos próximos a fronteira as temperaturas se desviarão do perfil linear.

Para determinarmos o fluxo do calor na cadeia, poderíamos calcular  $J_1 = -J_N$  em (6.20). Porém, para tanto deveríamos conhecer precisamente a temperatura auto-consistente para pontos próximos às extremidades da cadeia. O outro modo de proceder é calculando a troca de energia entre um sítio  $l$  no “bulk” da cadeia e seu vizinho  $l+1$ . De (6.16) e usando o regime de resposta linear, obtemos

$$\begin{aligned} J_{l,l+1} &\equiv m\omega_c^2 \langle x_l \dot{x}_{l+1} \rangle \\ &= -\frac{m\omega_c^2 \gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{cosech}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \\ &\quad \times \sum_{m=1}^N k_B T_m \text{Im} \{ [G_W^+(\omega)]_{l,m} [G_W^+(\omega)]_{l+1,m}^* \}, \end{aligned} \quad (6.23)$$

onde o asterisco denota o complexo conjugado de um número. Como esperamos que no estado estacionário de não-equilíbrio a corrente de calor seja a mesma em todos

os pontos da cadeia, a escolha de um ponto  $l$  no “bulk” é completamente justificada. Usando o perfil linear de temperatura e a forma de  $G_W^+$  dada em (6.22), temos

$$J = -\frac{\gamma}{8m\omega_c^2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\omega}{|\sinh \alpha|^2} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (6.24)$$

$$\times \sum_{m=1}^N k_B T_m [e^{-\alpha|l-m|} e^{-\alpha^*|l+1-m|} - e^{-\alpha^*|l-m|} e^{-\alpha|l+1-m|}].$$

Tomando  $\alpha(\omega)$  tal que  $\alpha_R > 0$ , temos que a condutividade térmica, definida por  $\kappa = JN/\Delta T$ , é

$$\kappa = \frac{\gamma k_B}{16m\omega_c^2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\omega}{\sinh^2 \alpha_R} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left( \frac{1}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\sinh \alpha^*} \right). \quad (6.25)$$

Vale lembrar que a expressão acima para  $\kappa$  é válida no limite de  $N$  grande, pois usamos a forma dos elementos de  $G_W^+$  dada em (6.22), obtida nesse limite. Esse modelo obedece à lei de Fourier, com condutividade térmica finita (6.25). Esse fato não é uma surpresa, uma vez que o modelo está sob o efeito de banhos térmicos auto-consistentes.

Na região de altas temperaturas, temos que  $(\hbar\omega/2k_B T)^2 \operatorname{cosech}^2(\hbar\omega/2k_B T) \rightarrow 1$ . Esse limite, obtido tomando-se  $T \rightarrow \infty$  ou  $\beta \rightarrow 0$ , é chamado de limite clássico, pois é equivalente a tomarmos  $\hbar \rightarrow 0$ . Sem efetuar as contas em (6.25), podemos notar que a dependência da condutividade com a temperatura  $T$  estava totalmente presente naquele termo, logo teremos que  $\kappa$  será independente de  $T$  nessa região de altas temperaturas. Uma mudança de variáveis de  $\omega$  para  $\alpha_I \equiv \operatorname{Im}(\alpha)$  nos leva a

$$\begin{aligned} \kappa_{cl} &= \frac{2k_B m \omega_c^2 (2 + \nu^2)}{\gamma \pi} \int_0^{\pi/2} d\alpha_I \frac{\operatorname{sen}^2(\alpha_I)}{(2 + \nu^2)^2 - 4 \cos^2(\alpha_I)} = \\ &= \frac{1}{\gamma (2 + \nu^2 [\nu^2 (4 + \nu^2)]^{1/2})}, \end{aligned} \quad (6.26)$$

com  $\nu = \omega_0/\omega_c$ . Vemos que esse é exatamente o mesmo resultado obtido em [16]. Podemos concluir que, no regime de altas temperaturas, o modelo puramente harmônico quântico ligado a banhos auto-consistentes comporta-se exatamente como o seu equivalente clássico.

Por fim, os autores de [49] analisam a condutividade térmica (6.25) na região de baixas temperaturas. Olhando a dependência de  $\kappa$  com  $T$  em (6.25), eles encontram que  $\kappa \propto T^3$  se  $\nu \neq 0$ , ou seja, caso haja um potencial local harmônico fazendo o “pinning” nas partículas da cadeia. Caso contrário, se  $\nu = 0$ , temos  $\kappa \propto T^{1/2}$ .

Primeiramente devemos destacar o fato de  $\kappa$  ser dependente de  $T$  no regime de baixas temperaturas, pois esse comportamento não é previsto no equivalente clássico desse modelo [16], onde a condutividade é constante para qualquer que seja o valor da temperatura. O outro fato importante é a influência do potencial de “pinning” na dependência de  $\kappa$  com  $T$ . Vemos que, mesmo para um modelo ligado a banhos auto-consistentes que, de certo modo, forçam a condutividade térmica normal, a presença do potencial local, quebrando a conservação do momento, leva a uma condutividade menor.

## 6.2 Cadeia quântica de massas alternadas sob a ação de banhos térmicos auto-consistentes

No capítulo 5, calculamos a condutividade térmica do modelo puramente harmônico clássico com massas alternadas [32], e pudemos comparar com o modelo da cadeia com massa constante [16]. Por (5.39), podemos ver que a condutividade térmica passa a depender sensivelmente da diferença entre as massas. Na seção 6.1.2, vimos os resultados do estudo para o equivalente quântico de [16], e pudemos ver a aparição de uma dependência da condutividade  $\kappa$  com a temperatura  $T$  no regime de baixas temperaturas, enquanto há uma concordância nos valores de  $\kappa$  para o modelo clássico e para o modelo quântico em altas temperaturas.

Iremos agora apresentar os resultados mostrados em [33], onde estudamos a cadeia quântica de massas alternadas puramente harmônica, com interação entre primeiros vizinhos e sob a ação de reservatórios térmicos auto-consistentes: trata-se do equivalente quântico de [32]. Aproveitaremos a apresentação desse nosso resultado para elucidar alguns pontos que podem não ter ficado claros no decorrer da seção 6.1.

A idéia é utilizar também do programa de Ford-Kac-Mazur para estudar o modelo desejado, e seguir a abordagem apresentada na seção 6.1.2. Como estudamos um modelo sob o efeito de banhos auto-consistentes, não temos apenas dois reservatórios agindo, como visto em (6.1). O hamiltoniano do sistema é

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2}\dot{X}^T M \dot{X} + \frac{1}{2}X^T \Phi X = \\ &= \mathcal{H}_W + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{B_i} + \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_i ,\end{aligned}\quad (6.27)$$

onde a letra  $W$  refere-se novamente a cadeia (*wire*), enquanto  $B_i$  refere-se ao banho térmico ligado ao  $i$ -ésimo sítio da cadeia. Cada um dos pedaços do hamiltoniano pode ser escrito como

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_W &= \frac{1}{2}\dot{X}_W^T M_W \dot{X}_W + \frac{1}{2}X_W^T \Phi_W X_W , \\ \mathcal{H}_{B_i} &= \frac{1}{2}\dot{X}_{B_i}^T M_{B_i} \dot{X}_{B_i} + \frac{1}{2}X_{B_i}^T \Phi_{B_i} X_{B_i} , \\ \mathcal{V}_i &= X_W^T V_{B_i} X_{B_i} .\end{aligned}\quad (6.28)$$

Novamente as matrizes  $M$ ,  $M_W$  e  $M_{B_i}$  nos dão as massas das partículas do sistema todo, da cadeia e de cada reservatório térmico. Analogamente,  $\Phi$  é a matriz do potencial quadrático entre as partículas do sistema e  $V_i$  nos dá a interação entre o  $i$ -ésimo sítio da cadeia e seu respectivo banho térmico. Sendo  $N_s$  o número de partículas no sistema todo, temos que  $X = (X_1, X_2, \dots, X_{N_s})^T$ , onde  $X_i$  é o operador posição da  $i$ -ésima partícula do sistema. Temos ainda  $\dot{X} = M^{-1}P$ , onde  $P_r$  é o momento da  $r$ -ésima partícula do sistema. Valem as relações de comutação canônicas  $[X_i, P_r] = i\hbar\delta_{i,r}$ . Podemos reescrever o hamiltoniano da cadeia

$$\mathcal{H}_W = \sum_{l=1}^N \left( \frac{m_l}{2} \dot{X}_l^2 + \frac{m_0}{2} \omega_0^2 X_l^2 \right) + \sum_{l=1}^{N+1} \frac{m_0}{2} \omega_c^2 (X_l - X_{l-1})^2. \quad (6.29)$$

Diferentemente de (6.17), agora as partículas terão massas diferentes uma das outras. Em particular, estamos interessados no caso de massas alternadas:  $m_l = m_1$  se  $l$  é ímpar, e  $m_l = m_2$  se  $l$  é par. Já  $m_0$  é uma constante com dimensionalidade de massa. Assim como no caso estudado na seção 6.1.1, iremos considerar condições de

contorno de Dirichlet,  $X_0 = 0 = X_{N+1}$ . Também adotaremos a mesma constante de acoplamento  $\gamma > 0$  entre todos os sítios da cadeia e seus respectivos banhos.

Não é necessário desenvolvermos novamente as fórmulas para calcular o fluxo de calor no estado estacionário de não-equilíbrio para este modelo, basta utilizarmos as expressões mostradas na seção 6.1.2. As diferenças entre os modelos de massas constantes e alternadas se darão na expressão dos elementos da matriz  $G_W^+(\omega)$ .

Inicialmente, devemos determinar o perfil de temperaturas que satisfaça a condição de auto-consistência: novamente, um bom palpite é o perfil linear, pois, como sabemos, o equivalente clássico deste modelo obedece à lei de Fourier com o perfil linear de temperatura [32]. Testemos então o caso quântico. Para isso, devemos calcular o fluxo de energia entre o  $l$ -ésimo sítio da cadeia e seu banho térmico. Sendo as temperaturas das extremidades  $T_1 = T_L$  e  $T_N = T_R$ , temos, no regime de resposta linear onde  $\Delta T \equiv |T_L - T_R| \ll T \equiv (T_L + T_R)/2$ , que o fluxo de energia do  $l$ -ésimo banho para o seu respectivo sítio é

$$J_l = \gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{\pi} \frac{\partial f_b(\omega, T)}{\partial T} \sum_{m=1}^N \left| [G_W^+(\omega)]_{l,m} \right|^2 (T_l - T_m), \quad (6.30)$$

onde  $f_b(\omega, T)$  é a distribuição de equilíbrio de fônons a temperatura  $T$

$$f_b(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (6.31)$$

A variável  $\omega$  aparece na transformada de Fourier, como definida em (6.10).

Para o caso de duas massas a matriz  $G_W^+(\omega)$  é

$$G_W^+(\omega) = \left[ -\omega^2 M_W + \Phi_W - \sum_l \Sigma_l^+(\omega) \right]^{-1}, \quad (6.32)$$

$$M_W = \begin{pmatrix} m_1 & & & & \\ & m_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & & m_N \end{pmatrix},$$

$$\Phi_W = m_0 \omega_c^2 \begin{pmatrix} 2 + \nu^2 & -1 & & & & \\ -1 & 2 + \nu^2 & -1 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & -1 & 2 + \nu^2 & -1 \\ & & & & -1 & 2 + \nu^2 \end{pmatrix},$$

com  $\nu^2 = \omega_0^2/\omega_c^2$ . Lembramos que as massas assumem valores alternados entre  $m_1$  e  $m_2$ , e que a matriz de auto-energia do  $l$ -ésimo banho possui somente um único elemento não-nulo:  $(\Sigma_l^+)_{l,l} = i\gamma\omega$ .

Seja  $Z$  a matriz tridiagonal definida por

$$Z = \begin{pmatrix} z_1 & -1 & & & & & \\ -1 & z_2 & -1 & & & & \\ & -1 & z_3 & -1 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & -1 & z_{N-1} & -1 & \\ & & & & -1 & z_N & \end{pmatrix}, \quad (6.33)$$

com  $z_j$  dado por

$$z_j(\omega) = \left(2 + \nu^2 - \frac{m_j \omega^2}{m_0 \omega_c^2}\right) - \frac{i\gamma\omega}{m_0 \omega_c^2}. \quad (6.34)$$

Assim podemos ver claramente que

$$G_W^+(\omega) = \frac{Z^{-1}}{m_0 \omega_c^2}. \quad (6.35)$$

Para que possamos averiguar as propriedades da condução do calor no estado estacionário de não-equilíbrio desse modelo, devemos calcular a inversa da matriz  $Z$  definida em (6.33). Mas, pela equação (B.30), apresentada no apêndice B, podemos relacionar os elementos de  $Z^{-1}$  com os da matriz  $\mathcal{Z}^{-1}$ , conhecida para o caso de uma massa. Defina  $z(\omega) = [z_1(\omega)z_2(\omega)]^{1/2}$ , e a matriz  $\mathcal{Z}$  por

$$\mathcal{Z} = \begin{pmatrix} z & -1 & & & & & \\ -1 & z & -1 & & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & -1 & z & -1 & \\ & & & & -1 & z & \end{pmatrix}. \quad (6.36)$$

Usando (B.19), sabemos que

$$(\mathcal{Z}^{-1})_{l,m} = \begin{cases} \frac{\sinh[(N-m+1)\alpha] \sinh(l\alpha)}{\sinh \alpha \sinh[(N+1)\alpha]}, & \text{se } m \geq l, \\ \frac{\sinh[(N-l+1)\alpha] \sinh(m\alpha)}{\sinh \alpha \sinh[(N+1)\alpha]}, & \text{se } m < l, \end{cases} \quad (6.37)$$

com  $\alpha$  dado por

$$e^{+\alpha} = \frac{z}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{z}{2}\right)^2 - 1}, \quad e^{-\alpha} = \frac{z}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{z}{2}\right)^2 - 1}, \quad (6.38)$$

i.e.  $z = 2 \cosh \alpha$ . Qualquer uma das duas raízes serve a princípio, posteriormente será escolhida aquela tal que  $\alpha_R \equiv \text{Re}(\alpha) > 0$ .

