



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**TRANSPORTE TÉRMICO ANÓMALO EN
CADENAS ARMÓNICAS CON DESORDEN
CORRELACIONADO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN EL ÁREA DE FÍSICA

PRESENTA:

M.C. Iván Fernando Herrera González

ASESOR:

Dr. Luca Tessieri

Co-Asesor:

Dr. Felix M. Izrailev

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO DE 2011.

Índice general

1. Dinámica de las cadenas armónicas	8
1.1. Aproximación armónica	8
1.2. Cadena armónica homogénea	9
1.3. Cadena armónica no homogénea	11
1.3.1. Localización de Anderson	11
1.3.2. Derivación de la longitud de localización en el caso de desorden débil sin correlaciones	15
1.4. Sistemas unidimensionales con desorden correlacionado	17
2. Modelos de baños térmicos	20
2.1. Definición del problema	20
2.2. Gas de Maxwell como baño térmico	21
2.3. Baño de osciladores armónicos	25
2.4. Baño térmico de Nosé-Hoover	28
3. Resultados conocidos para las propiedades de transporte térmico en cadenas armónicas	30
3.1. Resultados conocidos para la cadena armónica homogénea	30
3.2. Resultados conocidos para la cadena con desorden isotópico	33
4. Cadena armónica atada a baños térmicos	35
4.1. Definición del modelo y resultados teóricos	35
4.2. Perfil de temperatura y flujo de calor	38
4.3. Coordenadas normales y análisis perturbativo	41
4.3.1. Coordenadas normales	41
4.3.2. Análisis perturbativo	43

5. Cadena armónica con desorden correlacionado	55
5.1. Estructura de los modos normales para cadena armónica infinita	55
5.2. Método del mapa hamiltoniano y expresión teórica para la longitud de localización inversa	57
5.3. Transición localización-deslocalización	62
5.4. Cadena armónica con desorden correlacionado de tamaño finito	66
5.4.1. Definición y solución formal del problema	66
5.4.2. Cuantificación de la localización y resultados numéricos	67
6. Efectos de las correlaciones del desorden sobre las propiedades térmicas de la cadena	71
6.1. Efectos en las propiedades térmicas de la cadena en el régimen estacionario	71
6.1.1. Conductividad térmica	76
6.1.2. Disminución en la conductividad térmica a través de las correlaciones del desorden	78
6.2. Aproximación al régimen estacionario	80
A. Modelo de fuerte enlace	85
B. Modelo de Kronig-Penney con desorden compositivo	88
C. Procesos estocásticos	90
C.1. Proceso de Wiener	90
C.2. Proceso estocástico de Ornstein-Uhlenbeck	91
D. Ley de Fourier	93

Introducción

En la presente tesis se estudian las propiedades de transporte térmico de una cadena armónica con desorden correlacionado de tipo isotópico, es decir las masas que componen a los osciladores armónicos son variables aleatorias. Se establece un flujo de energía mediante la conexión de los extremos de la cadena a dos baños térmicos de Langevin a diferentes temperaturas. Se considera el caso en que el acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos es débil; se derivan con métodos perturbativos expresiones para la evolución temporal del flujo de calor y el perfil de temperatura de la cadena en términos de las amplitudes de oscilación de las masas de la cadena armónica en los modos normales de vibración. Se analizan dos tipos de condiciones de frontera: condiciones de frontera libres y condiciones de frontera fijas. Las expresiones derivadas son válidas para cualquier valor genérico de las masas de los osciladores y en el régimen estacionario¹ coinciden con expresiones para el flujo de calor y perfil de temperatura ya antes derivadas.

Debido a que el flujo de calor y el perfil de temperatura dependen de la estructura de los modos normales, se introduce en la cadena armónica desorden isotópico, en particular se considera que las masas son variables aleatorias con específicas correlaciones de largo alcance (desorden con correlación de largo alcance). Cuando se introduce este desorden se producen modos normales de vibración extendidos en intervalos continuos de frecuencia, lo cual contrasta totalmente con el caso de desorden sin correlación (las masas son variables aleatorias independientes) en donde todos los modos son localizados excepto los modos de baja frecuencia. Los modos que no fueron extendidos por las

¹Como se verá más adelante, la cadena armónica atada a baños térmicos de Langevin es un sistema estocástico que se vuelve estacionario cuando el tiempo va a infinito, esto es lo que se conoce como régimen estacionario. Un sistema estocástico estacionario es aquel en el cual la distribución de probabilidad de n puntos es invariante ante traslaciones temporales.

correlaciones de largo alcance se localizan aún más con respecto al caso de desorden sin correlaciones.

Cuando la cadena está en contacto térmico con los baños, los modos normales de vibración deslocalizados alteran de manera significativa el transporte de calor a través de la cadena. En particular los modos normales extendidos son los que contribuyen de manera significativa al flujo de calor, mientras que la contribución de los modos localizados prácticamente es despreciable. De esta manera podemos crear un flujo de calor selectivo en las frecuencias, en donde la contribución a tal flujo es suprimido en las ventanas de localización.

Podemos crear una cadena aleatoria cuyos modos normales de vibración sean extendidos en un intervalo de frecuencias que se encuentre en la mitad del espectro, de esta manera la cadena desordenada tiene propiedades de transporte térmico correspondientes a modelos que no son completamente aleatorios ni completamente ordenados. Con una adecuada elección de las correlaciones de largo alcance se puede incrementar la localización de los modos normales en un intervalo grande de frecuencias; de esta forma producimos un mejor aislante térmico con respecto del caso de cadena armónica con desorden sin correlaciones.

Se estudia también como escala la conductividad térmica en función del tamaño de la cadena y encontramos que la conductividad térmica escala con el tamaño de la cadena independientemente de las condiciones de frontera con las que se trabaje, por lo tanto se tiene un comportamiento anómalo de la conductividad térmica ya que no se satisface la ley de Fourier.

Se analiza como la cadena armónica con estas específicas correlaciones de largo alcance se acerca al régimen estacionario y se compara este comportamiento con el comportamiento que se tiene cuando se considera una cadena armónica homogénea y una cadena con desorden sin correlaciones. Además, en este estudio se hace una comparación de la fórmula para el perfil de temperatura obtenida perturbativamente con simulaciones numéricas, en donde se muestra que el acuerdo teórico-numérico es muy bueno.

Se han realizado experimentos de transporte de calor en monocapas hechas de cadenas de moléculas de hidrocarbóno. Las monocapas están unidas a una placa de oro y el transporte de calor se realiza a través de calentar la placa de oro con un láser de femtosegundo, el diámetro de la región que se calienta con el láser es de aproximadamente $300\mu m$, que es muy pequeño en comparación con la longitud de las monocapas juntas. En este experimento se mide la conductancia térmica por cadena [1]. Debido a este tipo de experimentos el estudio de calor en cadenas unidimensionales sigue siendo de

interés.

La presentación de esta tesis se resume a continuación:

- En el capítulo 1 se presenta una revisión de los resultados más relevantes para esta tesis sobre las cadenas armónicas: se comienza por el caso más simple en donde todas las masas de la cadena son iguales, después se discute como se altera la estructura de los modos normales cuando se introduce desorden sin correlación. Por último se discute los efectos en los modos normales de vibración, cuando se introduce desorden con correlaciones de corto y de largo alcance.
- En el capítulo 2 se hace una revisión sobre los modelos de baños térmicos más importantes que aparecen en la literatura.
- En el capítulo 3 se exponen las propiedades de transporte térmicas conocidas para cadena armónica homogénea y para cadena armónica con desorden isotópico sin correlaciones
- El capítulo 4 está dedicado a derivar expresiones, con métodos perturbativos, para la evolución temporal del flujo de calor y perfil de temperatura, cuando el acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos de Langevin es débil.
- En el capítulo 5 se introduce desorden isotópico con correlaciones de largo alcance en la cadena armónica. Se analiza cómo estas específicas correlaciones de largo alcance alteran la estructura de los modos normales de vibración tanto para el caso de cadena infinita como el caso de cadena finita
- En el capítulo 6 se analiza cómo las específicas correlaciones de largo alcance que producen modos extendidos en intervalos continuos de frecuencia alteran las propiedades de transporte térmico de la cadena. Se discute el comportamiento anómalo de la conductividad térmica, también se analiza el acercamiento al régimen estacionario. Se hace una comparación teórica-numérica de las fórmulas derivadas en el capítulo 4.
- Por último se exponen las conclusiones.

Cabe resaltar que los capítulos 1-3 están dedicados principalmente a una revisión de los resultados más relevantes (para esta tesis) de las cadenas

armónicas sin desorden y con desorden sin correlación, así como al estudio de las propiedades térmicas de estas cadenas cuando se encuentran en contacto térmico con baños térmicos de Langevin y de osciladores armónicos. También se hace una revisión de los diferentes tipos de baños térmicos existentes en la literatura. Los capítulos 4-6 contienen los resultados novedosos de esta tesis; las expresiones perturbativas para la evolución temporal del perfil de temperatura y flujo de calor derivadas en el capítulo 4 sólo han sido derivadas anteriormente en el régimen estacionario, es decir cuando el tiempo va a infinito. Lo novedoso del capítulo 5 es que se deriva, dentro de la aproximación a segundo orden, una expresión para la longitud de localización inversa en el caso en el que la cadena tiene correlaciones del desorden, esto nos permite encontrar específicas correlaciones del desorden que producen modos normales extendidos en intervalos continuos de frecuencia. Por último nunca antes se han estudiado las propiedades de transporte térmico de una cadena armónica con el desorden ya mencionado ², esto se estudia en el capítulo 6.

Todos los resultados analíticos obtenidos en esta tesis son corroborados por resultados numéricos. Para conocer las propiedades de transporte térmico de la cadena armónica atada a baños térmicos de Langevin con métodos perturbativos, se requiere conocer las amplitudes de oscilación de los átomos de la cadena armónica en los respectivos modos normales; en general estas amplitudes no se pueden conocer de forma exacta³, por lo que para obtener dichas amplitudes es necesario diagonalizar la matriz tridiagonal simétrica que rige la evolución de la cadena armónica imperturbada⁴. Para diagonalizar matrices tridiagonales simétricas se utilizó las subrutina **tqli.for** en fortran 77 que se encuentran en el Numerical Recipes [2]. Para generar las masas aleatorias se utilizó la subrutina **ran2.for** del Numerical Recipes. Para calcular numéricamente la evolución temporal del perfil de temperatura, se necesita diagonalizar una matriz no simétrica (más específicamente la matriz \mathbb{A} que está dada por la ecuación (4.5)); para ello se usó la subrutina de Eispack⁵ **rg.f**. Los tiempos de cómputo para la evolución temporal del perfil de temperatura con 50 masas, fueron los más largos alrededor de 7 horas, se

²Desorden con correlaciones de largo alcance que produce transición localización-deslocalización en los modos normales.

³Sólo en el caso de cadena armónica homogénea se pueden conocer de forma exacta.

⁴Imperturbada se refiere sin contacto con los baños térmicos.

⁵Eispack es una colección de subrutinas de Fortran 90 que calculan autovalores y autovectores de una matriz con entradas en general complejas.

promedió sobre 1000 realizaciones del desorden y se realizaron alrededor de 10^2 pasos temporales.

Capítulo 1

Dinámica de las cadenas armónicas

1.1. Aproximación armónica

En un sólido los iones que constituyen la red cristalina no están fijos, vibran alrededor de su posición de equilibrio: esto debido a la agitación térmica que tiene el sistema. Sin embargo si la temperatura no es demasiado alta se puede considerar que los desplazamientos de los iones con respecto a la posición de equilibrio son pequeños comparados con el espaciamiento interiónico. El potencial inter-atómico es un potencial con un mínimo debido a que los sólidos son sistemas físicos estables, por tanto se puede desarrollar este potencial en series alrededor de las posiciones de equilibrio de cada átomo y considerar sólo el primer término diferente de cero que es el término cuadrático del potencial.¹ Esto es lo que se conoce como la aproximación armónica con la cual se pueden obtener resultados cuantitativos que muchas veces están en acuerdo con las propiedades observadas en los sólidos (ley de Dulong y Petit). A los términos siguientes del desarrollo se les conoce como términos anarmónicos o términos no lineales, los cuales pueden ser despreciados en el régimen de baja temperatura. Por esta razón la conducción de calor en cadenas armónicas sigue siendo objeto de estudio en la actualidad.

¹El término de orden cero corresponde a la energía potencial del cristal cuando los átomos están fijos en sus posiciones de equilibrio, es decir es una constante que se puede poner igual a cero simplemente cambiando el nivel de referencia de la energía, y el término de primer orden es cero debido a que la fuerza que experimenta un átomo en su posición de equilibrio es nula.

Usualmente se toma en cuenta otra aproximación, que es la aproximación a primeros vecinos. En esta aproximación se considera que sólo los átomos que están más cerca el uno del otro interactúan entre sí, en otras palabras el potencial inter-atómico decrece lo suficientemente rápido para considerar sólo interacciones entre primeros vecinos. En el caso unidimensional, al modelo que se obtiene con estas aproximaciones se le conoce como cadena armónica con interacción a primeros vecinos y nosotros simplemente la llamaremos cadena armónica. La cadena armónica es entonces un conjunto de osciladores armónicos simples acoplados entre sí a primeros vecinos y su dinámica está determinada por las ecuaciones diferenciales

$$m_n \ddot{q}_n = k_0(q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}), \quad (1.1)$$

donde q_n es la coordenada de la n -ésima partícula respecto su posición de equilibrio, m_n la masa de la n -ésima partícula, k_0 es la constante de fuerza elástica que se considerará igual para cada par de interacción entre primeros vecinos y $n = 1, \dots, N$, con N el número de partículas de la cadena armónica. Cuando N es finito, la dinámica del sistema no solamente está determinada por las ecuaciones (1.1), sino que también hay que especificar las condiciones de frontera. Las condiciones de frontera que estaremos usando son de dos tipos:

1. Condiciones de frontera fijas definidas por la condición $q_0 = q_{N+1} = 0$, es decir los extremos de la cadena armónica actúan elásticamente con paredes;
2. Condiciones de frontera libres definidas por la condición $q_0 = q_1$ y $q_N = q_{N+1}$, esto es equivalente a decir que no hay fuerzas externas actuando sobre la cadena armónica.

1.2. Cadena armónica homogénea

Cuando en la cadena armónica todas las masas de las partículas tienen el mismo valor m se le conoce como cadena armónica homogénea. La solución es de la forma $q_n(t) = v_n e^{i\omega t}$, sustituyendo la solución en las ecuaciones (1.1), obtenemos un sistema algebraico para las variables v_n dado por

$$m\omega^2 v_n = k_0(v_{n-1} - 2v_n + v_{n+1}). \quad (1.2)$$

La solución de este sistema es simplemente $v_n = e^{i\mu na}$, sustituyendo esta solución en la ecuación (1.2), tenemos que la relación de dispersión para este sistema viene dada por

$$\omega^2(\mu) = \frac{4k_0}{m} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\mu a}{2}\right). \quad (1.3)$$

Sí consideramos una cadena armónica de tamaño finito N , debemos de tomar en cuenta las condiciones de frontera. Para el caso de condiciones de frontera fijas tenemos que la relación de dispersión y los coeficientes $v_n^{(k)}$ en el k -ésimo modo normal de vibración son de la forma

$$\omega_k^2 = \frac{4k_0}{m} \operatorname{sen}^2(\mu_k a) \quad \text{para } k = 1, \dots, N \quad (1.4)$$

$$\mu_k = \frac{k\pi}{2(N+1)} \quad (1.5)$$

$$v_n^{(k)} = A^{(k)} \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi n}{N+1}\right). \quad (1.6)$$

Para condiciones de frontera libres tenemos que

$$\omega_k^2 = \frac{4k_0}{m} \operatorname{sen}^2(\mu_k a) \quad \text{para } k = 1, \dots, N \quad (1.7)$$

$$\mu_k = \frac{(k-1)\pi}{2N} \quad (1.8)$$

$$v_n^{(k)} = A^{(k)} \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{(k-1)\pi n}{N}\right) - \operatorname{sen}\left(\frac{(k-1)\pi(n-1)}{N}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{(k-1)\pi}{N}\right)}, \quad (1.9)$$

con $A^{(k)}$ determinado por la condición de normalización $\sum_{n=1}^N \left(v_n^{(k)}\right)^2 = \frac{1}{m^2}$. Por lo tanto la solución general al sistema de ecuaciones (1.1) es simplemente una superposición de ondas planas con el número de onda μ_k determinado por las ecuaciones (1.5) y (1.8), la frecuencia ω_k dadas por las ecuaciones (1.4) y (1.7) que dependen de las condiciones de frontera con las que se trabaje. Cabe destacar que el primer modo normal para condiciones de frontera libres (correspondiente a la frecuencia nula) es simplemente una traslación de la cadena armónica.

Analizando las ecuaciones (1.6) y (1.9) observamos que los modos normales de vibración son modos extendidos para cualquier valor de la frecuencia y

el problema dinámico puede ser resuelto en forma exacta. El análogo cuántico de la afirmación anterior es el teorema de Bloch que establece que los estados cuánticos de una partícula sujeta a un potencial periódico son estados extendidos [3].

1.3. Cadena armónica no homogénea

Freeman J. Dyson [4] fue uno de los pioneros en estudiar el problema de la función de distribución de los modos normales de vibración $^2 G(\omega)$ para la cadena armónica no homogénea, cuya dinámica es definida por las ecuaciones

$$m_n \ddot{q}_n = k_n (q_{n+1} - q_n) + k_{n-1} (q_{n-1} - q_n). \quad (1.10)$$

Esta ecuación simplemente es la generalización de la ecuación (1.1) cuando se considera que cada interacción entre los vecinos de la cadena armónica es diferente. En otras palabras las constantes de fuerza elásticas ya no son iguales.³

Dyson presenta un método para calcular mediante una representación integral la función de distribución en el límite cuando el tamaño de la cadena tiende a infinito. También considera el caso en que tanto las masas de la cadena armónica como las constantes de fuerzas elásticas son variables aleatorias determinadas por ciertas distribuciones de probabilidad y encuentra en forma exacta la función de distribución para cuando las constantes elásticas son todas iguales y las masas son variables aleatorias con específicas distribuciones de probabilidad.

1.3.1. Localización de Anderson

Cuando se introduce desorden isotópico sin correlaciones en la cadena armónica de tamaño infinito, es decir cuando se consideran que las masas de la cadena armónica son variables aleatorias independientes, entonces se tiene que los modos normales de vibración son exponencialmente localizados

² $G(\mu)$ es la proporción de frecuencias ω_j para las cuales $\omega_j \leq \mu$ y está relacionado con la densidad de las frecuencias características al cuadrado $\rho(\mu)$ como $\rho = \frac{dG(\mu)}{d\mu}$.

³Cuando las variables m_n y k_n son variables aleatorias determinadas por ciertas distribuciones de probabilidad, la transformada de Fourier de la ecuación (1.10) corresponde a un modelo de fuerte enlace con desorden diagonal y con desorden fuera de la diagonal (ver apéndice (A)).

[5], para cualquier valor de la frecuencia (excepto para frecuencia nula) y para cualquier valor de la intensidad del desorden. Con exponencialmente localizados nos referimos a lo siguiente: sea $a_n^{(k)}(\omega)$ la amplitud de oscilación del n -ésimo átomo para el k -ésimo modo normal de vibración caracterizado por la frecuencia ω_k . Entonces decimos que un modo es localizado si lejos del centro de localización $a_n^{(k)}(\omega) \rightarrow 0$, más específicamente decimos que un modo normal es exponencialmente localizado si la envolvente de las componentes $a_n^{(k)}(\omega)$, lejos del centro de localización, decrece exponencialmente (para ambos lados del centro de localización)

$$|a_n^k| \sim \exp(-|n - n_0|a\gamma(\omega_k)), \quad (1.11)$$

donde n_0 es la posición del centro de localización, $\gamma(\omega)$ es la longitud de localización inversa que caracteriza, en promedio, el decaimiento de las amplitudes de oscilación de los átomos de la cadena armónica (lejos del centro de localización), correspondientes a algún modo normal caracterizado por la frecuencia ω y a es la constante de la red. Por lo tanto la longitud de localización inversa puede definirse mediante las relaciones

$$\gamma^{(k)}(N) = -\frac{1}{N} \ln |a_1^{(k)} a_N^{(k)}| \quad (1.12)$$

$$\gamma(\omega_k) = \lim_{N \rightarrow \infty} \gamma^{(k)}(N). \quad (1.13)$$

El índice k denota el k -ésimo modo normal. Cuando el tamaño de la cadena tiende a infinito, el valor de las frecuencias tiende a formar un conjunto continuo en un determinado intervalo.

La longitud de localización inversa es una cantidad autopromediada es decir las fluctuaciones de $\gamma^{(k)}(N)$, de una realización a la otra del desorden, mueren conforme el tamaño de la cadena N crece, por lo tanto $\gamma(\omega)$ no depende de la específica realización del desorden, sólo depende de las propiedades estadísticas de las masas de la cadena armónica $\{m_i\}$ ⁴.