Calculada a inversa  $\mathcal{Z}^{-1}$ , sabemos pelo teorema B.13, apresentado no apêndice B, que vale

$$(Z^{-1})_{l,m} = c_{l,m}(\mathcal{Z}^{-1})_{l,m}, \quad (6.39)$$

$$\text{com } c_{l,m} = \begin{cases} \sqrt{\frac{z_2}{z_1}}, & \text{se } l \text{ e } m \text{ são ímpares,} \\ \sqrt{\frac{z_1}{z_2}}, & \text{se } l \text{ e } m \text{ são pares,} \\ 1 & \text{, caso contrário.} \end{cases}$$

De posse dos elementos da inversa  $Z^{-1}$ , podemos calcular o fluxo  $J_l$  dado em (6.30). Para  $l$  no “bulk” da cadeia, vale

$$[G_W^+(\omega)]_{l,m} = c_{l,m} \frac{e^{-\alpha|l-m|}}{2m_0\omega_c^2 \sinh \alpha}, \quad (6.40)$$

onde escolhemos  $\alpha$  tal que  $\alpha_R > 0$ . Defina

$$S_1(\omega) \equiv \sum_{m=-\infty}^{+\infty} |c_{l,m}|^2 |e^{-\alpha|l-m|}|^2 (l-m). \quad (6.41)$$

Reescreveremos as constantes  $c_{l,m}$  de modo que seja mais prático manipulá-las no cômputo de  $S_1$ . Sendo  $P : \mathbb{Z} \rightarrow \{1, 2\}$  a função paridade, tal que  $P(l) = 1$  se  $l$  é ímpar e  $P(l) = 2$  se  $l$  é par, temos

$$c_{l,m} = \begin{cases} c_l & \text{, se } P(l) = P(m), \\ 1 & \text{, caso contrário,} \end{cases} \quad \text{com } c_l = \begin{cases} \sqrt{\frac{z_2}{z_1}}, & \text{se } l \text{ é ímpar,} \\ \sqrt{\frac{z_1}{z_2}}, & \text{se } l \text{ é par.} \end{cases} \quad (6.42)$$

Importante também será a propriedade

$$c_{l,l\pm k} = \begin{cases} c_l & \text{, se } k \text{ é par,} \\ 1 & \text{, caso contrário.} \end{cases} \quad (6.43)$$

Usando a forma de  $[G_W^+(\omega)]_{l,m}$  no bulk e o perfil linear de temperatura, vemos facilmente que  $J_l \propto S_1(\omega)$ . Note por (6.30) que a soma sobre o índice  $m$  em  $J_l$  vai de 1 a  $N$ , enquanto a soma em  $S_1$  é infinita. Ocorre que os termos excedentes em (6.41) possuem uma contribuição exponencialmente pequena. Faremos uma mudança de variáveis  $m = l \pm k$ , obtendo

$$S_1(\omega) \propto \sum_{k=1}^{+\infty} [ |c_{l,l-k}|^2 |e^{-\alpha|k|}|^2 k - |c_{l,l+k}|^2 |e^{-\alpha|-k|}|^2 (-k) ] .$$

Não consideramos o termo  $m = l$  na soma acima, que seria o termo de  $k = 0$ , pois claramente ele é nulo e não contribui no cálculo de  $S_1(\omega)$ . Como podemos ver da propriedade (6.43), temos que  $c_{l,l-k} = c_{l,l+k}$ , para todo  $k \in \mathbb{Z}$ . Desse modo, concluímos que  $S_1(\omega) = 0$ , e portanto o fluxo entre sítio e banho é nulo, i.e.  $J_l = 0$ . Logo o perfil de temperatura linear é auto-consistente para a cadeia quântica com massas alternadas.

Determinado o perfil auto-consistente, calcularemos o fluxo de energia do sítio  $l$  para o sítio  $l + 1$ . No limite de resposta linear temos

$$J_{l,l+1} = -\frac{m_0 \omega_c^2 \gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (6.44)$$

$$\times \sum_{m=1}^N k_B T_m \operatorname{Im} \{ [G_W^+(\omega)]_{l,m} [G_W^+(\omega)]_{l+1,m}^* \} .$$

O procedimento para calcular o fluxo acima é o mesmo que foi utilizado para  $J_l$ : substituiremos a expressão de  $[G_W^+(\omega)]_{l,m}$  para  $l$  no “bulk” da cadeia e o perfil linear de temperatura para  $T_m$ . O somatório presente será calculado seguindo o método utilizado para computar  $S_1(\omega)$  em (6.41). Para isso, reescreveremos o perfil linear de temperatura como

$$T_m = T_l + \frac{m-l}{N-1} (T_R - T_L).$$

Defina  $F(l, m) = f(l, m) - f^*(l, m)$ , com

$$f(l, m) = c_{l,m} c_{l+1,m}^* e^{-\alpha|l-m|} e^{-\alpha^*|l+1-m|} .$$

Sejam as somas  $S_2(\omega)$  e  $S_3(\omega)$  definidas abaixo por

$$S_2(\omega) \equiv \sum_{m=-\infty}^{+\infty} F(l, m) = \sum_{k=0}^{+\infty} [F(l, l-k) + F(l, (l+1)+k)], \quad (6.45)$$

e

$$S_3(\omega) \equiv \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (l-m)F(l, m) = \sum_{k=0}^{+\infty} [(-k)F(l, l-k) + (k+1)F(l, (l+1)+k)]. \quad (6.46)$$

Podemos ver de (6.44) que

$$J_{l,l+1} \propto AS_2(\omega)T_l + BS_3(\omega)\frac{T_L - T_R}{N-1},$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes cujas formas exatas não interessam no momento. Esperamos que no estado estacionário de não-equilíbrio o fluxo de calor obedeça à lei de Fourier e seja independente do sítio  $l$  da cadeia. Para que isso realmente aconteça, devemos mostrar que  $S_2(\omega) = 0$ .

Será conveniente separarmos  $S_2(\omega)$  nos termos de  $k$  par e ímpar. Se  $k$  for par, temos que:  $c_{l,l-k} = c_l$ ,  $c_{l+1,l+1+k} = c_{l+1}$  e  $c_{l,l+1+k} = 1 = c_{l+1,l-k}$ . Por outro lado, se  $k$  é ímpar valem:  $c_{l,l+1+k} = c_l$ ,  $c_{l+1,l-k} = c_{l+1}$  e  $c_{l,l-k} = 1 = c_{l+1,l+1+k}$ . Após algumas manipulações algébricas diretas, conseguimos ver que a soma sobre os índices  $k$  pares nos dá

$$S_2^{\text{par}}(\omega) = [(c_l - c_{l+1})e^{+\alpha} - (c_l^* - c_{l+1}^*)e^{+\alpha^*}] \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{e^{2(\alpha+\alpha^*)} - 1}.$$

Analogamente, para os  $k$  ímpares temos

$$S_2^{\text{ímpar}}(\omega) = [(c_l - c_{l+1})e^{-\alpha} - (c_l^* - c_{l-1}^*)e^{-\alpha^*}] \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{e^{2(\alpha+\alpha^*)} - 1}.$$

Juntando os termos acima, obtemos

$$S_2(\omega) = [(c_l - c_{l+1})(e^{+\alpha} + e^{-\alpha}) - \text{c.c.}] \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{e^{2(\alpha+\alpha^*)} - 1}, \quad (6.47)$$

onde o c.c. denota o complexo conjugado. Aparentemente temos que  $S_2(\omega) \neq 0$ , segundo a expressão acima. Veremos agora que isto não é verdade, e que temos  $S_2(\omega) = 0$  como desejado. Para investigar melhor a equação (6.47), suporemos

inicialmente  $l$  ímpar. Temos que  $c_l = c_1 = \sqrt{z_2/z_1}$ , e  $c_{l+1} = c_2 = \sqrt{z_1/z_2}$ . Notemos também que

$$e^{+\alpha} + e^{-\alpha} = 2 \cosh \alpha = z = \sqrt{z_1 z_2} .$$

Portanto

$$(c_l - c_{l+1})(e^{+\alpha} + e^{-\alpha}) = \left( \sqrt{\frac{z_2}{z_1}} - \sqrt{\frac{z_1}{z_2}} \right) \sqrt{z_1 z_2} = z_2 - z_1 . \quad (6.48)$$

Assim sendo, temos que o termo entre colchetes em (6.47) é igual a  $(z_2 - z_1)$  menos o seu complexo conjugado, ou seja

$$[(c_l - c_{l+1})(e^{+\alpha} + e^{-\alpha}) - \text{c.c.}] = 2i \operatorname{Im}(z_2 - z_1) .$$

Entretanto, da equação (6.34) podemos ver que

$$z_2 - z_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} ,$$

e portanto  $z_2 - z_1$  é um número real. Concluimos que

$$S_2(\omega) = 2i \operatorname{Im}(z_2 - z_1) \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{e^{2(\alpha+\alpha^*)} - 1} = 0 . \quad (6.49)$$

Se fosse  $l$  par, teríamos  $c_l = c_2$  e  $c_{l+1} = c_1$ , o que mudaria o resultado de (6.48) para

$$(c_l - c_{l+1})(e^{+\alpha} + e^{-\alpha}) = z_1 - z_2 .$$

Portanto vale o resultado (6.49), e assim o perfil linear de temperatura, além de ser auto-consistente, leva à validade da lei de Fourier. Resta-nos determinar as propriedades da condutividade térmica.

Uma vez que  $S_2(\omega) = 0$ , então temos

$$J_{l,l+1} = \left\{ -\frac{\gamma k_B}{8m_0 \omega_c^2 \pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\omega}{|\sinh \alpha|^2} \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \mathcal{S}_3(\omega) \right\} \frac{T_R - T_L}{N - 1} . \quad (6.50)$$

O cálculo de  $S_3(\omega)$  segue os mesmos passos de  $S_2(\omega)$ , porém os termos envolvidos são um pouco mais complexos. Após algumas contas, obtemos

$$\begin{aligned} S_3(\omega) = & -2 [(c_l + c_{l+1})(e^{+\alpha} - e^{-\alpha}) - \text{c.c.}] \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{[e^{2(\alpha+\alpha^*)}]^2 - 1} + \\ & + [2c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}(e^{+\alpha} - e^{-\alpha}) - \text{c.c.}] \frac{e^{\alpha+\alpha^*}}{e^{2(\alpha+\alpha^*)} - 1} \end{aligned} \quad (6.51)$$

Como esperamos que a condutividade térmica seja independente do sítio  $l$  escolhido para fazermos os cálculos, deve existir uma simetria entre  $l$  e  $l + 1$  na expressão (6.51). Esta simetria está explícita no primeiro termo do lado direito da equação acima, mas aparentemente não vale para o segundo termo. Reescreveremos este último então como

$$[2c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}(e^{+\alpha} - e^{-\alpha}) - \text{c.c.}] = [(c_l + c_{l+1})e^{-\alpha} + c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}e^{+\alpha}] - \text{c.c.}$$

Para provar que  $S_2(\omega) = 0$ , usamos que  $(c_l - c_{l+1})(e^{+\alpha} + e^{-\alpha}) - \text{c.c.} = 0$ , provado em (6.48). Daí segue

$$(c_l e^{+\alpha} + c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}e^{+\alpha} - c_{l+1}e^{-\alpha}) - \text{c.c.} = 0,$$

portanto temos

$$\begin{aligned} (c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}e^{+\alpha}) - \text{c.c.} &= (c_{l+1}e^{-\alpha} - c_l e^{+\alpha}) - \text{c.c.} \Rightarrow \\ (c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}e^{+\alpha}) - \text{c.c.} &= \frac{1}{2} [(c_l e^{-\alpha} - c_{l+1}e^{+\alpha} + c_{l+1}e^{-\alpha} - c_l e^{+\alpha})] - \text{c.c.} \end{aligned}$$

A expressão (6.51) agora exibe uma simetria entre  $l$  e  $l + 1$ , como era esperado.

Após algum exercício de álgebra, podemos reescrever

$$S_3(\omega) = (c_l + c_{l+1}) \left\{ \frac{-\text{senh}\alpha e^{-(\alpha+\alpha^*)}}{\text{senh}^2(\alpha + \alpha^*)} + \frac{e^{-\alpha} - \text{senh}\alpha}{2\text{senh}(\alpha + \alpha^*)} \right\} - \text{c.c.} \quad (6.52)$$

Consideremos o caso particular em que  $m_1 = m_2$ . Olhando para (6.34), notamos que nesse caso temos  $z_1 = z_2$ , logo para todo índice  $1 \leq l \leq N$ , vale  $c_l = 1 = c_{l+1}$ . Portanto

$$S_3(\omega) = \frac{\text{senh}\alpha^* - \text{senh}\alpha}{4\text{senh}^2\alpha_R}.$$

Substituindo a expressão acima para  $S_3(\omega)$  em (6.50), teremos o mesmo fluxo do caso de uma massa (6.24). Como já dissemos, a lei de Fourier é válida para esse modelo, com o valor da condutividade térmica sendo dada pela expressão entre chaves na equação (6.50).