Sabemos que las soluciones a las ecuaciones (1.1) deben de ser de la forma $q_n(t) = v_n e^{i\omega t}$, sustituyendo esta solución en las ecuaciones (1.1) obtenemos un sistema de ecuaciones algebraicas para v_n dado por:

$$-m_n \omega^2 v_n^{(k)} = v_{n-1}^{(k)} - 2v_n^{(k)} + v_{n+1}^{(k)}, \quad (1.14)$$

⁴En la referencia [5] demuestran que la tasa de crecimiento exponencial, concepto que se definirá más adelante, es independiente de las realizaciones del desorden; también se demuestra que la tasa de crecimiento exponencial coincide con la longitud de localización inversa y la afirmación de que esta última no depende de las realizaciones del desorden queda demostrada.

donde el índice k representa el k -ésimo modo normal de vibración cuya frecuencia correspondiente es ω . Los coeficientes $v_n^{(k)}$ están relacionados con las amplitudes de oscilación mediante la relación $v_n^{(k)} = \frac{a_n^{(k)}}{f_k}$, donde f_k es una constante determinada por las condiciones iniciales. Para encontrar los coeficientes $v_n^{(k)}$, así como las frecuencias se requiere resolver el problema de autovalores representado por la ecuación (1.14) y a partir de ahí se puede conocer la longitud de localización inversa. Sin embargo este método no es muy eficiente tanto desde el punto de vista numérico como teórico.

Si interpretamos la ecuación (1.14) no como un problema de autovalores sino como un mapeo en el cual se dan dos condiciones iniciales (v_0, v_1) ⁵ y ω es un parámetro libre se demuestra que existe un crecimiento exponencial de las soluciones v_n para cuando las masas m_i son variables aleatorias independientes [5] y el crecimiento de las soluciones está determinado por:

$$\gamma(\omega) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln \left| \frac{v_i}{v_{i-1}} \right| = \overline{\ln \left| \frac{v_i}{v_{i-1}} \right|}. \quad (1.15)$$

$\overline{(\dots)}$ indica el promedio sobre las realizaciones del desorden. Este crecimiento exponencial de las soluciones es exactamente igual a la longitud de localización inversa⁶. La ecuación (1.15) provee una manera conveniente de calcular la longitud de localización inversa tanto desde el punto de vista numérico como teórico.

Existen diversos modelos que son equivalentes en cierto sentido que se explicará a continuación: la ecuación (1.14) para la cadena armónica tiene la misma estructura que la ecuación de Schrödinger en el modelo de Anderson (ver apéndice A) en la representación de sitios (A.7) y éstas a su vez tienen la misma estructura que la ecuación (5.12) para el oscilador armónico pateado. Además las ecuaciones dinámicas que representan al oscilador armónico pateado y al modelo de Kronig-Penney tienen la misma estructura (ver apéndice B). Por lo tanto si se quiere encontrar el crecimiento exponencial (definido por (1.15)) de las soluciones de los mapeos (1.14),(A.7) y (5.12) sujetos a condiciones iniciales, las soluciones serán equivalentes debido a que estas ecuaciones tienen la misma estructura. Por lo tanto la tasa de crecimiento exponencial puede ser reinterpretada de un modelo a otro.

⁵Se ha quitado el índice k ya que no estamos resolviendo un problema de autovalores y no tiene sentido hablar del modo normal k -ésimo.

⁶Una demostración de que la tasa de crecimiento exponencial de las soluciones v_n coincide con la longitud de localización inversa es presentada en la referencia [5].

Como ya hemos visto la tasa de crecimiento exponencial es igual a la longitud de localización inversa. Se ha demostrado que en el modelo de Anderson existe un crecimiento exponencial de las soluciones del mapeo (A.7) [5], por lo tanto los autoestados electrónicos son exponencialmente localizados; esto se traduce también en la localización exponencial de los modos normales de vibración para la cadena armónica con desorden isotópico y en la localización de los autoestados electrónicos en el modelo de Kronig-Penney con desorden compositivo. En el caso de oscilador armónico pateado con desorden la localización es interpretada como la divergencia exponencial de la energía del oscilador armónico (trayectorias no acotadas en el espacio fase) y la deslocalización es interpretada como trayectorias acotadas [6]; esto es lo que se conoce como localización de Anderson y la importancia que tiene excede por mucho el área de materia condensada, ya que no sólo aparece en estos modelos antes mencionados, sino que los efectos de localización aparecen en cualquier fenómeno que involucre la propagación de ondas en medios desordenados [7]. La localización de Anderson puede ser entendida como el efecto de interferencia coherente de ondas dispersadas por los defectos aleatorios.

Cabe destacar que la localización de Anderson recibe este nombre debido a que P. W. Anderson fue el primero en proponer la posibilidad de autoestados electrónicos localizados en presencia de redes desordenadas y se demuestra que bajo ciertos criterios no hay difusión de electrones [8].

Ahora mencionaremos de manera breve cuál es el comportamiento de los autoestados electrónicos en el modelo de fuerte enlace con desorden diagonal para dos y tres dimensiones.

La teoría del único parámetro de escala establece que, en el problema de modelo de fuerte enlace en d dimensiones con desorden diagonal, la conductancia adimensional g de un hipercubo d dimensional de lado bL , está relacionada con la conductancia de un hipercubo de lado L a través de la relación⁷

$$g(bL) = F(b, g(L))$$

o de forma equivalente

$$\frac{d \ln(g)}{d \ln(L)} = \beta(g)$$

de tal forma que g es la la única variable de escala.

⁷Se asume una temperatura de $T = 0$.

De acuerdo con la teoría del único parámetro de escala; en el caso de una y dos dimensiones no existe transición conductor-aislante ($\beta < 0$ y por lo tanto sólo se tiene un aislante), mientras que en el caso de tres dimensiones existe transición conductor aislante y por tanto un punto crítico para el cual $\beta = 0$ [9]⁸. Debido a que estamos a una temperatura de $T = 0$ se tiene por ende que todos los autoestados electrónicos son localizados en una y dos dimensiones, mientras que para tres dimensiones, si el desorden es suficientemente débil aparecen 2 bordes de movilidad⁹, en donde los estados que están en el centro de la banda son extendidos mientras los que se encuentran en los extremos son localizados. Si el desorden crece los bordes de movilidad se acercan el uno al otro hacia el centro de la banda y para desorden suficientemente fuerte todos los estados son localizados. Variando la intensidad del desorden se puede producir una transición conductor-aislante, conocida como transición de Anderson [10].

1.3.2. Derivación de la longitud de localización en el caso de desorden débil sin correlaciones

La ecuación (1.14) puede ser reescrita en términos de una nueva variable $R_n = \frac{v_n}{v_{n-1}}$

$$R_{n+1} = 2 - m_n \omega^2 - \frac{1}{R_n}; \quad (1.16)$$

esta ecuación puede ser interpretada como una ecuación estocástica discreta en el tiempo. La masa m_n juega el papel de la fuente del ruido, cuya intensidad está modulada por la frecuencia ω .

Cuando $\omega = 0$ (no hay ruido), $R = 1$ es un punto fijo estable de la relación de recursión (1.16). Para frecuencias pequeñas tenemos que las soluciones R_n no se deben de alejar mucho del punto fijo estable, por lo que escribimos $R_n = 1 + r_n$ y desarrollando en potencias de r_n , encontramos que la dinámica en la vecindad de $R_n = 1$ está descrita por

$$r_{n+1} = r_n - r_n^2 - \omega^2 m + \omega^2 \delta m_n + O(r_n^3),$$

⁸el comportamiento de β en función del $\ln(g)$ se obtiene mediante interpolar resultados obtenidos para β en casos límite de fuerte desorden y débil desorden y suponer que g es una función continua monótonamente decreciente.

⁹Los bordes de movilidad son las energías a partir de las cuales se pasa de estados localizados a estados extendidos.

con $m = \overline{m_i}$ el promedio de las masas y $\delta m_n = m - m_n$ las fluctuaciones de las masas respecto a su valor medio m . En el límite de pequeñas frecuencias, esta ecuación puede ser aproximada a una ecuación del tipo Langevin ¹⁰

$$\frac{dr}{dt} = -r^2 - \omega^2 m + \omega^2 \delta m_n.$$

La correspondiente ecuación de Fokker-Planck, para la distribución de probabilidad P de la variable aleatoria r está dada por [11]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} [(r^2 + \omega^2 m)P] + \frac{\sigma_m^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial r^2},$$

donde $\sigma_m^2 = \overline{(\delta m_n)^2}$ representa la varianza de la distribución de masas. La distribución se vuelve estacionaria cuando $n \rightarrow \infty$ y tenemos que

$$(r^2 + \omega^2 m) P + \frac{\sigma_m^2}{2} \frac{dP}{dr} = C, \quad (1.17)$$

donde C es determinado a través de la condición de normalización de la densidad de probabilidad P , dando por resultado en el caso de ausencia de desorden ($\sigma_m = 0$)

$$C = \frac{\sqrt{m}}{\pi} \omega$$

$$P_0(r) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega \sqrt{m}}{r^2 + \omega^2 m}.$$

Tenemos que la solución general a la ecuación diferencial (1.17) es

$$P(r) = P_0(r) + \frac{\omega^5 \sigma_m^2 r \sqrt{m}}{\pi (r^2 + \omega^2 m)^3}.$$

Utilizando la expresión (1.15) para la longitud de localización inversa encontramos que para el caso de desorden sin correlaciones se obtiene de forma perturbativa que la longitud de localización inversa viene dada por

$$\gamma(\omega) = \frac{\omega^2 \sigma_m^2}{8m} \quad \text{para } \omega \rightarrow 0. \quad (1.18)$$

¹⁰La ecuación de Langevin es una ecuación diferencial de segundo orden (en el espacio de coordenadas generalizadas) que representa la evolución del sistema, cuando el sistema está bajo la influencia de fuerzas estocásticas externas en forma de ruido blanco y existe disipación debido a la interacción del sistema con el medio que lo rodea, el ejemplo clásico de un sistema como éste es la partícula browniana.

Esta ecuación es derivada en la referencia [12].

Es importante mencionar que $\gamma \rightarrow 0$ si $\omega \rightarrow 0$, esto significa que para N suficientemente grande hay modos normales deslocalizados alrededor de $\omega = 0$ ¹¹. Entonces decimos que un modo es deslocalizado si $\frac{N}{2} \leq \frac{1}{\gamma(\omega)}$, lo cual junto con (1.18) nos permite estimar una frecuencia crítica ω_{μ_d} , para la cual los modos normales con frecuencias menores a esta frecuencia crítica son deslocalizados

$$\omega_{\mu_d} = \frac{4}{\sigma_m} \sqrt{\frac{m}{N}}. \quad (1.19)$$

En el límite de frecuencias bajas donde (1.18) es válida, la frecuencia normal ω_{μ_d} está dada por (ver ecuación (1.4))¹²

$$\omega_{\mu_d} = \frac{n_d \pi}{N \sqrt{m}} \quad (1.20)$$

Sustituyendo el valor de ω_{μ_d} dado por (1.19) en la ecuación (1.20) obtenemos que

$$n_d = \frac{4m}{\pi \sigma_m} \sqrt{N}, \quad (1.21)$$

es decir el número de modos deslocalizados de baja frecuencia escala como \sqrt{N} . Aunque para la derivación (1.21) se utilizaron condiciones de frontera fijas, se obtiene un resultado similar para condiciones de frontera libres.