### 6.2.1 Efeitos da temperatura na condutividade térmica

Analisaremos a condutividade térmica  $\kappa$  do modelo quântico no regime de baixas e de altas temperaturas, a fim de entender a diferença entre os modelos clássico e quântico. Para o modelo com massas iguais, como descrito anteriormente, temos que  $c_l = 1 = c_{l+1}$ , para todo  $l \in \{1, \dots, N\}$ . Desse modo, temos o fator presente em (6.52) será  $c_l + c_{l+1} = 2$ . Já para o nosso modelo com massas alternadas, temos

$$c_l + c_{l+1} = \sqrt{\frac{z_1}{z_2}} + \sqrt{\frac{z_2}{z_1}} = \frac{z_1 + z_2}{z} = 2\frac{\bar{z}}{z}, \quad (6.53)$$

onde  $\bar{z}$  é a média dos valores  $z_1$  e  $z_2$ , dada por

$$\bar{z} \equiv \frac{z_1 + z_2}{2} = 2 + \nu^2 - \frac{1}{2} \frac{m_1 + m_2}{m_0} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{i \gamma \omega}{m_0 \omega_c^2}.$$

Para pequenas temperaturas, a principal contribuição para  $\kappa$  na equação (6.50) vem de  $\omega$  pequeno. Basta notarmos que, quando temos  $\omega \rightarrow \pm\infty$ , o termo  $\operatorname{cosech}^2(\hbar\beta\omega/2)$  comporta-se basicamente como uma exponencial  $e^{-\hbar\beta|\omega|}$ , fazendo com que o integrando todo tenda a zero para grandes valores de  $\omega$ . Expandindo  $z = \sqrt{z_1 z_2}$  para pequenos valores de  $\omega$ , encontramos

$$z = \bar{z} + \mathcal{O}(\omega^3).$$

Portanto, temos que para a região de baixas temperaturas, vale

$$c_l + c_{l+1} = 2 + \mathcal{O}(\omega^3).$$

Assim, em baixas temperaturas, os sistemas com massas alternadas comportam-se como se fossem um sistema com todas as massas iguais à massa média,  $(m_1 + m_2)/2$ . Explicando esse resultado: as baixas frequências (pequenos valores de  $\omega$ ) são as mais importantes no regime de baixas temperaturas. Essas frequências possuem grande comprimento de onda, e assim elas não seriam capazes de distinguir a diferença entre as massas entre sítios vizinhos da cadeia.

Ainda na região de baixas temperaturas, vamos entender a dependência de  $\kappa$

com  $T$ . Temos de (6.50) e (6.52)

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\gamma k_B}{16m_0\omega_c^2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \times \\ &\times \frac{4m_0\omega_c^2 i}{\gamma} \frac{\sin^2 \alpha_I \cosh \alpha_R}{\sinh \alpha_R [\cosh^2 \alpha_R - \cos^2 \alpha_I]} . \end{aligned} \quad (6.54)$$

Quando  $T \rightarrow 0$ , temos  $\operatorname{cosech}^2(\hbar\omega/k_B T) \approx e^{-\hbar|\omega|/k_B T}$ , e portanto

$$\begin{aligned} \kappa &= C_1 \int_0^{\infty} d\omega \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T} \frac{\sin^2 \alpha_I \cosh \alpha_R}{\sinh \alpha_R [\cosh^2 \alpha_R - \cos^2 \alpha_I]} \\ &= C_1 \hbar^2 \beta^2 \int_0^{\infty} d\omega e^{-\hbar\omega\beta} \omega^2 f(\omega) , \end{aligned} \quad (6.55)$$

onde  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , e  $C_1$  é uma constante dependente de  $m_0$ ,  $\omega_c^2$ ,  $\gamma$ , etc., mas não de  $T$  ou  $\omega$ . Na sequência, usaremos a notação  $C$  para diferentes constantes.

Estudaremos o comportamento assintótico da expressão acima quando  $\beta \rightarrow \infty$  usando o método de Laplace [71]. Seja  $F(\tau)$  uma função dada por

$$F(\tau) = \int_0^{\infty} g(t) e^{-\tau h(t)} dt,$$

com  $h(t) > h(0)$ ,  $\forall t \neq 0$ ,  $h'(0) = 0$  e  $h''(0) > 0$ , isto é, a função  $h(t)$  possui um mínimo em  $t = 0$ . Segundo o método de Laplace, o comportamento geral de  $F(\tau)$  quando  $\tau \rightarrow \infty$  é

$$F(\tau) \sim g(0) \left[ \frac{\pi}{2\tau h''(0)} \right]^{1/2} e^{-\tau h(0)} + e^{-\tau h(0)} \mathcal{O} \left( \frac{1}{\tau} \right) . \quad (6.56)$$

Caso tenhamos  $g(0) = 0$ , podemos obviamente estudar o próximo termo na expansão acima, e assim por diante. De (6.55), escrevendo  $u^2 = \omega$ , temos

$$\kappa = C \beta^2 \int_0^{\infty} du e^{-\hbar u^2 \beta} u^5 f(u^2), \quad (6.57)$$

onde a forma de  $f$  é

$$f(\omega) = f(u^2) = \frac{\sin^2 \alpha_I \cosh \alpha_R}{\sinh \alpha_R [\cosh^2 \alpha_R - \cos^2 \alpha_I]} .$$

A fim de examinar a função  $f(u^2)$  acima, iremos estudar dois casos separadamente, que são  $\nu \neq 0$  e  $\nu = 0$ . Primeiro o caso com a presença do potencial de “pinning”,

$\nu \neq 0$ . Da definição de  $z_j(\omega)$  em (6.34), e lembrando que  $\sqrt{z_1 z_2} = z(\omega) = 2 \cosh \alpha$ , temos que analisar o mínimo da função  $h$  em (6.56), que neste caso é  $h = u^2$ , com mínimo em 0. Segue

$$\begin{aligned} 2 \cosh \alpha_R \cos \alpha_I &\approx 2 + \nu^2 - \frac{\bar{m}}{m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \approx 2 + \nu^2, \\ 2 \sinh \alpha_R \sin \alpha_I &\approx -\frac{\gamma}{m_0 \omega_c^2} \omega, \end{aligned}$$

onde  $\bar{m} = (m_1 + m_2)/2$  é a massa média. Assim, temos que  $f(\omega) \approx C \sin^2 \alpha_I \approx u^4$ . Portanto

$$\kappa \approx C \beta^2 \int_0^\infty du e^{-u^2 \hbar \beta} u^9 = C \beta^{-3}.$$

Ou seja, se  $\nu \neq 0$ , temos  $\kappa \sim CT^3$ .

Repetindo essa análise para o caso  $\nu = 0$ , temos

$$\begin{aligned} 2 \cosh \alpha_R \cos \alpha_I &\approx 2 - \frac{\bar{m}}{m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \approx 2, \\ 2 \sinh \alpha_R \sin \alpha_I &\approx -\frac{\gamma}{m_0 \omega_c^2} \omega, \\ \Rightarrow \sinh \alpha_R &\approx \sin \alpha_I \approx \omega^{1/2}, \end{aligned}$$

e conseqüentemente

$$f(\omega) = \frac{\sin^2 \alpha_I \cosh \alpha_R}{\sinh \alpha_R [\cosh^2 \alpha_R - \cos^2 \alpha_I]} \approx \frac{\cosh \alpha_R}{\sinh \alpha_R} \approx \omega^{-1/2}.$$

Logo

$$\begin{aligned} \kappa &\approx C \beta^2 \int_0^\infty du e^{-u^2 \hbar \beta} u^5 f(u^2) \\ &\approx C \beta^2 \int_0^\infty du e^{-u^2 \hbar \beta} u^4 = C \beta^2 \left(\frac{1}{\beta}\right)^{5/2}. \end{aligned}$$

Portanto,  $\kappa \sim CT^{1/2}$ , se  $\nu = 0$ . Observamos que a expressão de  $C$ , que foi desenvolvida do comportamento de  $f(\omega)$  próximo a  $\omega = 0$ , depende de  $\gamma$ ,  $m_0$  e  $\bar{m} = (m_1 + m_2)/2$ , mas não depende da diferença  $|m_1 - m_2|$ , para ambos os casos,  $\nu \neq 0$  e  $\nu = 0$ . Percebemos então que:

- (i)  $\kappa$  depende de  $T$  no regime de baixas temperaturas, e a dependência nesse modelo de massas alternadas é a mesma do modelo de uma única massa:  $\kappa \sim T^3$  se  $\nu \neq 0$  e  $\kappa \sim T^{1/2}$  se  $\nu = 0$ .
- (ii) ao contrário do que ocorre em seu equivalente clássico [32], a condutividade térmica desse modelo na região de baixas temperaturas não depende da diferença entre as massas, somente do valor médio.

Para a região de altas temperaturas, temos que

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) = 1.$$

Analisando rapidamente a expressão (6.50) para o fluxo de calor no modelo, vemos que esta é a única dependência de  $J$  com a temperatura. Logo, para altas temperaturas, temos que a condutividade térmica é independente de  $T$ , concordando com o resultado clássico. Não obtemos uma expressão exata para a condutividade nessa região, mas uma análise rápida, no entanto, nos mostra que  $\kappa$  dependerá da diferença das massas, como sabemos acontecer no caso clássico [32]. Temos que

$$\begin{aligned} z = \sqrt{z_1 z_2} &= \left\{ \left[ \bar{z} + \frac{m_2 - m_1}{2m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \right] \left[ \bar{z} - \frac{m_2 - m_1}{2m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \right] \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \left[ \bar{z}^2 - \left( \frac{m_2 - m_1}{2m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Segue que

$$\kappa \propto 2 \frac{\bar{z}}{z} = 2 \left\{ 1 - \left( \frac{m_2 - m_1}{2m_0} \frac{\omega^2}{\omega_c^2} \right)^2 \frac{1}{\bar{z}^2} \right\}^{-1/2}. \quad (6.58)$$

Como estamos no regime de altas temperaturas, a expansão do termo acima envolverá ordens maiores de  $\omega$  do que aquelas que foram consideradas na região de baixas temperaturas. Assim temos indícios de que, no regime de altas temperaturas, o modelo aqui estudados comporta-se como seu equivalente clássico [32]. A condutividade térmica é independente da temperatura  $T$  e irá depender de  $(m_2 - m_1)^2$ , como pode ser visto em (6.58).

# Capítulo 7

## Conclusão

Nesta tese, estudamos principalmente propriedades da condução térmica em sistemas físicos fora do equilíbrio através de modelos hamiltonianos microscópicos simples. Para modelos clássicos, partimos das equações diferenciais estocásticas que simulam o contato do sistema com reservatórios térmicos, e então construímos um formalismo integral que nos permitiu calcular as funções de correlação do modelo, que estão ligadas aos objetos de nosso interesse, e.g. o fluxo de calor no sistema. Mostramos que quando todos os ruídos estocásticos atuantes no sistema têm a mesma intensidade, simulando o contato com banhos térmicos a mesma temperatura, essa abordagem nos leva à distribuição de Boltzmann-Gibbs para o equilíbrio, como esperado.

Quando o hamiltoniano do modelo proposto possui uma anarmonicidade em seus potenciais, vemos que essa abordagem ainda não nos permite estudar diretamente o problema, pois ainda não é conhecido um método geral para obtermos soluções de uma equação diferencial estocástica não-linear. Assim sendo, resolvemos a parte harmônica simplificada do modelo em questão, e usamos o teorema de Girsanov, importante ferramenta do cálculo estocástico, para recuperar a ação dos termos inicialmente desprezados.

No capítulo 3 usamos essa abordagem para estudar a taxa de relaxação temporal da função de dois pontos de modelos puramente harmônicos com dinâmica dissipativa ou conservativa. Em ambas dinâmicas, vimos que no caso da convergência

para o equilíbrio a taxa de relaxação é independente da temperatura para a qual o sistema está convergindo. Para a convergência para o não-equilíbrio no entanto, vimos que as diferentes temperaturas afetam a taxa de relaxação temporal, contrastando com o resultado anterior.

No capítulo 4, objetivamos entender a seguinte questão: a presença de qualquer anarmonicidade é suficiente para termos a validade da lei de Fourier? Para tanto, estudamos os efeitos da anarmonicidade em um modelo similar ao Frenkel-Kontorova, que possui um potencial local anarmônico limitado ( $U(q) = \lambda(1 - \cos q)$ ) e pequeno. Obtido o formalismo integral para esse modelo, uma expansão em primeira ordem em  $\lambda$  nos revela que uma anarmonicidade fraca não altera a condutividade térmica desse modelo. Desse modo, inferindo o comportamento da condução de calor quando os banhos térmicos atuam somente na extremidade da cadeia, vemos que nosso modelo comporta-se como o puramente harmônico, possuindo uma condutividade térmica infinita no limite termodinâmico.