1.4. Sistemas unidimensionales con desorden correlacionado

La situación se vuelve más compleja e interesante cuando se considera desorden con correlaciones de corto y de largo alcance ¹³ en los modelos

¹¹Evidentemente cuando estamos en el caso de cadena armónica de tamaño finito la longitud de localización no es el único parámetro que caracteriza si un modo es localizado o deslocalizado, aquí entra en juego también el tamaño de la cadena. Sin embargo para poder caracterizar la localización mediante estos dos parámetros, N tiene que ser lo suficientemente grande de lo contrario la definición de γ pierde sentido.

¹²Los modos normales de la cadena armónica con desorden son prácticamente iguales a los correspondientes modos de la cadena armónica homogénea en el régimen de baja frecuencia.

¹³Se le denomina correlaciones de corto alcance si las correlaciones estadísticas de las variables aleatorias decaen exponencialmente o son de soporte compacto, en las correlaciones de largo alcance las correlaciones estadísticas decaen con ley de potencia.

anteriores. Uno de los primeros modelos analizados con correlaciones de corto alcance fue el modelo del dímero aplicado al modelo de fuerte enlace definido por la ecuación de Schrödinger¹⁴

$$g[a_{n+1} + a_{n-1}] = (E - \epsilon_n) a_n,$$

donde ϵ_n son las energías de sitio, a_n es la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en el sitio n -ésimo, E es la energía del electrón y g es la amplitud de probabilidad de que un electrón localizado en un sitio salte hacia los sitios vecinos, ya sea hacia la izquierda o derecha.

En el modelo del dímero las energías de sitio son variables aleatorias que aparecen en pares y sólo pueden tomar dos valores posibles con igual probabilidad. Para este modelo se encontró que se tiene un estado electrónico deslocalizado para cierta energía E_d y se obtiene de forma perturbativa la longitud de localización inversa alrededor de esta energía [13, 14].

La generalización del modelo del dímero es el modelo del n -mer, en el cual las energías de sitio se repiten n veces y también sólo pueden tomar dos valores con igual probabilidad. En este caso se encuentra que hay n estados electrónicos deslocalizados correspondientes a ciertas energías discretas E_1, E_2, \dots, E_n [6]. En general las correlaciones de corto alcance sólo pueden producir estados deslocalizados que corresponden a energías discretas del espectro.

La situación es distinta cuando se introducen correlaciones de largo alcance¹⁵. Se ha demostrado que utilizando específicas correlaciones de largo alcance para desorden débil se pueden producir estados deslocalizados en intervalos continuos de energía [15, 16]. El modelo que a nosotros nos interesa es el modelo de Anderson con específicas correlaciones de largo alcance estudiado en la referencia [16], el cual obtiene estados deslocalizados a partir de hacer cero la longitud de localización inversa, dentro de la aproximación a segundo orden. Posteriormente se verá con más detalle este modelo ya que el desorden que utilizaremos en las cadenas armónicas es el mismo que el de ese modelo.

La transición localización-deslocalización que predice el modelo de la referencia [16], ha sido confirmada experimentalmente midiendo el coeficiente de transmisión en guías de onda en donde se insertan dispersores correlacionados

¹⁴Para mayor información del modelo de fuerte enlace, ver apéndice A.

¹⁵El exponente de Lyapunov (longitud de localización inversa) para débil desorden con correlaciones es obtenido en la referencia [16].

¹⁶ [17].

Actualmente el estudio de la propagación de ondas en medios unidimensionales es de mucho interés debido a que en muchas aplicaciones uno requiere de crear superredes de metamateriales o semiconductores que exhiban propiedades de transmisión específicas. Debido a las transiciones localización-deslocalización que exhiben estos modelos con correlaciones de largo alcance se pueden construir filtros en dichas estructuras [18], es decir por ejemplo en el modelo de Kronig-Penney (KP) se pueden crear ventanas de opacidad o de transparencia para las cuales el electrón no se transmite o se transmite a través del arreglo dependiendo de la energía que tenga [19], esto es de suma importancia ya que el modelo KP describe de forma adecuada un arreglo de superredes [20].

Con respecto a la cadena armónica, se han podido producir modos normales de vibración extendidos en intervalos continuos de frecuencia a través de correlaciones del desorden de largo alcance [21] y a través de un modelo aperiódico para la distribución de las masas [22]. En estos trabajos se estudia la difusión de un paquete de energía inicialmente localizado cuyo esparcimiento es de forma balística cuando hay transición localización-deslocalización.

¹⁶Este sistema de guías de onda con los dispersores es equivalente al modelo de Kronig-Penney con desorden compositivo.

Capítulo 2

Modelos de baños térmicos

2.1. Definición del problema

El problema que queremos estudiar, transporte de calor en cadenas armónicas atadas a baños térmicos es un problema de mecánica estadística fuera del equilibrio; es decir tratamos de calcular coeficientes de transporte como conductividad térmica, viscosidad etc, a partir de las propiedades microscópicas del sistema. Estos coeficientes juegan el mismo papel en la teoría macroscópica del transporte como la presión, calor específico etc. lo hacen en la teoría del equilibrio macroscópico.

Uno de los problemas que se deben solucionar es como modelar los baños térmicos y la influencia que tienen sobre la cadena armónica. Entre los pioneros en el estudio de modelos de baños térmicos se encuentran Lebowitz y Bergmann [23, 24]. Ellos proponen que los baños térmicos tienen las siguientes características:

- Los baños están compuestos de un número infinito de componentes que no interactúan entre si;
- Cada componente interactúa con el sistema sólo una a la vez;
- La interacción es elástica.

El sistema que interactuá con los baños térmicos está compuesto de n partículas y por lo tanto para especificar el estado del sistema se requieren $3n$ coordenadas canónicas Q_1, \dots, Q_{3n} y $3n$ momentos canónicos conjugados P_1, \dots, P_{3n} y para encontrar la evolución del sistema en el espacio fase se

requiere resolver las ecuaciones de Hamilton. Sin embargo n es muy grande y resolver las ecuaciones diferenciales resulta impráctico, por lo que para obtener información física relevante del sistema se adopta otro punto de vista; se utiliza el concepto de colectivo de Gibbs.

Siguiendo los principios de la mecánica estadística, identifican las propiedades observables del sistema con promedios sobre un colectivo adecuado en el espacio fase, todos los miembros del colectivo pueden representar al sistema actual con cierto peso o densidad de probabilidad. Como cada miembro del colectivo está representado por un punto \mathbf{x} en el espacio fase que representa una copia mental del sistema, entonces podemos definir una densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{x}, t)$, en donde $\rho(\mathbf{x}, t)d^{3n}Qd^{3n}P$ representa la probabilidad de que el sistema sea representado por los puntos en el espacio fase en el diferencial de volumen $d^{3n}Qd^{3n}P$. En el caso en que el sistema ¹ está en contacto con baños térmicos, se propone que esta densidad satisface la ecuación de Liouville generalizada:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + (\rho, H) = \sum_{\alpha} \int \left[K_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}', t) - K_{\alpha}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}, t) \right] d\mathbf{x}', \quad (2.1)$$

donde $H(\mathbf{x})$ es la hamiltoniana del sistema, (ρ, H) es el corchete de Poisson entre ρ y H . El lado izquierdo de la ecuación anterior simplemente es la derivada total de ρ con respecto al tiempo, el lado derecho representa el efecto de las colisiones (interacciones elásticas) del sistema con las componentes de los baños térmicos en la evolución de ρ . $K_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')dxdt$ es la probabilidad condicional de que el sistema esté en el punto \mathbf{x}' y sufra una colisión en el intervalo de tiempo dt que lo lleve a la región $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x})$ y $\alpha = 1, \dots, n$ representa los diferentes baños térmicos a temperatura T_{α} . Es claro por que hay dos términos en el lado derecho de la ecuación (2.1); uno de ellos representa la probabilidad de que el sistema estando en \mathbf{x}' llegue a \mathbf{x} por efecto de las colisiones, el otro término representa la probabilidad de que deje de estar en $[\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}]$ por efecto de las colisiones.

2.2. Gas de Maxwell como baño térmico

Para obtener una expresión simple para el lado derecho de la ecuación (2.1) se imagina que el sistema contiene en su superficie n pistones de masa

¹El sistema no necesariamente es una cadena armónica.

M_α . El α -ésimo baño, que interactúa directamente con el α -ésimo pistón, está compuesto de partículas de masa m_α con densidad uniforme μ_α y tiene una distribución de probabilidad maxwelliana para las velocidades de las partículas a temperatura T_α . Sin pérdida de generalidad y por simplicidad matemática, se considera que el sistema está contenido en un cilindro con sólo dos pistones móviles ² que están representados por las coordenadas de espacio fase (Q_1, P_1) , (Q_2, P_2) y el sistema contenido en el cilindro está representado por las coordenadas $\mathbf{y} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n)$, de tal forma que el sistema total es descrito por $\mathbf{x} = (\mathbf{y}, Q_1, P_1, Q_2, P_2)$. Debido a que los pistones son las únicas componentes del sistema cuyos momentos canónicos conjugados cambian de forma discontinua por el efecto de las colisiones con las componentes de los baños térmicos, se tiene que $K_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = K_1(P_1, P_1')\delta(Q_1 - Q_1')\delta(Q_2 - Q_2')\delta(\mathbf{y} - \mathbf{y}')$, una expresión similar se obtiene para $K_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Tomando en cuenta lo anterior la ecuación (2.1) toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + (\rho, H) &= \sum_{\alpha=1,2} \int \left[K_\alpha(P_\alpha, P'_\alpha) \rho(\mathbf{y}, Q_\alpha, P_\alpha, Q_\alpha, P_\alpha, t) \right. \\ &\quad \left. - K_\alpha(P'_\alpha, P_\alpha) \rho(\mathbf{x}, t) \right] dP'_\alpha. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Utilizando la conservación del momento y de la energía durante la colisión de las componentes de los baños térmicos con los pistones, se encuentra que³

$$\begin{aligned} K_\alpha(P_\alpha, P'_\alpha) &= \frac{A\mu_\alpha m_\alpha (M_\alpha + m_\alpha)^2}{(2\pi m_\alpha k_B T_\alpha)^{\frac{1}{2}} (2m_\alpha M_\alpha)^2} \epsilon \left((-1)^\alpha (P'_\alpha - P_\alpha) \right) \\ &\quad \times \left| P_\alpha - P'_\alpha \right| \exp \left[- \frac{\left[P_\alpha - P'_\alpha + \frac{m_\alpha}{M_\alpha} (P_\alpha - P'_\alpha) \right]^2}{8m_\alpha k_B T_\alpha} \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde A es el área del pistón y

$$\begin{aligned} \epsilon(z) &= 1, & z > 0 \\ \epsilon(z) &= 0, & z < 0. \end{aligned}$$

²En este caso, sólo hay dos baños térmicos con temperaturas T_α , con $\alpha = 1, 2$.

³Para mayor información acerca de cómo se obtiene la probabilidad condicional $K_\alpha(P_\alpha, P'_\alpha)$ ver el apéndice de la referencia [25].

Utilizando la hipótesis de que ⁴ $m_\alpha \ll M_\alpha$, el operador integral que aparece en el lado derecho de la ecuación (2.2) es equivalente a un operador diferencial de orden infinito, por lo tanto se tiene que

$$\int \left[K_\alpha (P_\alpha, P'_\alpha) \rho (P'_\alpha) - K_\alpha (P'_\alpha, P_\alpha) \rho (P_\alpha) \right] dP'_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dP_\alpha^n} (a^{(n)}(P_\alpha) \rho(P_\alpha)),$$

con

$$a^{(n)}(P_\alpha) = \int K_\alpha (P'_\alpha, P_\alpha) (P_\alpha - P'_\alpha)^n dP'_\alpha. \quad (2.4)$$

Utilizando la forma explícita para la probabilidad condicional $K_\alpha (P_\alpha, P'_\alpha)$ dada por la ecuación (2.3) y sustituyendola en (2.4), se obtiene una expresión explícita para $a^{(n)}(P)$, sustituyendo esta última expresión en la ecuación (2.2) y manteniendo términos de orden $O\left(\left(\frac{m_\alpha}{M_\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$ tenemos que la evolución de $\rho(\mathbf{x}, t)$ puede ser representada por una ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + (\rho, H) = \sum_{\alpha=1}^n \lambda_\alpha \frac{\partial}{\partial P_\alpha} \left[P_\alpha \rho + k_B T_\alpha M_\alpha \frac{\partial}{\partial P_\alpha} \rho \right], \quad (2.5)$$

donde λ_α es una constante de fricción del α -ésimo pistón que depende de $(m_\alpha, M_\alpha, \mu_\alpha, T_\alpha, A_\alpha)$. Se demuestra también que $\rho(\mathbf{x}, t)$ se aproxima a una distribución estacionaria $\rho_s(\mathbf{x})$ cuando $t \rightarrow \infty$ [23].

Cabe destacar que a pesar de que las interacciones entre el sistema y los baños térmicos son interacciones ideales que difícilmente se presentan en la realidad, Bergmann y Lebowitz afirman que experimentalmente se ha comprobado que las propiedades térmicas del sistema en el régimen estacionario no dependen del tipo específico de interacciones entre el sistema y los baños térmicos.

En el caso de un cristal armónico s -dimensional y con M partículas, la hamiltoniana del sistema está dada por ⁵

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=N}^{2N} x_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \Phi_{ij} x_i x_j \quad N = sM, \quad (2.6)$$

⁴Bajo estas condiciones P' es cercano a P .

⁵Aquí no necesariamente se considera la aproximación a primeros vecinos.

donde x_i , $i = 1, \dots, N$, son las coordenadas cartesianas de las partículas relativas a sus posiciones de equilibrio, mientras que x_j , $j = i + N$ son los momentos canónicos conjugados de x_i . Para este sistema la ecuación de Liouville generalizada (2.5) toma la forma ⁶

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\eta_i \rho) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{2N} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (d_{ij} \rho) \quad (2.7)$$

donde

$$\eta_i = \sum_{j=1}^{2N} a_{ij} x_j,$$

a_{ij} y d_{ij} son elementos de las matrices $2N \times 2N$ A y D respectivamente, dados por

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ \Phi & R \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & J \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

0 e I son la matriz nula y la matriz identidad de $N \times N$, Φ es la matriz de $N \times N$ cuyos elementos son Φ_{ij} . $R_{ij} = \lambda_\alpha \delta_{\alpha i} \delta_{ij}$ y $J_{ij} = 2kT_i R_{ij}$.

La solución estacionaria ρ_s de la ecuación (2.7), es una distribución gaussiana en las coordenadas y momentos del sistema. Cuando las temperaturas de todos los baños térmicos son iguales a T, en el límite estacionario se obtiene que $\rho_s(\mathbf{x}) \sim e^{\beta H(\mathbf{x})}$ con $\beta = (kT)^{-1}$ como debería de ser de acuerdo a la mecánica estadística clásica.

La ecuación (2.7) representa la ecuación de Fokker-Planck de un proceso multivariable de Ornstein-Uhlenbeck (ver apéndice C), este proceso está definido por la ecuación diferencial estocástica [11]

$$d\mathbf{x}(t) = -A_1 \mathbf{x}(t) dt + B_1 d\mathbf{W}(t), \quad (2.9)$$

donde $A_1 = A$ y $D = B_1 B_1^t$; con A y D definidas por la ecuación (2.8), B_1 es una matriz de $2N \times 2$ y $\mathbf{W}^t(t) = (W_1, W_2)$ es un vector con dos componentes, en donde W_1 y W_2 son dos procesos estocásticos de Wiener independientes. Por lo tanto en nuestro caso de cadena armónica unidimensional en donde sólo tenemos dos baños térmicos, al principio y al final de la cadena, con

⁶Las masas de los átomos del cristal se ponen igual a la unidad.

temperaturas $T_1^{(B)}$ y $T_N^{(B)}$ respectivamente, podemos representar la dinámica del sistema mediante una ecuación del tipo Langevin

$$m_n \ddot{q}_n = q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1} + \delta_{n1}(\xi_1(t) - \lambda \dot{q}_1) + \delta_{nN}(\xi_N(t) - \lambda \dot{q}_N), \quad (2.10)$$

donde $n = 1, 2 \dots N$, m_n y $q_n(t)$ son la masa ⁷ y la posición de la n-ésima partícula con respecto a su posición de equilibrio respectivamente, las constantes elásticas de los osciladores se ponen por conveniencia iguales a la unidad.

El contacto con los baños térmicos a temperaturas $T_1^{(B)}$ y $T_N^{(B)}$ ($T_1^{(B)} - T_N^{(B)} \geq 0$) está representado por un término de fricción⁸ λ y por ruidos blancos gaussianos ξ_j , ($j=1, N$) que satisfacen :

$$\langle \xi_j(t) \rangle = 0 \quad (2.11)$$

$$\langle \xi_j(t) \xi_{j'}(t') \rangle = 2k_B T_j^{(B)} \lambda \delta_{jj'} \delta(t - t'), \quad (2.12)$$

donde $\langle \ \rangle$ denota el promedio sobre el proceso estocástico multivariable de Wiener \mathbf{W} . A la representación de los baños térmicos de esta forma se les conoce como baños térmicos de Langevin y esta representación de los baños térmicos permite obtener resultados analíticos para las cadenas armónicas.

2.3. Baño de osciladores armónicos

Otro modelo que también permite obtener resultados analíticos es el modelo de Rubin and Greer [26], en donde se considera una cadena armónica infinita perfecta, cuyas partículas tienen masa m , en todos lados excepto en un segmento de longitud L con n defectos isotópicos distribuidos aleatoriamente, más específicamente estos defectos tienen la misma masa M pero sus distancias relativas adyacentes b , son variables aleatorias independientes con la distribución de probabilidad

$$P(b) = C(1 - C)^{b-1},$$

⁷El planteamiento de las ecuaciones a través de la ecuación de Liouville generalizada no supone que todas las masas del sistema son iguales, pero sólo en el caso en el que las masas son iguales se puede tener un resultado analítico para la densidad de probabilidad.

⁸Los términos disipativos debido a la interacción de los dos baños térmicos con la cadena armónica por simplicidad se consideran iguales con valor λ .

donde $C = \frac{na}{L}$ es la concentración de defectos (a representa la constante de la red) y $b = 1, 2, \dots$

Las ecuaciones dinámicas para los desplazamientos de las masas respecto a su posición de equilibrio son

$$m_j \frac{d^2 q_j}{d^2 \tau} = \frac{1}{4} m (q_{j-1} - 2q_j + q_{j+1}), \quad (2.13)$$

en donde $-N < j < N$ con $2N$ el número de partículas de la cadena armónica que posteriormente se hará tender a infinito; m_j es la masa de la j -ésima partícula y τ es un tiempo adimensional definido por $\tau = 2 \left(\frac{k_0}{m} \right) t$, con t la variable temporal. La ecuación (2.13) está sujeta a condiciones de frontera fijas, es decir $q_{N+1} = q_{-N-1} = 0$ y tiene una solución formal en términos de notación matricial dada por

$$\mathbf{q}(\tau) = M^{-\frac{1}{2}} W^{-\frac{1}{2}} \operatorname{sen} \left(W^{\frac{1}{2}} \tau \right) M^{\frac{1}{2}} \dot{\mathbf{q}}(0) + M^{-\frac{1}{2}} \cos \left(W^{\frac{1}{2}} \tau \right) M^{\frac{1}{2}} \mathbf{q}(0),$$

donde $\mathbf{q}(\tau)$ es un vector cuyas componentes son $q_n(\tau)$, M es la matriz diagonal cuyo i -ésimo elemento diagonal es la masa m_i y $W = M^{-\frac{1}{2}} V M^{-\frac{1}{2}}$, con V la matriz de energía potencial cuyos elementos son

$$V_{ij} = -\frac{1}{4} m (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1} - 2\delta_{ij}).$$

Para producir un flujo de calor, los momentos y desplazamientos iniciales de los átomos a la izquierda de la zona de defectos están canónicamente distribuidos con una temperatura T , mientras que el resto del cristal está distribuido inicialmente con temperatura de cero. Existe un flujo de calor estacionario J_n definido como el flujo de energía que atraviesa la zona de defectos y por lo tanto una diferencia de temperatura ΔT_n dentro de la misma región, de esta manera los osciladores armónicos que están fuera de la región de defectos actúan como baños térmicos.

O'Connor y Lebowitz [27] generalizan el modelo anterior, considerando que la región de defectos está caracterizada por la secuencia de masas aleatorias independientes m_1, m_2, \dots, m_n . Ellos proponen un método para eliminar los grados de libertad de los baños térmicos de las ecuaciones dinámicas y obtener un sistema de ecuaciones en forma cerrada.