No capítulo 5 abandonamos momentaneamente a tentativa de obtenção da lei de Fourier através de primeiros princípios, e voltamos para o estudo de propriedades da condutividade térmica em um modelo que sabidamente conduz calor normalmente. Tomamos como ponto de partida o modelo puramente harmônico sob a ação de reservatórios térmicos auto-consistentes [16]. Estudamos o efeito da alteração de alguns parâmetros do sistema, que são a massa das partículas da cadeia e/ou a intensidade do potencial local em cada sítio, na condutividade térmica desse modelo. Em particular, para o caso em que as massas alternam-se entre dois valores distintos, vemos que a condutividade torna-se bem sensível a diferença entre as massas. Assim sendo, talvez a maneira analítica mais eficaz de alterarmos a condutividade térmica desse modelo não seja mudando a massa das partículas, mas sim alternando as mesmas.

Por fim, no capítulo 6, focalizando a questão da importância de uma descrição quântica na análise em baixas temperaturas, estudamos a condução do calor em uma cadeia quântica puramente harmônica sob a ação de reservatórios auto-consistentes. Dessa vez a abordagem é diferente: os banhos térmicos são modelados também por

sistemas hamiltonianos, conforme o programa de Ford-Kac-Mazur. Para o caso de uma massa apenas [49], é sabido que no regime de altas temperaturas esse modelo comporta-se como seu equivalente clássico [16]. Já no regime de baixas temperaturas a condutividade térmica passa a depender da temperatura, mostrando assim uma propriedade exclusiva do caso quântico. Seguindo a abordagem proposta em [49], estudamos o modelo quântico com massas alternadas: para a região de baixas temperaturas, a condutividade térmica também depende da temperatura como o modelo de uma massa apenas. Porém,  $\kappa$  não depende da diferença das massas, característica marcante de seu equivalente clássico [32]. Por outro lado, no regime de altas temperaturas, a dependência da condutividade com a diferença das massas reaparece e some a dependência de  $\kappa$  com  $T$ , indicando que o sistema quântico nessa região comporta-se como seu equivalente clássico.

## Próximos projetos

Listamos abaixo alguns de nossos futuros projetos de pesquisa:

- Pretendemos investigar mais a fundo a influência da anarmonicidade na condução do calor em modelos microscópicos simples. Para tanto, podemos continuar utilizando a abordagem atual, que consiste na solução da parte harmônica do problema, e trabalhar perturbativamente com a anarmonicidade, porém considerando expansões em ordens mais altas desses termos.
- Como vimos no capítulo 3, a abordagem desenvolvida pelo grupo permitiu que estudássemos a taxa de relaxação temporal da função de dois pontos de modelos hamiltonianos. Recentemente, a condução de calor durante a convergência de sistemas para o equilíbrio tem sido pesquisada [12]. Podemos usar o formalismo apresentado nessa tese para estudar essa questão.
- Reafirmando o que dissemos no texto, a alteração analítica da condutividade térmica pode nos dar suporte para o estudo de retificadores térmicos.

- Seguindo a abordagem de [49] fomos capazes de estudar a cadeia quântica puramente harmônica com massas alternadas. Desejamos estender o formalismo estocástico para modelos quânticos, para que possamos estudar sistemas sob a ação de potenciais anarmônicos.

# Apêndice A

## Cálculo de $e^{-A_0 t}$

Iremos apresentar nesse apêndice a obtenção de uma expressão para  $e^{-A_0 t}$ , necessária para calcularmos a covariância (2.26) de um modelo puramente harmônico. Seja então  $A_0$  uma matriz real  $2N \times 2N$ , representada por

$$A_0 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{M}^{-1} \\ \mathcal{M} & \Gamma \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\mathfrak{M}$ ,  $\mathcal{M}$  e  $\Gamma$  são matrizes diagonais  $N \times N$ , cujos elementos são:  $\mathfrak{M}_{j,j} = m_j > 0$ ,  $\mathcal{M}_{j,j} = M_j \geq 0$  e  $\Gamma_{j,j} = \zeta_j \geq 0$ . A idéia básica é separar a matriz  $A_0$  dada acima em  $N$  partes de tamanho  $2 \times 2$ , definidas por

$$A_0^{(j)} = \begin{pmatrix} 0 & -m_j^{-1} \\ M_j & \zeta_j \end{pmatrix}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (\text{A.2})$$

Veremos a seguir que a diagonalização de (A.1) é facilmente obtida se soubermos diagonalizar a matriz (A.2), sendo que essa última é facilmente diagonalizável por tratar-se de uma matriz  $2 \times 2$ . Intuitivamente, este é um resultado que não surpreende, pois a matriz  $A_0$  dada em (A.1) aparece pela primeira vez nesse texto na seção 4.2.1, onde estudamos o modelo de Frenkel-Kontorova resolvendo o problema inicial em que os  $N$  sítios da cadeia estão isolados uns dos outros. Desse modo, podemos tratar cada sítio ligado a seu respectivo banho térmico como um subsistema completamente isolado dos demais, e sua dinâmica teria uma evolução temporal dada por uma equação como (2.20), com a matriz  $A_0^{(j)}$  acima descrevendo a parte determinística da dinâmica.

Pretendemos encontrar os  $2N$  autovalores da matriz  $A_0$  e a matriz  $P$  que diagonaliza essa mesma matriz. Para começar, tomemos o caso mais simples em que  $N = 1$ . Para encontrarmos os autovalores de  $A_0$ , basta resolvermos o polinômio característico

$$0 = \det(A_0 - \alpha \mathbb{I}_2) = \det \begin{pmatrix} -\alpha & -m^{-1} \\ M & \zeta - \alpha \end{pmatrix} = \alpha^2 - \zeta\alpha + \frac{M}{m}. \quad (\text{A.3})$$

Trata-se de uma equação de segundo grau em  $\alpha$ , cujas raízes são

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

Podemos observar que, se  $\zeta > 0$ , então a matriz  $A_0$  será estável. Com efeito, se  $\zeta \geq 2(M/m)^{1/2}$ , então temos que  $0 \leq \rho < \zeta/2$ , logo os autovalores  $\alpha^\pm$  são números reais estritamente positivos. Caso contrário, se  $\zeta < 2(M/m)^{1/2}$ , então  $\rho$  é um número imaginário puro, logo  $\alpha^\pm$  são números complexos, cuja parte real é estritamente positiva e igual a  $\zeta/2$ .

Outra conta simples nos revela os autovetores de  $A_0$

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

que são tais que  $A_0 v^\pm = \alpha^\pm v^\pm$ . Assim sendo, a matriz  $P$  formada pelos autovetores  $v^\pm$  de  $A_0$

$$P = \begin{pmatrix} -\alpha^+ & -\alpha^- \\ M & M \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

cuja inversa é

$$P^{-1} = \frac{1}{2\rho M} \begin{pmatrix} -M & -\alpha^- \\ M & \alpha^+ \end{pmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

é a matriz que diagonaliza  $A_0$ . Isto é, temos que  $P^{-1}A_0P = \mathcal{A}_0$ , onde  $\mathcal{A}_0$  é a matriz diagonal

$$\mathcal{A}_0 = \begin{pmatrix} \alpha^- & 0 \\ 0 & \alpha^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Passaremos agora para o caso em que  $N = 2$ . O polinômio característico de  $A_0$  nesse caso é

$$0 = \det(A_0 - \alpha \mathbb{I}_4) = \det \begin{pmatrix} -\alpha & 0 & -m_1^{-1} & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & -m_2^{-1} \\ M_1 & 0 & \zeta_1 - \alpha & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & \zeta_2 - \alpha \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

O polinômio característico acima é uma equação de quarto grau em  $\alpha$ . Podemos induzir que, para  $N \in \mathbb{N}$  qualquer, teremos uma equação de grau  $2N$  em  $\alpha$ , o que tornaria a solução impraticável, não fosse a forma específica da matriz  $A_0$  em (A.1). O desenvolvimento do polinômio característico dado em (A.9) nos dará uma idéia de como proceder para o caso geral. Desenvolvendo o determinante em cofatores pela primeira linha, obtemos

$$\det(A_0 - \alpha \mathbb{I}_4) = -\alpha \det \begin{pmatrix} -\alpha & 0 & m_2 \\ 0 & \zeta_1 - \alpha & 0 \\ M_2 & 0 & \zeta_1 - \alpha \end{pmatrix} - \frac{1}{m_1} \det \begin{pmatrix} 0 & -\alpha & m_2 \\ M_1 & 0 & 0 \\ 0 & M_2 & \zeta_2 - \alpha \end{pmatrix}.$$

Desenvolvendo cada um dos determinantes acima na segunda linha, temos

$$\begin{aligned} \det(A_0 - \alpha \mathbb{I}_4) &= \alpha(\alpha - \zeta_1) \det \begin{pmatrix} -\alpha & -m_2 \\ M_2 & \zeta - \alpha \end{pmatrix} + \frac{M_1}{m_1} \det \begin{pmatrix} -\alpha & -m_2 \\ M_2 & \zeta - \alpha \end{pmatrix} = \\ &= \left[ \alpha(\alpha - \zeta_1) + \frac{M_1}{m_1} \right] \det \begin{pmatrix} -\alpha & -m_2 \\ M_2 & \zeta - \alpha \end{pmatrix} = \\ &= \det(A_0^{(1)} - \alpha \mathbb{I}_2) \det(A_0^{(2)} - \alpha \mathbb{I}_2). \end{aligned}$$

A equação acima nos mostra que o polinômio característico da matriz  $A_0$  de tamanho  $4 \times 4$ , é simplesmente o produto dos polinômios característicos das matrizes  $A_0^{(1)}$  e  $A_0^{(2)}$ , ambas de tamanho  $2 \times 2$ , como definidas em (A.2). Assim sendo, os quatro autovalores de  $A_0$  são

$$\alpha_j^\pm = \frac{\zeta_j}{2} \pm \rho_j, \text{ com } \rho_j = \left[ \left( \frac{\zeta_j}{2} \right)^2 - \frac{M_j}{m_j} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.10})$$

para  $j \in \{1, 2\}$ . Vale a condição de estabilidade da matriz  $A_0$ , como no comentário feito logo após a equação (A.4).

Segue diretamente de (A.5), que os autovetores de  $A_0$  nesse caso são

$$v_j^\pm = \begin{pmatrix} -\alpha_j^\mp \\ M_j \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Assim como a matriz  $A_0$ , quando  $N = 2$ , pode ser separada nas matrizes  $A_0^{(1)}$  e  $A_0^{(2)}$ , a matriz  $P$  que diagonaliza  $A_0$  também poderá ser separada em matrizes  $P^{(1)}$

e  $P^{(2)}$ , definidas por (A.6). Para deixar bem claro, temos

$$P = \begin{pmatrix} -\alpha_1^+ & 0 & -\alpha_1^- & 0 \\ 0 & -\alpha_2^+ & 0 & -\alpha_2^- \\ M_1 & 0 & M_1 & 0 \\ 0 & M_2 & 0 & M_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

A sua inversa  $P^{-1}$  também será obtida de maneira análoga. Assim segue

$$A_0 = P^{-1} A_0 P = \begin{pmatrix} \alpha_1^- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2^- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2^+ \end{pmatrix}.$$

Não apresentaremos o passo de indução aqui, mas podemos ver que o resultado anterior vale para o caso com  $N$  arbitrário. Isto é, se  $A_0$  é dada por (A.1), então seus  $2N$  autovalores são

$$\alpha_j^\pm = \frac{\zeta}{2} \pm \rho_j, \quad \text{com } \rho_j = \left[ \left( \frac{\zeta}{2} \right)^2 - \frac{M_j}{m_j} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.13})$$

para  $j \in \{1, \dots, N\}$ . Mais uma vez obtemos que, se  $\zeta_j > 0$  para todo índice  $j$ , então a matriz  $A_0$  é estável. As propriedades apresentadas a seguir serão usadas em breve

$$\begin{aligned} \alpha_j^+ + \alpha_j^- &= \zeta_j, \\ \alpha_j^+ - \alpha_j^- &= 2\rho_j, \\ \alpha_j^+ \alpha_j^- &= \frac{M_j}{m_j}, \quad \forall j \in \{1, \dots, N\}. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

A fim de provar o argumento anterior para  $N$  arbitrário, vamos usar a seguinte notação para os índices:  $j \in \{1, \dots, N\}$ ,  $i \in \{N+1, \dots, 2N\}$  e  $k \in \{1, \dots, 2N\}$ . Assim, a matriz  $A_0$  definida por blocos  $n \times N$  em (A.1) têm elementos dados por

$$\begin{aligned} (A_0)_{j,j'} &= 0, & (A_0)_{j,i'} &= -m_j^{-1} \delta_{j,i'-N}, \\ (A_0)_{i,j'} &= M_{i-N} \delta_{i-N,j'}, & (A_0)_{i,i'} &= \zeta_{i-N} \delta_{i,i'}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Seja a matriz  $P$  dada pelos elementos

$$\begin{aligned} P_{j,j'} &= -\alpha_j^+ \delta_{j,j'}, & P_{j,i'} &= -\alpha_j^- \delta_{j,i'-N}, \\ P_{i,j'} &= M_{i-N} \delta_{i-N,j'}, & P_{i,i'} &= M_{i-N} \delta_{i,i'}, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

cuja inversa  $P^{-1}$  têm como elementos

$$\begin{aligned} (P^{-1})_{j,j'} &= -\frac{1}{2\rho_j} \delta_{j,j'}, & (P^{-1})_{j,i'} &= -\frac{\alpha_j^-}{2\rho_j M_j} \delta_{j,i'-N}, \\ (P^{-1})_{j,j'} &= \frac{1}{2\rho_{i-N}} \delta_{i-N,j'}, & (P^{-1})_{j,i'} &= \frac{\alpha_{i-N}^+}{2\rho_{i-N} M_{i-N}} \delta_{i,i'}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Algumas contas simples nos mostram que  $P^{-1}$  definida por (A.17) é realmente a inversa de  $P$  definida em (A.16), ou seja,  $PP^{-1} = P^{-1}P = \mathbb{I}_{2N}$ . Afirmamos que  $P$  diagonaliza  $A_0$ , ou seja,  $\mathcal{A}_0 = P^{-1}A_0P$  é uma matriz diagonal. Checaremos essa afirmação calculando os elementos da matriz  $\mathcal{A}_0$ . Temos

$$\begin{aligned} (\mathcal{A}_0)_{j,j'} &= \sum_{k,k'=1}^{2N} (P^{-1})_{j,k} (A_0)_{k,k'} P_{k',j'} = \\ &= \sum_{k,k'=1}^{2N} \left( -\frac{1}{2\rho_j} \delta_{j,k} - \frac{\alpha_j^-}{2\rho_j M_j} \delta_{j,k-N} \right) (A_0)_{k,k'} \left( -\alpha_{k'}^+ \delta_{k',j'} + M_{k'-N} \delta_{k'-N,j'} \right) = \\ &= \left( \frac{1}{2\rho_j} \frac{M_j}{m_j} + \frac{\alpha_j^- \alpha_j^+}{2\rho_j} - \frac{\alpha_j^-}{2\rho_j} \zeta_j \right) \delta_{j,j'} = \\ &= \frac{1}{2\rho_j} \left( \frac{M_j}{m_j} + \alpha_j^- \alpha_j^+ + \alpha_j^- \zeta_j \right) \delta_{j,j'} = \frac{\alpha_j^-}{2\rho_j} (2\alpha_j^+ - \zeta_j) \delta_{j,j'} = \alpha_j^- \delta_{j,j'}. \end{aligned}$$

Procedendo de maneira análoga, encontramos

$$(\mathcal{A}_0)_{j,i'} = 0 = (\mathcal{A}_0)_{i,j'}, \quad (\mathcal{A}_0)_{i,i'} = \alpha_{i-N}^+ \delta_{i,i'}.$$

Provamos portanto que a matriz  $P$ , definida em (A.16), diagonaliza a matriz  $A_0$  (A.1), obtendo a matriz  $\mathcal{A}_0$  dos autovalores (A.13). Mais do que isto, mostramos que a forma simples de  $A_0$  nos permite trabalhar com as matrizes  $2 \times 2$  que são:  $A_0^{(j)}$ ,  $P^{(j)}$  e sua inversa  $(P^{-1})^{(j)}$ , e a matriz diagonal  $\mathcal{A}_0^{(j)}$ , dada por

$$\mathcal{A}_0^{(j)} = \begin{pmatrix} \alpha_j^- & 0 \\ 0 & \alpha_j^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

Uma vez que já diagonalizamos a matriz  $A_0$ , vamos ao que realmente interessa: o cálculo de  $e^{-A_0 t}$ . Iniciaremos pela matriz diagonal  $\mathcal{A}_0 = P^{-1}A_0P$ , pois matrizes diagonais possuem diversas propriedades que facilitam as contas. Para começar,

dadas duas matrizes  $D_1$  e  $D_2$  diagonais de mesmo tamanho  $n \times n$ , o produto  $D_1 D_2$  é também matriz diagonal, com  $(D_1 D_2)_{l,l'} = (D_1)_{l,l} (D_2)_{l,l} \delta_{l,l'}$ . Consequentemente, dado  $p$  número natural, a  $p$ -ésima potência  $D^p$  de uma matriz diagonal  $D$  tem como elementos  $(D^p)_{l,l'} = (D_{l,l})^p \delta_{l,l'}$ . Definindo então a exponencial da matriz diagonal  $D$ ,  $e^D$ , como sendo a matriz dada pela série de Taylor

$$e^D = \mathbb{I}_n + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D^m}{m!},$$

podemos rapidamente concluir que a matriz  $e^D$  é diagonal, com

$$(e^D)_{l,l'} = e^{D_{l,l}} \delta_{l,l'}.$$

Em palavras, a matriz  $e^D$  exponencial de uma matriz diagonal  $D$ , é também diagonal. Os elementos da diagonal de  $e^D$  são as exponenciais dos respectivos elementos da diagonal de  $D$ . Usando as propriedades rapidamente descritas, vemos que é fácil obter uma expressão para  $e^{-A_0 t}$ , uma vez que esta é uma matriz diagonal. Como foi comentado anteriormente, podemos simplificar mais ainda o problema, tratando apenas da matriz quadrada de ordem 2,  $\mathcal{A}_0^{(j)}$ . Denominando sua exponencial de  $e^{-\mathcal{A}_0^{(j)} t} = (e^{-A_0 t})^{(j)}$ , temos

$$\begin{aligned} (e^{-A_0 t})^{(j)} &= \begin{pmatrix} e^{-\alpha_j^- t} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_j^+ t} \end{pmatrix} = e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} \begin{pmatrix} e^{+\rho_j t} & 0 \\ 0 & e^{-\rho_j t} \end{pmatrix} \\ &= e^{-\frac{\zeta_j}{2} t} [\cosh(\rho_j t) \mathbb{I}_2 + \sinh(\rho_j t) \sigma_z], \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

onde  $\sigma_z$  é a matriz de Pauli

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Logo, de (A.19), podemos obter diretamente a matriz  $e^{-A_0 t}$  de ordem  $2N$ . Mas queremos uma expressão para  $e^{-A_0 t}$ . Por conveniência, calcularemos a matriz  $(e^{-A_0 t})^{(j)}$ , de ordem 2. Inicialmente, sabemos que

$$\mathcal{A}_0^{(j)} = (P^{-1})^{(j)} \mathcal{A}_0^{(j)} P^{(j)} \Rightarrow A_0^{(j)} = P^{(j)} \mathcal{A}_0^{(j)} (P^{-1})^{(j)}.$$

Assim, temos

$$(A_0^{(j)})^2 = [P^{(j)} \mathcal{A}_0^{(j)} (P^{-1})^{(j)}] [P^{(j)} \mathcal{A}_0^{(j)} (P^{-1})^{(j)}] = P^{(j)} (\mathcal{A}_0^{(j)})^2 (P^{-1})^{(j)}.$$

Indutivamente é fácil provar que

$$(A_0^{(j)})^n = P^{(j)}(\mathcal{A}_0^{(j)})^n(P^{-1})^{(j)}, \quad \forall n \in \mathbb{N}.$$

Da definição da exponencial pela série de Taylor segue

$$(e^{-A_0 t})^{(j)} = P^{(j)}(e^{-\mathcal{A}_0 t})^{(j)}(P^{-1})^{(j)}.$$

Notamos aqui que todas as expressões obtidas acima são válidas para as matrizes de tamanho  $2N \times 2N$ . Usando as formas de  $P^{(j)}$  e  $(P^{-1})^{(j)}$ , de (A.19) obtemos

$$(e^{-A_0 t})^{(j)} = \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2}t\right) \left[ \cosh(\rho_j t) \mathbb{I}_2 + \frac{\sinh(\rho_j t)}{\rho_j} \begin{pmatrix} \frac{\zeta_j}{2} & m_j^{-1} \\ -M_j & -\frac{\zeta_j}{2} \end{pmatrix} \right]. \quad (\text{A.20})$$

Para deixar claro: dados os índices  $j, l$ , tais que  $1 \leq j, l \leq N$ , os elementos da matriz  $e^{-A_0 t}$  são:

$$\begin{aligned} (e^{-A_0 t})_{j,l} &= \delta_{j,l} \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2}t\right) \left[ \cosh(\rho_j t) + \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\rho_j t) \right], \\ (e^{-A_0 t})_{j,l+N} &= \delta_{j,l} \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2}t\right) \frac{1}{m_j \rho_j} \sinh(\rho_j t), \\ (e^{-A_0 t})_{j+N,l} &= \delta_{j,l} \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2}t\right) \left(-\frac{M_j}{\rho_j}\right) \sinh(\rho_j t), \\ (e^{-A_0 t})_{j+N,l+N} &= \delta_{j,l} \exp\left(-\frac{\zeta_j}{2}t\right) \left[ \cosh(\rho_j t) - \frac{\zeta_j}{2\rho_j} \sinh(\rho_j t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$



disso, porém, definiremos a relação de recursão

$$z_i \equiv b_i z_{i-1} - a_i c_{i-1} z_{i-2}, \quad \text{com } i = 2, 3, \dots, n, \quad (\text{B.2})$$

e  $z_0 = 1, z_1 = b_1$ . Definiremos também

$$y_j \equiv b_j y_{j+1} - a_{j+1} c_j z_{j+2}, \quad \text{com } j = n-1, n-2, \dots, 1, \quad (\text{B.3})$$

e  $y_{n+1} = 1, y_n = b_n$ .

**Teorema B.1** *Seja a matriz  $A$  de tamanho  $n \times n$  definida pela equação (B.1) tal que  $\det A \neq 0$ . Então a matriz  $A$  é invertível, e chamando seus elementos  $(A^{-1})_{i,j} = \phi_{i,j}$ , temos*

$$\phi_{j,j} = \left( b_j - a_j c_{j-1} \frac{z_{j-2}}{z_{j-1}} - a_{j+1} c_j \frac{y_{j+2}}{y_{j+1}} \right)^{-1}, \quad (\text{B.4})$$

para  $j = 1, \dots, n$ , e  $a_1 = c_n = 0$ ; e

$$\phi_{i,j} = \begin{cases} -c_i \frac{z_{i-1}}{z_i} \phi_{i+1,j} & , \text{ se } i < j, \\ -a_i \frac{y_{i+1}}{y_i} \phi_{i-1,j} & , \text{ se } i > j. \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

*Demonstração:* Prova do teorema 2.1 da referência [72]. ■

Segue diretamente o corolário a seguir

**Corolário B.2** *Sob as mesmas condições do teorema B.1, os elementos da matriz inversa  $(A^{-1})_{i,j} = \phi_{i,j}$ , podem ser escritos por (B.5) e*

$$\phi_{i,j} = \begin{cases} (-1)^{j-i} \left( \prod_{k=1}^{j-i} c_{j-k} \right) \frac{z_{i-1}}{z_{j-1}} \phi_{j,j} & , \text{ se } i < j, \\ (-1)^{i-j} \left( \prod_{k=1}^{i-j} a_{j+k} \right) \frac{y_{i+1}}{y_{j+1}} \phi_{j,j} & , \text{ se } i > j. \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

*Demonstração:* Basta aplicar (B.5) indutivamente. ■

O corolário B.2 permite-nos encontrar uma expressão analítica para a inversa de uma matriz tridiagonal geral (B.1). Entretanto, para uma matriz  $A$  muito geral, as relações de recursão (B.2) e (B.3) devem ser calculadas uma a uma. Isto significa

que o resultado apresentado no corolário B.2, embora de grande utilidade computacional, pode não ser muito prático do ponto de vista analítico. Consideraremos nas seções seguintes dois casos particulares da matriz tridiagonal, que são ligados a alguns modelos estudados.

## B.2 Mesma massa

Mostraremos uma expressão para a matriz inversa  $A^{-1}$  considerando o caso particular em que  $b_j = b$  e  $a_j = c_i = -1$ . Ou seja, a matriz  $A$  pode ser escrita como

$$A = \begin{pmatrix} b & -1 & & & \\ -1 & b & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & b & -1 \\ & & & -1 & b \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

O conhecimento de resultados ligados a matriz acima nos fornece propriedades da condução do calor em uma cadeia puramente harmônica, com partículas de mesma massa, mesmo potencial local em cada sítio e interação entre primeiros vizinhos invariante por translação. Citando exemplos já explicados nesse texto: para a cadeia clássica com banhos térmicos auto-consistentes [16], os autores precisam diagonalizar a matriz  $A$  acima para obter o fluxo de calor no estado estacionário. Por outro lado, para estudar o modelo quântico, é necessário inverter essa mesma matriz.

Podemos perceber inicialmente que as relações de recursão (B.2) e (B.3) tomam uma forma muito simplificada

$$z_i = bz_{i-1} - z_{i-2}, \text{ com } i = 2, 3, \dots, n, \text{ e} \quad (\text{B.8})$$

$$y_j = by_{j+1} - y_{j+2}, \text{ com } j = n-1, n-2, \dots, 1. \quad (\text{B.9})$$

Mais uma vez usamos as definições  $z_0 = 1 = y_{n+1}$  e  $z_1 = b = y_n$ .

Essa forma especial de  $A$  faz com que as expressões para os elementos  $\phi_{i,j}$  de sua inversa, caso exista, fiquem bastante simplificados. Diretamente de (B.4), segue que a diagonal de  $A^{-1}$  é dada por

$$\phi_{j,j} = \left( b - \frac{z_{j-2}}{z_{j-1}} - \frac{y_{j+2}}{y_{j+1}} \right)^{-1}, \text{ para } j = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{B.10})$$

De (B.6), os demais elementos de  $A^{-1}$  são

$$\phi_{i,j} = \begin{cases} (-1)^{j-i} \left( \prod_{k=1}^{j-i} (-1) \right) \frac{z_{i-1}}{z_{j-1}} \phi_{j,j} = \frac{z_{i-1}}{z_{j-1}} \phi_{j,j} & , \text{ se } i < j, \\ (-1)^{i-j} \left( \prod_{k=1}^{i-j} (-1) \right) \frac{y_{i+1}}{y_{j+1}} \phi_{j,j} = \frac{y_{i+1}}{y_{j+1}} \phi_{j,j} & , \text{ se } i > j. \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Mas, na verdade, podemos reduzir as duas relações de recursão (B.8) e (B.9) em apenas uma, simplificando ainda mais as expressões de  $\phi_{i,j}$  acima. Isso é visto no lema a seguir

**Lema B.3** *Dado  $j \in \{1, \dots, n+1\}$ , temos que*

$$y_j = z_{n+1-j}, \quad (\text{B.12})$$

onde  $z_i$  e  $y_j$  são dados por (B.8) e (B.9), respectivamente.