Se considera que las partículas (con masa unitaria) de la zona sin defectos están ubicadas en las posiciones $\{x_0, x_{-1}, x_{-2}, \dots, x_{-s}\}$ y en $\{x_{N+1}, x_{N+2}, \dots, x_{N+s+2}\}$ ($x_n = q_n + na$ con a la constante de la red) y de los sitios 1 a N se tienen partículas de masas aleatorias e independientes. Las

ecuaciones que determinan la dinámica del lado izquierdo de masas unitarias está dada por:

$$\frac{d^2\eta(t)}{dt^2} + \Phi^{(s+1)}\eta(t) = \mathbf{g}(t), \quad (2.14)$$

donde

$$\begin{aligned} \eta(t)^t &= (q_0, q_{-1}, \dots, q_{-s}) \\ g(t)^t &= (q_1(t), 0, \dots, 0) \\ \Phi_{ij}^{(s+1)} &= 2\delta_{ij} - \delta_{i,j-1} - \delta_{i,j+1} \quad \text{para } i, j = 1, \dots, s+1 \end{aligned}$$

Se puede desacoplar el sistema de ecuaciones (2.14) pasando a coordenadas normales. Debido a que conocemos la solución para los modos normales de vibración de una cadena homogénea y utilizando la teoría estándar de ecuaciones diferenciales tenemos que

$$q_0(t) = g_1(t) + \int_0^t A_s(t-s)q_1(s)ds, \quad (2.15)$$

con

$$\begin{aligned} g_1(t) &= \sum_k [\cos(\omega_k t)b_k + \omega_k^{-1} \text{sen}(\omega_k t)a_k] v_1^{(k)} \\ A_s(t) &= \sum_k \omega_k^{-1} \text{sen}(\omega_k t)v_1^{(k)} \\ \eta(0) &= \sum_k b_k \mathbf{v}^{(k)}, \quad \dot{\eta}(0) = \sum_k a_k \mathbf{v}^{(k)}; \end{aligned}$$

es decir la solución general para u_0 es simplemente la solución a las ecuaciones homogéneas mas la solución particular. $v_1^{(k)}$ está determinado por la ecuación (1.6). Cuando $s \rightarrow \infty$, las frecuencias normales ω_k forman un conjunto continuo y podemos escribir

$$A(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \omega^{-1}(k) \text{sen}^2(k) \text{sen}(t\omega(k))dk. \quad (2.16)$$

Aquí $\omega(k)$ está definido por la relación de dispersión (1.3).

Inicialmente como el lado izquierdo de masas unitarias está en equilibrio térmico a temperatura T_L ; las constantes a_k , b_k tiene una distribución de

Boltzmann a temperatura T_L , por lo tanto se pueden conocer las propiedades estadísticas de g_1 .

$$\begin{aligned}\langle g_1(t) \rangle &= 0 \\ \langle g_1(t)g_1(t+s) \rangle &= \frac{T_L}{\pi} \int_0^\pi \omega^{-2}(k) \text{sen}^2(k) \cos(w(k)s) dk, \quad (2.17)\end{aligned}$$

en donde se ha puesto la constante de Boltzmann igual a la unidad. Si el lado derecho de masas unitarias está a inicialmente en equilibrio térmico a temperatura $T_R < T_L$, se tiene de manera similar que

$$q_{N+1}(t) = g_N(t) + \int_0^\infty A(t-s)q_N(s)ds. \quad (2.18)$$

Cabe mencionar que $g_1(t), g_n(t)$ son procesos estocásticos gaussianos independientes, con promedio cero y varianza dada por la ecuación (2.17) con la diferencia de que si trabajamos con el proceso estocástico $g_n(t)$, T_L debe de ser sustituido por T_R .

Utilizando las ecuaciones (2.15) y (2.18) se obtiene un sistema cerrado de ecuaciones dinámicas para las partículas 1 a N

$$\begin{aligned}m_i \ddot{q}_i + 2q_i - q_{i+1} &= q_{i-1} = g_i + A * q_i & i = 1 \\ m_i \ddot{q}_i + 2q_i - q_{i+1} - q_{i-1} &= 0 & , \quad i = 2, \dots, N-1 \\ m_i \ddot{q}_i + 2q_i - q_{i-1} &= q_{i+1} = g_i + A * q_i & j = N,\end{aligned}$$

donde $f * g$ indica la convolución de f y g .

2.4. Baño térmico de Nosé-Hoover

Los baños térmicos de Langevin proveen una forma simple de derivar resultados analíticos para las cadenas armónicas, sin embargo a la hora de implementar el modelo en la simulación numérica no resultan tan convenientes, debido a que se tienen que resolver ecuaciones diferenciales estocásticas. Un método más adecuado para la implementación numérica es el método de Nosé-Hoover [28], en donde los baños térmicos se modelan de forma determinística. Más precisamente, la evolución de las partículas en contacto térmico con el α -ésimo baño está gobernada por las ecuaciones

$$m_n \ddot{q}_n = F(q_n - q_{n-1}) - F(q_{n+1} - q_n) - \begin{cases} \xi_+ \dot{q}_n, & n \in S_+ \\ \xi_- \dot{q}_n, & n \in S_- \end{cases}, \quad (2.19)$$

donde $F(q_n - q_{n-1})$ indica la fuerza de interacción entre la partícula n -ésima y la partícula $n-1$ -ésima⁹, $n \in S_+$ significa simplemente para las partículas con subíndice n que estén en contacto térmico con el baño más caliente y $n \in S_-$ significa para las partículas con subíndice n que estén en contacto con el baño más frío. ξ_{\pm} son dos variables auxiliares para modelar la acción microscópica de los termostatos sobre el sistema.

La dinámica de ξ_1 y ξ_N está regida por las ecuaciones

$$\begin{aligned}\xi_+ &= \frac{1}{\Theta_1^2} \left(\frac{1}{k_B T_1^{(B)} N_1} \sum_{n \in S_+} m \dot{q}_n^2 - 1 \right) \\ \xi_- &= \frac{1}{\Theta_N^2} \left(\frac{1}{k_B T_N^{(B)} N_N} \sum_{n \in S_-} m \dot{q}_n^2 - 1 \right),\end{aligned}$$

con N_1 y N_N dos conjuntos de partículas que están en contacto con los baños térmicos S_+ y S_- respectivamente. Θ_1 y Θ_N son los tiempos de respuesta de los termostatos. De esta forma si la energía cinética de las partículas que están en contacto con los baños térmicos supera su energía cinética térmica $k_B T_{1,N}^{(B)} N_{1,N}$, entonces se tiene disipación de energía en la cadena armónica de acuerdo con la ecuación (2.19); en el caso contrario estas variables auxiliares hacen que la cadena armónica gane energía. Con esto se tiene un proceso para estabilizar la temperatura de la n -ésima partícula.

En el caso limite de $\Theta_{1,N} \rightarrow 0$, se encuentra ξ_1 y ξ_N en función específica de q_i, \dot{q}_i como

$$\xi_{\pm} = \frac{\sum_{n \in S_{pm}} \dot{q}_n [F(q_n - q_{n-1}) - F(q_{n+1} - q_n)]}{\sum_{n \in S_{\pm}} \dot{q}_n^2}.$$

A este modelo se le conoce como termostato gaussiano y la energía cinética se conserva en forma exacta.

Existen otros modelos de termostatos, una revisión y comparación de los resultados que arrojan los diferentes tipos de termostatos utilizados se encuentra en la referencia [29].

⁹Aquí se supone una interacción de tipo cualquiera, no necesariamente se está en la aproximación armónica, aunque sí se hace la aproximación a primeros vecinos.

Capítulo 3

Resultados conocidos para las propiedades de transporte térmico en cadenas armónicas

3.1. Resultados conocidos para la cadena armónica homogénea

En el caso de cadena armónica homogénea unidimensional, con hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \Phi_{ij} q_i q_j$$
$$\Phi_{ij} = k_0 (2\delta_{ij} - \delta_{i,j+1} - \delta_{i,j-1});$$

donde m son las masas de los osciladores, P_i es el momento canónico conjugado de la i -ésima partícula, q_i es el desplazamiento de la i -ésima partícula respecto a su posición de equilibrio y k_0 son las constantes elásticas de los osciladores, es posible obtener de forma exacta el perfil de temperatura y el flujo de calor en el régimen estacionario cuando la cadena está atada a dos baños térmicos de Langevin con temperaturas $T_1^{(B)}$ y $T_N^{(B)}$ ($T_1^{(B)} > T_N^{(B)}$). La dinámica de esta cadena atada a los baños térmicos de Langevin está definida por la ecuación (2.10) con $m_n = m$.

Definimos la temperatura de la j -ésima partícula como $k_B T_j = \langle p_j^2 \rangle^1$.

El flujo de calor que atraviesa la cadena en el régimen estacionario se encuentra mediante la ecuación de balance de energía

$$\frac{d\langle H \rangle}{dt} = J_+ - J_-$$

con J_+ el flujo de calor que fluye del baño térmico más caliente a la cadena, J_- el flujo de calor que fluye de la cadena al baño térmico más frío y H la hamiltoniana del sistema. En el régimen estacionario se demuestra que $J_+ = J_- = J$, donde J es el flujo de calor que recorre a la cadena y el perfil de temperatura viene dado por [29, 30]

$$T_j = \begin{cases} T_m [1 - \eta\nu(\psi_1)^{2j-1}] & , \quad 1 < j < \frac{1}{2}N \\ T_m [1 + \eta\nu(\psi_1)^{2j'-1}] & , \quad 1 < j' = N - j < \frac{1}{2}N \\ T_1^{(B)} - \nu\psi_1 T_m \eta & j = 1, \\ T_N^{(B)} + \nu\psi_1 T_m \eta & j = N, \end{cases}$$

donde $\psi_1 = 1 + \frac{1}{2}\nu - \frac{1}{2}(4\nu + \nu^2)$, $T_m = \frac{T_1^{(B)} - T_N^{(B)}}{2}$, $\eta = T_1^{(B)} - T_m$ y $\nu = \frac{\omega^2}{\lambda^2}$, con $\omega^2 = \frac{k_0}{m}$ y λ representa el acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos que está definida en la ecuación (2.10).

El flujo de calor simplemente viene dado por

$$J = \frac{\omega^2}{\lambda} k_B T_m \psi_1 \eta, \quad (3.1)$$

con k_B la constante de Boltzmann.

En el caso de que el acoplamiento con los baños térmicos con la cadena sea débil ($\lambda \ll \omega$) se tiene que el perfil de temperatura es un perfil casi constante con $T_j \approx \frac{T_1^{(B)} - T_N^{(B)}}{2}$, $j = 1, \dots, N$ y el flujo de calor simplemente viene dado por

$$J(\lambda, \omega) = \frac{1}{2} \lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)}).$$

Cuando uno trabaja con el transporte de energía en sólidos, se define la conductividad térmica κ a través de la ley de Fourier (ver apéndice D).

¹ $\langle \quad \rangle$ indica el promedio sobre el proceso estocástico multivariable de Wiener definido en la ecuación (2.9).

La conductividad térmica es una medida de que tan efectivo es un material en aumentar su temperatura cuando hay un flujo de energía en el mismo. Debido a que estamos trabajando con cadenas en una dimensión, se define la conductividad térmica como

$$\kappa \equiv \frac{JN}{T_1^{(B)} - T_N^{(B)}}. \quad (3.2)$$

Analizando la ecuación (3.1) se observa que el flujo de calor no depende de el tamaño de la cadena armónica² y por lo tanto la conductividad térmica es proporcional a N

$$\kappa \propto N.$$

Entonces la conductividad térmica diverge en el límite termodinámico. Se tiene un comportamiento de la conductividad térmica anómalo ya que el flujo de calor es proporcional a $T_1^{(B)} - T_N^{(B)}$ en vez de ser proporcional al gradiente de temperatura $\frac{T_1^{(B)} - T_N^{(B)}}{N}$ como lo establece la ley de Fourier. El hecho de que la conductividad térmica diverja para la cadena armónica homogénea es de esperarse ya que el flujo de calor es transportado por los fonones, debido a que no hay acoplamiento entre modos normales (no hay dispersión entre fonones) y la cadena armónica homogénea no tiene defectos entonces la energía puede seguir propangándose indefinidamente lo cual es equivalente a decir que la conductividad térmica es infinita.