*Demonstração:* A demonstração é direta: defina  $x_{n+1-j} \equiv y_j$ , para  $1 \leq j \leq n+1$ . Assim, temos que  $0 \leq n+1-j \leq n$ , logo os índices de  $x_{n+1-j}$  e de  $z_i$  assumem os mesmos valores. Ademais, temos as “condições iniciais”

$$\begin{aligned} x_0 &= x_{n+1-(n+1)} = y_{n+1} = 1 = z_0, \text{ e} \\ x_1 &= x_{n+1-n} = y_n = b = z_1. \end{aligned}$$

Por fim, para  $2 \leq i \leq n$ , segue

$$x_i = x_{n+1-(n+1-i)} = y_{n+1-i} = by_{(n+1-i)+1} - y_{(n+1-i)+2} = bx_{i-1} - x_{i-2}.$$

Portanto, a relação de recursão para  $x_i$  é a mesma de  $z_i$ , logo

$$z_i = x_i = y_{n+1-i}, \text{ ou } y_j = z_{n+1-j}.$$

■

O lema acima nos ajuda a simplificar as fórmulas para os elementos  $\phi_{i,j}$  da matriz inversa  $A^{-1}$ . Temos

**Teorema B.4** *Sejam  $A$  a matriz definida em (B.7), e  $z_i$  dado pela relação de recursão (B.8). Se  $\det A \neq 0$ , então  $A$  é invertível, e os elementos da inversa  $(A^{-1})_{i,j} = \phi_{i,j}$  são*

$$\phi_{j,j} = \left( b - \frac{z_{j-2}}{z_{j-1}} - \frac{z_{(n-j)-1}}{z_{n-j}} \right)^{-1}, \quad (\text{B.13})$$

e

$$\phi_{i,j} = \begin{cases} \frac{z_{i-1}z_{n-j}}{z_j z_{n-j} - z_{j-1}z_{(n-j)-1}}, & \text{se } i < j, \\ \frac{z_{j-1}z_{n-i}}{z_{j-1}z_{(n-j)+1} - z_{j-2}z_{n-j}}, & \text{se } i > j. \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

*Demonstração:* A expressão do elemento da diagonal  $\phi_{j,j}$  é demonstrada diretamente do uso de (B.10) com o resultado (B.12), obtido no lema B.3. Para  $i < j$ , temos de (B.11) e (B.13), que

$$\begin{aligned} \phi_{i,j} &= \frac{z_{i-1}}{z_{j-1}} \left( b - \frac{z_{j-2}}{z_{j-1}} - \frac{y_{j+2}}{y_{j+1}} \right)^{-1} = z_{i-1} \left( bz_{j-1} - z_{j-2} - z_{j-1} \frac{y_{j+2}}{y_{j+1}} \right)^{-1} = \\ &= \frac{z_{i-1}y_{j+1}}{z_j y_{j+1} - z_{j-1}y_{j+2}}, \end{aligned}$$

Na segunda igualdade, usamos que  $bz_{j-1} - z_{j-2} = z_j$ . Usando o resultado do lema (B.3), obtemos a primeira igualdade em (B.14). A demonstração para  $i > j$  é completamente análoga. ■

**Corolário B.5** *Sob as condições do teorema B.4, podemos reduzir as equações (B.13) e (B.14) para*

$$\phi_{i,j} = \begin{cases} \frac{z_{i-1}z_{n-j}}{z_j z_{n-j} - z_{j-1}z_{(n-j)-1}}, & \text{se } i \leq j, \\ \frac{z_{j-1}z_{n-i}}{z_{j-1}z_{(n-j)+1} - z_{j-2}z_{n-j}}, & \text{se } i \geq j. \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

*Demonstração:* Da expressão (B.13) para  $\phi_{j,j}$ , temos

$$\begin{aligned} \phi_{j,j} &= \frac{z_{j-1}z_{n-j}}{bz_{j-1}z_{n-j} - z_{j-2}z_{n-j} - z_{j-1}z_{n-j-1}} = \\ &= \frac{z_{j-1}z_{n-j}}{(bz_{j-1} - z_{j-2})z_{n-j} - z_{j-1}z_{n-j-1}} = \frac{z_{j-1}z_{n-j}}{z_j z_{n-j} - z_{j-1}z_{n-j-1}}, \end{aligned}$$

que é idêntica a primeira expressão em (B.14), logo podemos estender a validade desta de  $i < j$  para  $i \leq j$ . Analogamente, poderíamos ter escrito,

$$\phi_{j,j} = \frac{z_{j-1}z_{n-j}}{z_{j-1}(bz_{n-j} - z_{n-j-1}) - z_{j-2}z_{n-j}} = \frac{z_{j-1}z_{n-j}}{z_{j-1}z_{n-j+1} - z_{j-2}z_{n-j}},$$

e assim podemos estender a segunda expressão em (B.14) de  $i > j$  para  $i \geq j$ . ■

Ainda assim, podemos deixar as expressões para  $\phi_{i,j}$  mais simples e melhores de tratar analiticamente. Para isso, o lema a seguir relacionará o determinante de  $A$  com os números  $z_i$ .

**Lema B.6** *Sejam  $i$  um número natural tal que  $2 \leq i \leq n$ , e  $A^{(i)}$  a sub-matriz de  $A$  de tamanho  $i \times i$  com a mesma forma dada por (B.7). Chamando de  $D_i(b) = \det A^{(i)}$ , e definindo  $D_0(b) = 1$  e  $D_1(b) = b$ , então vale a relação de recursão*

$$D_i(b) = bD_{i-1}(b) - D_{i-2}(b). \quad (\text{B.16})$$

*Concluimos então que  $D_i(b) = z_i, \forall i \in \{0, \dots, n\}$ .*

*Demonstração:* Para  $i = 2$ , temos

$$D_2(b) = \det \begin{pmatrix} b & -1 \\ -1 & b \end{pmatrix} = b^2 - 1 = bD_1(b) - D_0(b),$$

logo a relação (B.16) vale. Supondo ela válida para  $2 \leq k \leq n - 1$ , demonstremos o passo de indução. Para  $i = k + 1$ , temos por definição

$$D_{k+1}(b) = \det \begin{pmatrix} b & -1 & & & \\ -1 & b & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & b & -1 \\ & & & -1 & b \end{pmatrix}.$$

Desenvolvendo o determinante acima por cofatores na primeira linha, podemos claramente ver que

$$D_{k+1}(b) = bD_k(b) + \det \begin{pmatrix} -1 & -1 & & & \\ 0 & b & -1 & & \\ & -1 & b & -1 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & -1 & b & -1 \\ & & & & -1 & b \end{pmatrix},$$

onde a matriz acima tem tamanho  $k \times k$ . Desenvolvendo o determinante acima novamente em cofatores, desta vez porém na primeira coluna, obtemos a equação (B.16). ■

De acordo com o lema B.6, podemos substituir então  $z_i$  por  $D_i(b)$  nas expressões obtidas para os elementos da matriz  $A^{-1}$ .

**Teorema B.7** *Sob as condições do lema B.6, vale*

$$D_i(b) = \frac{\sinh[(i+1)\alpha]}{\sinh \alpha}, \quad \forall i \in \{0, \dots, n\}, \quad (\text{B.17})$$

onde  $\alpha$  é dado por qualquer uma das duas soluções de

$$e^\alpha = b/2 \pm [(b/2)^2 - 1]^{1/2} \quad (\text{B.18})$$

sendo que qualquer um dos dois serve.

*Demonstração:* A equação (B.17) é uma equação de diferenças, que nos lembra uma equação diferencial de segunda ordem com coeficientes constantes. Chutaremos duas soluções:  $D_i(b) = e^{\pm\alpha i}$ , com  $\alpha$  a ser determinado. Para  $D_i(b) = e^{\alpha i}$ , temos da relação de recursão (B.16)

$$e^{\alpha i} = b e^{\alpha(i-1)} - e^{\alpha(i-2)} \Rightarrow e^{2\alpha} - b e^\alpha + 1 = 0$$

Resolvendo a equação de segundo grau acima, obtemos (B.18). O procedimento é completamente análogo se começássemos com a solução  $D_i(b) = e^{-\alpha i}$ , levando ao mesmo resultado. Assim,  $D_i(b) = c_+ e^{+\alpha i} + c_- e^{-\alpha i}$ , com os coeficientes  $c_+$  e  $c_-$  a determinar. Para  $i = 1$  e  $i = 2$ , temos

$$\begin{aligned} b &= D_1(b) = c_+ e^{+\alpha} + c_- e^{-\alpha}, \\ b^2 - 1 &= D_2(b) = c_+ e^{+2\alpha} + c_- e^{-2\alpha}. \end{aligned}$$

Temos então um sistema de duas equações para  $c_+$  e  $c_-$ , cuja solução é (B.17). ■

**Observação:** Obviamente, a equação (B.17) poderia ter sido obtida diretamente para  $z_i$ , sem a necessidade de termos falado na igualdade entre as relações

de recursão de  $z_i$  e  $D_i(b)$ . Todavia, o determinante é sempre uma grandeza característica de matrizes quadradas, e iremos obter os elementos da inversa em função dos determinantes das sub-matrizes derivadas de  $A$ .

Estamos prontos para demonstrar a forma final dos elementos de  $A^{-1}$ .

**Teorema B.8** *Seja a matriz  $A$  de tamanho  $n \times n$  definida em (B.7). Supondo que  $A$  seja invertível, então vale*

$$(A^{-1})_{i,j} = \begin{cases} \frac{D_{i-1}(b)D_{n-j}(b)}{D_n(b)} = \frac{\sinh(i\alpha) \sinh[(n-j+1)\alpha]}{\sinh[(n+1)\alpha] \sinh \alpha} & , \text{ se } i \leq j, \\ \frac{D_{j-1}(b)D_{n-i}(b)}{D_n(b)} = \frac{\sinh(j\alpha) \sinh[(n-i+1)\alpha]}{\sinh[(n+1)\alpha] \sinh \alpha} & , \text{ se } i \geq j. \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

*Demonstração:* Se  $i \leq j$ , então substituiremos  $z_i$  por  $D_i(b)$  na primeira equação em (B.14). Para os termos do numerador, temos simplesmente

$$z_{i-1} = D_{i-1}(b) = \frac{\sinh(i\alpha)}{\sinh \alpha}, \text{ e } z_{n-j} = D_{n-j}(b) = \frac{\sinh[(n-j+1)\alpha]}{\sinh \alpha}.$$

Para o denominador, temos

$$\begin{aligned} z_j z_{n-j} - z_{j-1} z_{n-j-1} &= \\ &= \frac{1}{4\sinh^2 \alpha} [e^{(n+2)\alpha} + e^{-(n+2)\alpha} - e^{n\alpha} - e^{-n\alpha}] = \\ &= \frac{1}{4\sinh^2 \alpha} [e^{(n+1)\alpha}(e^{+\alpha} - e^{-\alpha}) + e^{-(n+1)\alpha}(e^{-\alpha} - e^{+\alpha})] = \\ &= D_n(b). \end{aligned}$$

A prova para  $i \geq j$  é totalmente análoga. ■

As equações (B.19) são as utilizadas para estudar a condução do calor no “bulk” de uma cadeia quântica harmônica, conforme podemos ver no capítulo 6 e nas referências [49, 33].

## B.3 Duas massas

No capítulo 6, apresentamos os resultados que obtivemos para a condução do calor em uma cadeia quântica puramente harmônica com as massas das partículas



### B.3.1 Se $n$ é ímpar

Começaremos tratando o caso em que a matriz  $A$  é de ordem ímpar, pois esse caso será muito semelhante ao tratado na seção B.2, como podemos notar pelo lema a seguir.

**Lema B.9** *Dado  $j \in \{1, \dots, n+1\}$ , temos que*

$$\tilde{y}_j = \tilde{z}_{n+1-j}, \quad (\text{B.26})$$

onde  $\tilde{z}_i$  e  $\tilde{y}_j$  são dados por (B.24) e (B.25), respectivamente.

*Demonstração:* Basta notarmos que, pelo fato de  $n$  ser ímpar, temos  $b_n = b_1$ . Portanto,  $\tilde{y}_{n+1} = 1 = \tilde{z}_0$  e  $\tilde{y}_n = b_1 = z_1$ . O restante da demonstração é idêntica à prova do lema B.3. ■

Segue então

**Teorema B.10** *Sejam  $\tilde{A}$  a matriz definida em (B.20), e  $\tilde{z}_i$  dado pela relação de recursão (B.24). Se  $\det \tilde{A} \neq 0$ , então  $\tilde{A}$  é invertível, e os elementos da inversa  $(\tilde{A}^{-1})_{i,j} = \tilde{\phi}_{i,j}$  são*

$$\tilde{\phi}_{i,j} = \begin{cases} \frac{\tilde{z}_{i-1}\tilde{z}_{n-j}}{\tilde{z}_j\tilde{z}_{n-j} - \tilde{z}_{j-1}\tilde{z}_{(n-j)-1}} & , \text{ se } i \leq j, \\ \frac{\tilde{z}_{j-1}\tilde{z}_{n-i}}{\tilde{z}_{j-1}\tilde{z}_{(n-j)+1} - \tilde{z}_{j-2}\tilde{z}_{n-j}} & , \text{ se } i \geq j. \end{cases} \quad (\text{B.27})$$

*Demonstração:* No caso descrito na seção B.2, o lema B.3 é tudo que precisamos para obter as expressões de  $\phi_{i,j}$  em função de  $z_i$  dadas pelo teorema B.4, e consequentemente, as expressões simplificadas de seu corolário B.5. De maneira completamente análoga, temos que o lema B.9 nos leva às expressões dadas em (B.27). ■

Dado  $i \in \{2, 3, \dots, n\}$ , chamemos de  $\tilde{D}_i(b_1, b_2)$  o determinante da matriz de tamanho  $i \times i$  com a mesma forma de  $\tilde{A}$ . Obviamente vemos que  $\det \tilde{A} = \tilde{D}_n(b_1, b_2)$ . Definindo  $\tilde{D}_0(b_1, b_2) = 1$  e  $\tilde{D}_1(b_1, b_2) = b_1$ , podemos provar que

**Lema B.11** Dado  $i$  um número natural tal que  $2 \leq i \leq n$ , vale a relação de recursão

$$\tilde{D}_i(b_1, b_2) = b_{P(i)}\tilde{D}_{i-1}(b_1, b_2) - \tilde{D}_{i-2}(b_1, b_2) . \quad (\text{B.28})$$

Concluimos então que  $\tilde{D}_i(b_1, b_2) = \tilde{z}_i, \forall i \in \{0, \dots, n\}$ .

*Demonstração:* Vide a prova do lema B.6. ■

Agora relacionaremos  $D_i(b)$  e  $\tilde{D}_i(b_1, b_2)$ , que são os determinantes das submatrizes de ordem  $i$  derivadas de  $A$  e  $\tilde{A}$  respectivamente.

**Teorema B.12** Dado  $i \in \{0, 1, \dots, n\}$ , vale

$$\tilde{D}_i(b_1, b_2) = \begin{cases} D_i(\sqrt{b_1 b_2}) & , \text{ se } i \text{ é par,} \\ \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} D_i(\sqrt{b_1 b_2}) & , \text{ se } i \text{ é ímpar.} \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

*Demonstração:* Será por indução simples. Temos  $\tilde{D}_0(b_1, b_2) = 1 = D_0(\sqrt{b_1 b_2})$ . Para  $i = 1$ , temos

$$\tilde{D}_1(b_1, b_2) = b_1 = \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} \sqrt{b_1 b_2} = \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} D_1(\sqrt{b_1 b_2}).$$

Logo (B.29) vale para  $i = 0$  e  $i = 1$ . Vamos agora ao passo de indução: supondo a validade de (B.29) para  $1 \leq i \leq n - 1$ , provaremos a validade para  $i + 1$  separando em dois casos. Se  $i$  é ímpar, então  $i \pm 1$  são pares, e pela relação de recursão B.28 obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{i+1}(b_1, b_2) &= b_2 \tilde{D}_i(b_1, b_2) - \tilde{D}_{i-1}(b_1, b_2) = b_2 \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} D_i(\sqrt{b_1 b_2}) - D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2}) = \\ &= \sqrt{b_1 b_2} D_i(\sqrt{b_1 b_2}) - D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2}) = D_{i+1}(\sqrt{b_1 b_2}), \end{aligned}$$

onde a última igualdade foi obtida por (B.16). Do mesmo modo, se  $i$  é ímpar, então  $i \pm 1$  são ímpares, e novamente pela relação de recursão B.28 obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{i+1}(b_1, b_2) &= b_1 \tilde{D}_i(b_1, b_2) - \tilde{D}_{i-1}(b_1, b_2) = b_1 D_i(\sqrt{b_1 b_2}) - \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2}) = \\ &= \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} \left[ \sqrt{b_1 b_2} D_i(\sqrt{b_1 b_2}) - D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2}) \right] = D_{i+1}(\sqrt{b_1 b_2}). \end{aligned}$$

■

Temos uma expressão para os elementos da inversa de  $\tilde{A}$ , juntando os resultados a seguir: teorema B.10, lema B.11, teorema B.12 e teorema B.8. Somos capazes, no entanto, de apresentar uma relação entre os elementos  $(\tilde{A}^{-1})_{i,j}$  e  $(A^{-1})_{i,j}$ .

**Teorema B.13** *Dados  $n$  ímpar, e  $b_1, b_2 \neq 0$ , seja a matriz  $\tilde{A}$  de tamanho  $n \times n$  dada por (B.28) tal que  $\tilde{A}$  seja invertível. Defina a matriz  $A$  de tamanho  $n \times n$  por (B.7), com  $b = \sqrt{b_1 b_2}$ . Então  $A$  é invertível, os elementos de  $A^{-1}$  são dados por (B.19), e os elementos de  $\tilde{A}^{-1}$  são*

$$(\tilde{A}^{-1})_{i,j} = \begin{cases} \sqrt{\frac{b_2}{b_1}}(A^{-1})_{i,j} & , \text{ se } i \text{ e } j \text{ são ímpares,} \\ \sqrt{\frac{b_1}{b_2}}(A^{-1})_{i,j} & , \text{ se } i \text{ e } j \text{ são pares,} \\ (A^{-1})_{i,j} & , \text{ caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{B.30})$$

*Demonstração:* Como  $\tilde{A}$  é invertível, temos  $\det \tilde{A} \neq 0$ , e por (B.29) temos  $\det A \neq 0$ , logo  $A$  também é invertível. Os elementos  $(A^{-1})_{i,j}$  são dados pelo teorema B.8. Como vimos, os resultados para a matriz  $\tilde{A}$  com  $n$  ímpar são totalmente análogos aos da matriz  $A$ , e assim os elementos  $(\tilde{A}^{-1})_{i,j}$  possuem uma expressão semelhante a (B.19), com  $\tilde{D}_i(b_1, b_2)$  substituindo  $D_i(b)$ . Dito isto, provaremos agora as equações (B.30) para o caso  $i \leq j$ , como temos feito sempre. Se  $i$  e  $j$  são ímpares, podemos ver que  $i - 1$  e  $n - j$  são pares. Logo

$$\begin{aligned} (\tilde{A}^{-1})_{i,j} &= \frac{\tilde{D}_{i-1}(b_1, b_2)\tilde{D}_{n-j}(b_1, b_2)}{\tilde{D}_n(b_1, b_2)} = \frac{D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2})D_{n-j}(\sqrt{b_1 b_2})}{\sqrt{b_1 b_2^{-1}}D_n(\sqrt{b_1 b_2})} = \\ &= \sqrt{\frac{b_2}{b_1}}(A^{-1})_{i,j}. \end{aligned}$$

Se  $i$  e  $j$  são pares, então  $i - 1$  e  $n - j$  são ímpares, portanto

$$\begin{aligned} (\tilde{A}^{-1})_{i,j} &= \frac{\tilde{D}_{i-1}(b_1, b_2)\tilde{D}_{n-j}(b_1, b_2)}{\tilde{D}_n(b_1, b_2)} = \frac{\sqrt{b_1 b_2^{-1}}D_{i-1}(\sqrt{b_1 b_2})\sqrt{b_1 b_2^{-1}}D_{n-j}(\sqrt{b_1 b_2})}{\sqrt{b_1 b_2^{-1}}D_n(\sqrt{b_1 b_2})} = \\ &= \sqrt{\frac{b_1}{b_2}}(A^{-1})_{i,j}. \end{aligned}$$

Por fim, se um dos índices  $i$  e  $j$  é par e o outro é ímpar, teremos então que  $i - 1$  e  $n - j$  serão um par e um ímpar também. Assim aparecerá um fator  $\sqrt{b_1 b_2^{-1}}$  no

numerador devido ao que for ímpar, que cancelará com o mesmo fator presente no denominador, por ser  $n$  ímpar. Segue que

$$(\tilde{A}^{-1})_{i,j} = (A^{-1})_{i,j}.$$

■

### B.3.2 Se $n$ é par

Vamos estudar agora o caso da matriz  $\tilde{A}$  definida por (B.20) com  $n$  par. O fato é que agora não teremos a validade de um lema como B.9, pois as relações de recursão  $\tilde{z}_i$  e  $\tilde{y}_j$  são diferentes. Com efeito, temos  $\tilde{z}_1 = b_1 \neq b_2 = \tilde{y}_n$ . Obviamente, caso  $b_1 = b_2$ , voltamos para o caso estudado na seção B.2, o que não é de nosso interesse no momento. Logo, não temos um equivalente do lema B.9 quando  $n$  é par, e portanto não podemos expressar os elementos da matriz inversa  $\tilde{\phi}_{i,j} = (\tilde{A}^{-1})_{i,j}$  em função somente de  $\tilde{z}$ , como feito no teorema B.10.

Partiremos portanto das expressões mais gerais dadas em (B.4) e (B.6). Usando que  $a_j = c_i = -1$ , podemos por ora ao menos simplificar tais expressões, obtendo

$$\tilde{\phi}_{j,j} = \left( b_j - \frac{\tilde{z}_{j-2}}{\tilde{z}_{j-1}} - \frac{\tilde{y}_{j+2}}{\tilde{y}_{j+1}} \right)^{-1}, \text{ e} \quad (\text{B.31})$$

$$\tilde{\phi}_{i,j} = \begin{cases} \frac{\tilde{z}_{i-1}}{\tilde{z}_{j-1}} \tilde{\phi}_{j,j} & , \text{ se } i < j, \\ \frac{\tilde{y}_{i+1}}{\tilde{y}_{j+1}} \tilde{\phi}_{j,j} & , \text{ se } i > j. \end{cases} \quad (\text{B.32})$$

Substituindo (B.31) em (B.32), podemos após alguma álgebra chegar ao resultado

$$\tilde{\phi}_{i,j} = \begin{cases} \frac{\tilde{z}_{i-1} \tilde{y}_{j+1}}{\tilde{z}_j \tilde{y}_{j+1} - \tilde{z}_{j-1} \tilde{y}_{j+2}} & , \text{ se } i \leq j, \\ \frac{\tilde{z}_{j-1} \tilde{y}_{i+1}}{\tilde{z}_{j-1} \tilde{y}_j - \tilde{z}_{j-2} \tilde{y}_{j+1}} & , \text{ se } i \geq j. \end{cases} \quad (\text{B.33})$$

A fim de relacionarmos com os determinantes, outra definição será necessária nesse caso. Dados dois índices  $i$  e  $j$  tais que  $1 \leq i < j \leq n$ , vamos definir a submatriz  $\tilde{A}^{(i,j)}$  de tamanho  $(j - i + 1) \times (j - i + 1)$ , que é obtida cortando-se as linhas

e colunas “antes” de  $i$  e “depois” de  $j$ . Para elucidar

$$\tilde{A}^{(i,j)} = \begin{pmatrix} b_i & -1 & & & & \\ -1 & b_{i+1} & -1 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & -1 & b_{j-1} & -1 \\ & & & & -1 & b_j \end{pmatrix} \quad (\text{B.34})$$

Definimos  $\bar{D}_{i,j}(b_1, b_2) = \det \tilde{A}^{(i,j)}$ . Para manter a consistência da definição, iremos escolher  $\bar{D}_{i,i}(b_1, b_2) = b_{P(i)}$  e  $\bar{D}_{i,i-1}(b_1, b_2) = 1$ .