En el modelo de baño térmico de osciladores introducido por Rubin y Greer (en donde los átomos a la izquierda de la zona de defectos están inicialmente canónicamente distribuidos con una temperatura T y el resto con temperatura de 0), si no hay defectos en la cadena armónica, se tiene que el flujo de calor J_0 que atraviesa la cadena y el perfil de temperatura en el régimen estacionario están dados por [26]

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{k_B T}{2\pi} \\ T_0 &= \frac{T}{2}, \end{aligned}$$

es decir toda la cadena se estabiliza a una temperatura uniforme.

²Esto es válido en el caso general; no sólo para cuando el acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos es débil.

3.2. Resultados conocidos para la cadena con desorden isotópico

En el caso en que la cadena armónica esté acoplada débilmente con dos baños térmicos de Langevin, se puede obtener una fórmula perturbativa en el régimen estacionario para el flujo de calor J y perfil de temperatura en términos de las amplitudes de oscilación de los átomos en sus respectivos modos normales. Estas fórmulas están dadas por [5, 12]³

$$T_n = \sum_{k=1}^N \frac{\left(e_n^{(k)}\right)^2}{\frac{\left(e_1^{(k)}\right)^2}{m_1} + \frac{\left(e_N^{(k)}\right)^2}{m_N}} \left[\frac{T_1^{(B)} \left(e_1^{(k)}\right)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} \left(e_N^{(k)}\right)^2}{m_N} \right] \quad (3.3)$$

$$J = \lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)}) \sum_{k=1}^N \frac{\left(e_1^{(k)}\right)^2 \left(e_N^{(k)}\right)^2}{m_N \left(e_1^{(k)}\right)^2 + m_1 \left(e_N^{(k)}\right)^2}, \quad (3.4)$$

donde T_n es la temperatura de la n -ésima partícula en la cadena armónica, m_1 y m_N son las masas que están en contacto con el baño térmico más caliente y el baño térmico más frío respectivamente, λ es el parámetro que representa el acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos. $e_i^{(k)}$ están relacionados con la amplitud de oscilación del n -ésimo átomo en el k -ésimo modo normal de vibración a través de la relación $e_n^{(k)} = \frac{v_n^{(k)}}{\sqrt{m_n}}$ con $v_n^{(k)}$ definido por la ecuación (1.14) y m_n es la masa de la n -ésima partícula del oscilador armónico.

Si consideramos una cadena armónica con desorden sin correlaciones, el número de modos normales deslocalizados N_d para una cadena de tamaño N es $N_d \propto N^{\frac{1}{2}}$ (ver sub-sección 1.3.2). Suponiendo que estos modos son casi idénticos a los correspondientes modos de una cadena armónica homogénea, obtenemos una solución formal para las componentes $e_n^{(k)}$ (ver sección 1.2) con k en el intervalo de $[0, N_d]$. Si consideramos condiciones de frontera libres tenemos que $\left(e_n^{(k)}\right)^2$ es del orden $\frac{1}{N}$ para una cadena de tamaño N , tomando en cuenta que los modos para $k > n_d$ son localizados (esto significa que $e_1^{(k)}$

³Estas fórmulas se derivarán en el siguiente capítulo, son conocidas como las fórmulas de Masuda e Ishii y son válidas para cualesquiera valores de las masas con la restricción de que las frecuencias de los modos normales de vibración no sean degeneradas.

o $e_N^{(k)}$ son pequeños) y utilizando la ecuación (3.3) se obtiene que el flujo de calor es de la forma

$$J_L(\lambda, N) \propto \frac{\lambda}{\sqrt{N}},$$

el subíndice L indica que se utilizaron condiciones de frontera libres. Utilizando la definición de conductividad térmica (3.2) se obtiene que

$$\kappa_L \propto \lambda N^{\frac{1}{2}}. \quad (3.5)$$

En el caso de condiciones de frontera fijas $(e_1^{(k)})^2$ y $(e_N^{(k)})^2$ son del orden de $\frac{k^2}{N^3}$. Sumando hasta $k = N_d$ en la ecuación (3.3) se obtiene

$$J_f \propto \lambda N^{\frac{3}{2}}$$

y por lo tanto

$$\kappa_f \propto \lambda N^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

donde el subíndice f indica que se utilizó condiciones de frontera fijas. La conductividad térmica en este caso de desorden sin correlaciones es altamente influenciada por las condiciones de frontera, ya que el escalamiento con respecto a N de cada modo en sus fronteras es diferente para condiciones de frontera libres y para condiciones de frontera fijas.

En el modelo de baños térmicos de osciladores introducido por Rubin y Greer (donde se utilizan condiciones de frontera fijas), cuando hay un defecto localizado en $m = 0$ con ma que indica la posición de equilibrio del m -ésimo átomo y a la constante de la red, se tiene que el perfil de temperatura viene dado por [31]

$$T_m = \begin{cases} T/4 & m < 0 \\ T/2 & m = 0 \\ 3T/4 & m > 0 \end{cases},$$

donde T es la temperatura inicial de la cadena armónica a la izquierda de la zona de defectos, el resto de la cadena está a temperatura cero. En el caso en que el número de defectos n tiende a infinito de tal forma que la concentración de defectos es una constante ($nL \rightarrow C$ donde $C \neq 0$), la diferencia de temperatura entre el primer defecto y el último tiende a T y la conductividad térmica de la región de defectos escala con el número de defectos como [26]

$$\kappa \propto n^{\frac{1}{2}}.$$

Capítulo 4

Cadena armónica atada a baños térmicos

4.1. Definición del modelo y resultados teóricos

Consideremos una cadena armónica compuesta por N átomos, cuyos extremos están en contacto con dos baños térmicos de Langevin (ver página 25). El sistema está representado por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$m_n \ddot{q}_n = q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1} + \delta_{n1}(\xi_1(t) - \lambda \dot{q}_1) + \delta_{nN}(\xi_N(t) - \lambda \dot{q}_N), \quad (4.1)$$

donde $n = 1, 2 \dots N$, m_n y $q_n(t)$ es la masa y la posición de la n -ésima partícula con respecto a su posición de equilibrio respectivamente, las constantes elásticas de los osciladores son iguales a la unidad. El contacto con los baños térmicos a temperaturas $T_1^{(B)}$ y $T_N^{(B)}$ ($T_1^{(B)} - T_N^{(B)} \geq 0$) está representado por un término de fricción λ y por ruidos blancos gaussianos ξ_j , ($j=1, N$) que satisfacen :

$$\langle \xi_j(t) \rangle = 0 \quad (4.2)$$

$$\langle \xi_j(t) \xi_{j'}(t') \rangle = 2k_B T_j^{(B)} \lambda \delta_{jj'} \delta(t - t'), \quad (4.3)$$

donde $\langle \rangle$ denota el promedio sobre el proceso estocástico multivariable de Wiener $\mathbf{W}^t = (w_1, w_N)$ con $w_1(t) = \int_0^t \xi_1(\tau) d\tau$ y $w_N(t) = \int_0^t \xi_N(\tau) d\tau$ dos procesos de Wiener independientes, k_B es la constante de Boltzmann.

Además debido a que estamos interesados en las propiedades de transporte térmico se considerarán dos tipos de condiciones de frontera¹:

1. Condiciones de frontera libres(C.F.L) $q_1 = q_0$ y $q_{N+1} = q_N$
2. Condiciones de frontera fijas(C.F.F) $q_0 = q_{N+1} = 0$.

Trabajando en el espacio fase, las ecuaciones (4.1) se transforman en $2N$ ecuaciones diferenciales de primer orden del tipo Langevin

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbb{A}\mathbf{x}(t) + \mathbb{B}\xi(t). \quad (4.4)$$

La matriz $\mathbb{B}_{ij} = \sqrt{2\lambda k_B T_1^{(B)}} \delta_{iN+1} \delta_{j1} + \sqrt{2\lambda k_B T_2^{(B)}} \delta_{i2N} \delta_{j2}$ es una matriz $2N \times 2$ y $\mathbf{x}(t)$ es un vector cuyas componentes son:

$$\mathbf{x}(t) = \begin{pmatrix} q_1(t) \\ q_2(t) \\ \vdots \\ q_N(t) \\ p_1(t) \\ \vdots \\ p_N(t) \end{pmatrix},$$

con p_i el i -ésimo momento canónico conjugado. $\xi(t)$ es un vector cuyas componentes son:

$$\xi(t) = \begin{pmatrix} \xi_1(t) \\ \xi_N(t) \end{pmatrix}.$$

\mathbb{A} es una matriz $2N \times 2N$ definida por:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{T}^{-1} \\ -\mathbb{K} & \mathbb{F} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

y

$$\mathbb{T}_{ij} = m_i \delta_{i+Nj} \quad i = 1, 2, \dots, N, j = N+1, N+2, \dots, 2N.$$

¹Estos dos tipos de condiciones de frontera son consistentes con establecer un flujo de calor conectando dos baños térmicos al principio y al final de la cadena; si se consideran, por ejemplo, condiciones de frontera periódicas no se podría establecer un flujo de calor a lo largo de toda la cadena, con sólo dos baños térmicos.