É óbvio vemos que  $\bar{D}_{1,i}(b_1, b_2) = \tilde{D}_i(b_1, b_2) = \tilde{z}_i$ , para todo  $0 \leq i \leq n$ . Todos os valores  $\tilde{z}_i$  podem ser trocados por determinantes em (B.33). Para os  $\tilde{y}_j$ , vamos usar o lema a seguir

**Lema B.14** *Usando as definições anteriores, temos*

$$\bar{D}_{j,n}(b_1, b_2) = \tilde{D}_{(n-j)+1}(b_2, b_1). \quad (\text{B.35})$$

Consequentemente,

$$\bar{D}_{j,n}(b_1, b_2) = \tilde{y}_j. \quad (\text{B.36})$$

*Demonstração:* Por definição, temos  $\bar{D}_{n+1,n}(b_1, b_2) = 1 = \tilde{D}_0(b_2, b_1) = \tilde{y}_{n+1}$  e  $\bar{D}_{n,n}(b_1, b_2) = b_{P(n)} = b_2 = \tilde{D}_1(b_2, b_1) = \tilde{y}_n$ . Apenas para compreender melhor o que ocorrerá no passo de indução, temos

$$\bar{D}_{n-1,n}(b_1, b_2) = \det \begin{pmatrix} b_1 & -1 \\ -1 & b_2 \end{pmatrix} b_1 b_2 - 1 = \tilde{D}_2(b_2, b_1) = \tilde{y}_{n-1},$$

e

$$\bar{D}_{n-2,n}(b_1, b_2) = \det \begin{pmatrix} b_2 & -1 & 0 \\ -1 & b_1 & -1 \\ 0 & -1 & b_2 \end{pmatrix} = \tilde{D}_3(b_2, b_1) = \tilde{y}_{n-2}.$$

Dado  $j$  tal que  $2 \leq j \leq n$ , e supondo a validade de (B.35) para todo  $j \leq k \leq n$ ,

provaremos por indução a validade da igualdade para  $j - 1$ .

$$\begin{aligned}
 \bar{D}_{j-1,n}(b_1, b_2) &= \det \begin{pmatrix} b_{P(j-1)} & -1 & & & \\ -1 & b_{P(j)} & -1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & -1 & b_1 & -1 \\ & & & & -1 & b_2 \end{pmatrix} = \\
 &= b_{P(j-1)} \bar{D}_{j,n}(b_1, b_2) - \bar{D}_{j+1,n}(b_1, b_2) \\
 &= b_{P(j-1)} \tilde{D}_{n-j+1}(b_2, b_1) - \tilde{D}_{n-j}(b_2, b_1) \\
 &= b_{P(j-1)} \tilde{y}_j - \tilde{y}_{j+1} = y_{j-1}.
 \end{aligned}$$

Já provamos que por indução a igualdade (B.36), resta (B.35). Fazendo a mudança de variável  $j' = (n + 1) - j$ , obtemos

$$\bar{D}_{j-1,n}(b_1, b_2) = b_{P(n-j')} \tilde{D}_{j'}(b_2, b_1) - \tilde{D}_{j'-1}(b_2, b_1).$$

Entretanto, como  $n$  é par,  $P(n - j') = P(j')$ , e assim temos

$$\bar{D}_{j-1,n}(b_1, b_2) = \tilde{D}_{j'+1}(b_2, b_1) = \tilde{D}_{n-j+2}(b_2, b_1).$$

■

Demonstrado o lema B.14, segue diretamente um análogo do teorema B.12.

**Teorema B.15** *Sob as condições definidas anteriores, vale*

$$\bar{D}_{j,n}(b_1, b_2) = \begin{cases} D_{n+1-j}(\sqrt{b_1 b_2}) & , \text{ se } j \text{ é ímpar,} \\ \sqrt{\frac{b_2}{b_1}} D_{n+1-j}(\sqrt{b_1 b_2}) & , \text{ se } j \text{ é par.} \end{cases} \quad (\text{B.37})$$

*Demonstração:* Basta notar que  $\bar{D}_{j,n}(b_1, b_2) = \tilde{D}_{n+1-j}(b_2, b_1)$  por (B.35). Como  $n$  é par,  $n + 1 - j$  é par se  $j$  for ímpar e  $n + 1 - j$  é ímpar se  $j$  for par. ■

E como  $\tilde{y}_j = \bar{D}_{j,n}(b_1, b_2)$  pela equação (B.36), substituindo os valores em (B.33) obteremos novamente a validade do teorema (B.13), desta vez também para o caso  $n$  par.

# Referências Bibliográficas

- [1] D. Ruelle. *Statistical Mechanics: Rigorous results*. W. A. Benjamin, Inc., 3a edição, 1977.
- [2] J. L. Lebowitz. Statistical mechanics: A selective review of two central-issues. *Rev. Mod. Phys.*, **71**:S346, 1999.
- [3] K. G. Wilson. The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, **47**:773, 1975.
- [4] D. Ruelle. A departure from equilibrium. *Nature*, **414**:6861, 2001.
- [5] S. R. de Groot e P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover, New York, 1984.
- [6] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.*, **37**:405, 1931.
- [7] D. Ruelle. Conversations on nonequilibrium physics with an extraterrestrial. *Phys. Today*, **57**:48, 2004.
- [8] G. Gallavotti e E. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, **74**:2694, 1995.
- [9] B. Derrida, J. L. Lebowitz, e E. Speer. Free energy functional for nonequilibrium cases: An exactly solvable case. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:150601, 2001.
- [10] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, e L. Rey-Bellet. Fourier law: A challenge to theorists. *Mathematical Physics 2000*, 2001.

- [11] W. E. Boyce e R. C. DiPrima. *Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno*. LTC, 8a edição, 2006.
- [12] J. Bricmont e A. Kupiainen. Approach to equilibrium for the phonon Boltzmann equation. *arxiv:math-ph/0703014*, 2007.
- [13] Humberto C. F. Lemos. *Propriedades de relaxação para estados estacionários de não-equilíbrio de modelos tipo Ginzburg-Landau estocástico*. Dissertação de mestrado, Departamento de Física - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- [14] H. C. F. Lemos e E. Pereira. Effects of temperature on the relaxation to equilibrium and stationary nonequilibrium states of some Langevin systems. *Physica A*, **374**:109, 2007.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] J. Bricmont e A. Kupiainen. Towards a derivation of Fourier's law for coupled anharmonic oscillators. *Commun. Math. Phys.*, **274**:555, 2007.
- [18] S. Lepri, R. Livi, e A. Politi. Thermal conduction in classical low-dimensional lattices. *Phys. Rep.*, **377**:1, 2003.
- [19] P. G. Bergmann e J. L. Lebowitz. New approach to nonequilibrium processes. *Phys. Rev.*, **99**:578, 1955.
- [20] J. L. Lebowitz. Stationary nonequilibrium Gibbsian ensembles. *Phys. Rev.*, **114**:1192, 1959.
- [21] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, e E. Lieb. Properties of a harmonic crystal in a stationary nonequilibrium state. *J. Mat. Phys.*, **8**:1073, 1967.

- [22] A. Casher e J. L. Lebowitz. Heat flow in regular and disordered harmonic chains. *J. Math. Phys.*, **12**:1701, 1971.
- [23] T. Verheggen. Transmission coefficient and heat conduction of a harmonic chain with random masses: asymptotic estimates on products of random matrices. *Commun. Math. Phys.*, **68**:69, 1979.
- [24] 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.
- [25] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, London, 1955.
- [26] C. Bernardin e S. Olla. Fourier's law for a microscopic model of heat conduction. *J. Stat. Phys.*, **121**:271, 2005.
- [27] Focus issue: The "Fermi-Pasta-Ulam" problem – the first 50 years. *Chaos*, **15**(1), 2005.
- [28] O. V. Gendelman e A. V. Savin. Heat conduction in an one-dimensional chain of hard disks with substrate potential. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:074301, 2004.
- [29] B. Øksendal. *Stochastic differential equations: An introduction with applications*. Springer, 6a edição, 2003.
- [30] I. Karatzas e S. E. Shreve. *Brownian motion and stochastic calculus*. Springer-Verlag, 2a edição, 1999.
- [31] A. Francisco Neto, H. C. F. Lemos, e E. Pereira. Heat conduction in a weakly anharmonic chain: an analytical approach. *J. Phys. A: Math. and Gen.*, **39**:9399, 2006.
- [32] F. Barros, H. C. F. Lemos, e E. Pereira. Changing the heat conductivity: an analytical study. *Phys. Rev. E*, **74**:052102, 2006.

- [33] A. Francisco Neto, H. C. F. Lemos, e E. Pereira. Heat conduction in quantum harmonic chains with alternate masses and self-consistent thermal reservoirs. *Phys. Rev. E*, **79**:031116, 2007.
- [34] M. Terraneo, M. Peyrard, e G. Casati. Controlling the energy flow in nonlinear lattices: a model for thermal rectifier. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:094302, 2002.
- [35] B. Li, L. Wang, e G. Casati. Thermal diode: rectification of heat flux. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:184301, 2004. B. S. Xie, H. Li, e B. Hu. Heat conduction in a one-dimensional Yukawa chain. *Europhys. Lett.*, **69**:358, 2005. B. Li, J. Lan, e L. Wang. Interface thermal resistance between dissimilar anharmonic lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **95**:104302, 2005.
- [36] B. Hu and L. Yang e Y. Zhang. Assymetric heat conduction in nonlinear lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:124302, 2006.
- [37] N. Yang, N. Li, L. Wang, e B. Li. Thermal rectification and negative differential thermal resistance in lattices with mass gradient. *Phys. Rev. B*, **76**:020301, 2007.
- [38] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, e A. Zettl. Solid-state thermal rectifier. *Science*, **314**:1121, 2006.
- [39] B. Li, L. Wang, e G. Casati. Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Applied Physics Letters*, **88**:143501, 2006.
- [40] L. Wang e B. Li. Thermal logic gates: computation with phonons. *Phys. Rev. Lett.*, **99**:177208, 2007.
- [41] Yu. B. Khavin et al. *Phys. Rev. B*, **58**:8009, 1998. M. E. Gershenson et al. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:725, 1997. G. M. Minkov et al. *Phys. Rev. B*, **65**:235322, 2002.

- [42] E. Pereira e R. Falcao. Nonequilibrium statistical mechanics of anharmonic crystals with self-consistent stochastic reservoirs. *Phys. Rev. E*, **70**:046105, 2004.
- [43] B. Li, G. Casati, e J. Wang. Heat conductivity in linear mixing systems. *Phys. Rev. E*, **67**:021204, 2003.
- [44] B. Hu, B. Li, e H. Zhao. Heat conduction in an one-dimensional chains. *Phys. Rev. E*, **57**:2992, 1998.
- [45] T. Prosen e D. K. Campbell. Momentum conservation implies anomalous energy transport in  $1d$  classical lattices. *Phys. Rev. E*, **57**:2992, 1998.
- [46] O. V. Gendelman e A. V. Savin. Normal heat conduction of the one-dimensional lattice with periodic potential of nearest-neighbor interaction. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:2381, 2000.
- [47] C. Giardiná, R. Livi, A. Politi, e M. Vassalli. Finite thermal conductivity in  $1d$  lattices. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:2144, 2000.
- [48] E. Pereira e R. Falcao. Normal heat conduction in a chain with a weak interparticle anharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:100601, 2006.
- [49] A. Dhar e D. Roy. Heat transport in harmonic lattices. *J. Stat. Phys.*, **125**:805, 2006.
- [50] J. Snyders e M. Zakai. On nonnegative solutions of equation  $AD + DA' = -C$ . *SIAM J. Appl. Math.*, **18**:704, 1970.
- [51] P. C. Hohenberg e B. I. Halperin. Theory of dynamical critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, **49**:435, 1977.
- [52] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

- [53] G. Basile, C. Bernardin, e S. Olla. Momentum conserving model with anomalous thermal conductivity in low dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.*, **96**:204303, 2006.
- [54] J.-P. Eckmann e E. Zabey. Strange heat flux in (an)harmonic networks. *J. Stat. Phys.*, **114**:515, 2004.
- [55] S. Lepri, R. Livi, e A. Politi. Heat conduction in chains of nonlinear oscillators. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:1896, 1997. S. Lepri, R. Livi, e A. Politi. Energy transport in anharmonic lattices close to and far from equilibrium. *Physica D*, **119**:140, 1998.
- [56] G. P. Tsironis, A. R. Bishop, A. V. Savin, e A. V. Zolotaryuk. Dependence of thermal conductivity on discrete breathers in lattices. *Phys. Rev. E*, **60**:6610, 1999.
- [57] A. V. Savin e O. V. Gendelman. Heat conduction in one-dimensional lattices with on-site potential. *Phys. Rev. E*, **67**:041205, 2003.
- [58] J. Bricmont e A. Kupiainen. Fourier's law from closure equations. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:214301, 2007.
- [59] R. Lefevere e A. Schenkel. Normal heat conductivity in a strongly pinned chain of anharmonic oscillators. *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*, L02001, 2006.
- [60] K. Aoki, J. Lukkarinen, e H. Spohn. Energy transport in weakly anharmonic chains. *J. Stat. Phys.*, **124**:1105, 2006.
- [61] B. Mota e E. Pereira. Noise strength effects on the relaxation properties of weakly coupled Ginzburg-Landau models. *Phys. Rev. E*, **65**:017101, 2001.
- [62] J. Glimm e A. Jaffe. *Quantum physics: a functional integral point of view*. Springer, 2a edição, 1987.

- [63] M. Reed e B. Simon. *Methods of modern mathematical physics*, volume I: Functional analysis – revised and enlarged version. Academic Press, Inc., 1980.
- [64] R. Falcao, A. Francisco Neto, e E. Pereira. An analytical approach for the (an)harmonic crystal chains with self-consistent thermal reservoirs. *Theor. and Math. Phys.*, a aparecer, 2008.
- [65] Ya. Frenkel e T. Kontorova. *Phys. Z. Sowietunion*, **13**:1, 1938. T. A. Kontorova and Ya. I. Frenkel *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **8**:89, 1938. T. A. Kontorova and Ya. I. Frenkel *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **8**:1340, 1938. Ya. Frenkel e T. Kontorova. *Fiz. Zh. (Moscow)*, **1**:137, 1939.
- [66] O. M. Braun e Y. S. Kivshar. Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model. *Phys. Rep.*, **306**:1, 1998.
- [67] A. Dhar e J. L. Lebowitz. Effect of phonon-phonon interactions on localization. *arXiv:0708.4171*, 2007.
- [68] D. Roy e A. Dhar. Heat transport in ordered harmonic lattices. *arXiv:0711.4318v1*, 2007.
- [69] Chr. Gaul e H. Büttner. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. E*, **76**:011111, 2007.
- [70] G. W. Ford, M. Kac, e P. Mazur. Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators. *J. Math. Phys.*, **6**(4):504, 1965.
- [71] J. D. Murray. *Asymptotic analysis*. Springer-Verlag, 6a edição, 1984.
- [72] Y. Huang e W. F. McColl. Analytical inversion of general tridiagonal matrices. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **30**:7919, 1997.