Para C.F.F tenemos que

$$\mathbb{K}_{ij} = 2\delta_{ij+N} - \delta_{ij+N+1} - \delta_{ij+N-1} \quad i = N+1, \dots, 2N, j = 1, \dots, N,$$

mientras para C.F.L tenemos

$$\mathbb{K}_{ij} = \delta_{ij+N} (\delta_{1j} + \delta_{Nj} + 1) - \delta_{ij+N+1} - \delta_{ij+N-1} \quad i = N+1, \dots, 2N, \\ j = 1, \dots, N.$$

Aquí, en la Ec. (4.5), $\mathbf{0}$ indica la matriz cero de $N \times N$ y \mathbb{F} está dado por:

$$\mathbb{F}_{ij} = -\lambda \delta_{ij} \left(\frac{\delta_{iN+1}}{m_1} + \frac{\delta_{i2N}}{m_N} \right) \quad \text{para } i, j = N+1, N+2, \dots, 2N.$$

Se sabe que $\int_0^t \xi_{1,N}(t') dt' = w_{1,N}$, con $w_1(t)$ y $w_N(t)$ dos procesos estocásticos de Wiener independientes [11]. Debido a que los procesos de Wiener no son derivables con probabilidad 1, esto significa que $\frac{dx}{dt}$ no existe y por lo tanto la ecuación de Langevin (4.4) no tiene sentido en la forma en que está escrita. Sin embargo la ecuación de Langevin puede ser reinterpretada como una ecuación diferencial estocástica de la forma ²

$$d\mathbf{x}(t) = \mathbb{A}\mathbf{x}(t)dt + \mathbb{B}d\mathbf{W}(t), \quad (4.6)$$

con

$$\mathbf{W}(t) = \begin{pmatrix} w_1(t) \\ w_N(t) \end{pmatrix}$$

La solución formal a las ecuaciones (4.6) viene dada por [11] :

$$\mathbf{x}(t) = e^{\mathbb{A}t} \left[\int_0^t e^{\mathbb{A}\tau} \mathbb{B}d\mathbf{W}(\tau) + \mathbf{x}_0 \right],$$

por lo tanto $\langle \mathbf{x}(t) \rangle = e^{\mathbb{A}t} \mathbf{x}_0$, con \mathbf{x}_0 las condiciones iniciales en el espacio fase. Por otra parte definimos la matriz de covarianza

$K_{ij}(t, s) = \langle (x_i(t) - \langle x_i(t) \rangle) (x_j(s) - \langle x_j(s) \rangle) \rangle$, por lo que (ver apéndice C)

$$K_{ij}(t, s) = \int_0^{\min(t,s)} \left[e^{\mathbb{A}(t-\tau)} \mathbb{B} \mathbb{B}^T e^{\mathbb{A}^T(s-\tau)} \right]_{ij} d\tau. \quad (4.7)$$

²La ecuación (4.6) para que este bien definida desde un punto de vista matemático debe de interpretarse como una ecuación integral $\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0) = \int_0^t \mathbb{A}\mathbf{x}(s)ds + \int_0^t \mathbb{B}d\mathbf{W}(s)$ con $d\mathbf{W}(s) \equiv \xi(s)ds$, donde el vector $\xi^t = (\xi_1, \xi_N)$. La integral es una integral estocástica de Itô debido a que estamos trabajando con ruidos blancos.

En general la solución para la matriz de covarianza es una solución formal, pero si la matriz \mathbb{A} es diagonalizable, entonces podemos encontrar una solución en términos de los autovectores derechos e izquierdos de \mathbb{A} y de sus autovalores α_i . Sean \mathbf{w}^i y \mathbf{u}^i , el i -ésimo autovector izquierdo y el i -ésimo autovector derecho de \mathbb{A} respectivamente, entonces:

$$\begin{aligned} e^{\mathbb{A}t} &= \mathbb{U}\mathbb{D}(t)\mathbb{W} \\ \mathbb{D}_{ij}(t) &= \delta_{ij}e^{\alpha_i t}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

con

$$\mathbb{U} = (\mathbf{u}^1 | \mathbf{u}^2 | \dots | \mathbf{u}^{2N})$$

$$\mathbb{W} = \begin{pmatrix} \mathbf{w}^1 \\ \mathbf{w}^2 \\ \vdots \\ \mathbf{w}^{2N} \end{pmatrix}$$

matrices de $2N \times 2N$; las columnas de \mathbb{U} están formadas por los autovectores derechos y las filas de \mathbb{W} están formados por los autovectores izquierdos de \mathbb{A} .

Sustituyendo la Ec. (4.8) en (4.7) e integrando, obtenemos para la matriz de covarianza cuando $s = t$:

$$K_{ij}(t) = \sum_{nm} \mathbb{U}_{in} \mathbb{U}_{jm} (\mathbb{W}\mathbb{B}\mathbb{B}^T\mathbb{W}^T)_{nm} \frac{e^{(\alpha_n + \alpha_m)t} - 1}{\alpha_n + \alpha_m} \quad (4.9)$$

4.2. Perfil de temperatura y flujo de calor

En nuestro problema estamos interesados en analizar el perfil de temperatura, es decir la temperatura de cada partícula de la cadena armónica, así como los flujos de calor J_+ y J_- que representan el flujo de calor que fluye del baño térmico caliente a la cadena armónica y el flujo de calor que pasa de la cadena armónica al baño frío. Primeramente definimos la temperatura de la i -ésima partícula de la siguiente forma

$$T_i \equiv \frac{\langle (p_i)^2 \rangle}{k_B m_i}, \quad (4.10)$$

de tal manera que cuando nos encontramos en el equilibrio térmico ($T_1^{(B)} = T_N^{(B)}$ y $t \rightarrow \infty$) recuperamos el teorema de equipartición de la energía.

Podemos obtener una expresión formal para el perfil de temperatura utilizando que

$$\langle x_i(t)x_j(t) \rangle = K_{ij}(t) + \langle x_i(t) \rangle \langle x_j(t) \rangle,$$

tenemos

$$\langle x_i(t)x_j(t) \rangle = K_{ij}(t) + \sum_{nm} (\mathbb{U}\mathbb{D}(t)\mathbb{W})_{in} (\mathbb{U}\mathbb{D}(t)\mathbb{W})_{jm} x_{0n}x_{0m}. \quad (4.11)$$

Con $K_{ij}(t)$ dada por la Ec. (4.9).

Se pueden calcular expresiones para el flujo de calor entrante J_+ y saliente J_- en términos del perfil de temperatura de la cadena, para ello utilizamos cálculo estocástico de Itô para obtener el diferencial de la hamiltoniana $H(q_i, p_i)$ de la cadena armónica,

$$H(q_i, p_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \left[\frac{p_i^2}{m_i} + (q_{i+1} - q_i)^2 \right], \quad (4.12)$$

dado por

$$\begin{aligned} dH(q_i, p_i) &= \left[-\lambda \left(\frac{p_1^2}{m_1} + \frac{p_N^2}{m_N} \right) + \left(\frac{T_1^{(B)}}{m_1} + \frac{T_N^{(B)}}{m_N} \right) k_B \lambda \right] dt \quad (4.13) \\ &+ \sqrt{2\lambda k_B T_1^{(B)}} \frac{p_1}{m_1} dw_1 + \sqrt{2\lambda k_B T_N^{(B)}} \frac{p_N}{m_N} dw_2, \end{aligned}$$

$\frac{p_0^2}{m_0} = 0$, q_0 y q_{N+1} están determinadas por las condiciones de frontera que se van a usar.

Promediando la ecuación (4.13) y teniendo en cuenta que el promedio de los términos que contienen los diferenciales de procesos de Wiener es cero

$$\langle dH(q_i, p_i) \rangle = \left[-\lambda \left(\frac{\langle p_1^2 \rangle}{m_1} + \frac{\langle p_N^2 \rangle}{m_N} \right) + \left(\frac{T_1^{(B)}}{m_1} + \frac{T_N^{(B)}}{m_N} \right) k_B \lambda \right] dt. \quad (4.14)$$

Comparando la ecuación anterior con la ecuación de balance de energía para la cadena armónica definida por

$$\frac{d \langle H(t) \rangle}{dt} = J_+ - J_- \quad (4.15)$$

y utilizando la definición de la temperatura de la i -ésima masa dada por (4.10), llegamos a que

$$J_+(\lambda, N) = \frac{\lambda}{m_1} \left(T_1^{(B)} - T_1 \right) \quad (4.16)$$

$$J_-(\lambda, N) = \frac{\lambda}{m_N} \left(T_N - T_N^{(B)} \right). \quad (4.17)$$

Las ecuaciones diferenciales estocásticas (4.6) definen un proceso multivariable de Ornstein-Uhlenbeck [11]. Sabemos que estos procesos se vuelven estacionarios cuando $t \rightarrow \infty$, esto implica que $K_{ij}(t, s) = g_{ij}(t - s)$ y por lo tanto cuando el tiempo es muy grande el perfil de temperatura se empieza a estacionar en valores constantes y

$$J_+ = J_- = J(\lambda, N),$$

donde $J(\lambda, N)$ es el flujo de calor que atraviesa la cadena armónica.

Otro concepto de suma importancia es el de flujo local de calor. Supongamos que nuestro sistema de interés sea una sola partícula en la cadena armónica, por ejemplo la partícula n -ésima, y que estamos interesados en analizar cómo cambia su energía h_n que definimos de la siguiente forma

$$h_n = \frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{1}{4} \left[(q_{n+1} - q_n)^2 + (q_n - q_{n-1})^2 \right],$$

es decir consideramos la energía de la n -ésima partícula como su energía cinética más la mitad de la suma de las energías de interacción con sus vecinos próximos. Aplicando cálculo estocástico tenemos

$$\begin{aligned} dh_n &= \frac{1}{2} \left((q_{n+1} - q_n) \left(\frac{p_{n+1}}{m_{n+1}} + \frac{p_n}{m_n} \right) - (q_n - q_{n-1}) \left(\frac{p_n}{m_n} + \frac{p_{n-1}}{m_{n-1}} \right) \right) dt \\ &+ J_+ \delta_{n1} - J_- \delta_{nN} + \sqrt{2\lambda k_B T_1^{(B)}} \frac{p_1}{m_1} \delta_{n1} dw_1 + \sqrt{2\lambda k_B T_N^{(B)}} \frac{p_N}{m_N} \delta_{nN} dw_2. \end{aligned}$$

Promediando la ecuación anterior y comparando con la ecuación de balance de energía para la n -ésima partícula definida por

$$\frac{d\langle h_n \rangle}{dt} = J_+ \delta_{n1} + \langle j_{n-1} \rangle - \langle j_n \rangle - J_- \delta_{nN}, \quad (4.18)$$

obtenemos una expresión para el flujo local de calor $\langle j_n \rangle$ dada por:

$$\langle j_n \rangle = \frac{1}{2} \left\langle (q_{n+1} - q_n) \left(\frac{p_{n+1}}{m_{n+1}} + \frac{p_n}{m_n} \right) \right\rangle. \quad (4.19)$$

$\langle j_{n-1} \rangle$ es el flujo de energía (calor) inyectado a la n -ésima partícula que proviene de su interacción con su vecino próximo de la izquierda y $\langle j_n \rangle$ es el flujo de energía que va hacia el vecino próximo de la derecha. $j_0 = j_N = 0$ para C.F.L debido a que no hay partículas fuera de la cadena armónica, para C.F.F $j_0 \neq 0$, $j_N \neq 0$ ya que las masas que se encuentran en los extremos de la cadena interactúan elásticamente con una “pared”.

En el régimen estacionario se puede demostrar

$$j = \langle j_n \rangle = - \langle q_n \dot{q}_{n+1} \rangle, \quad (4.20)$$

el flujo local de calor se vuelve independiente del índice n y coincide con el flujo de calor J , es decir $j = J$.

4.3. Coordenadas normales y análisis perturbativo

En la sección anterior se obtuvo una expresión formal para las matrices de correlación, pero para poder obtener la solución completa se requiere conocer los autovectores izquierdos y derechos de \mathbb{A} al igual que sus autovalores (este procedimiento sólo se puede realizar si la matriz \mathbb{A} es diagonalizable) y esto sólo se puede hacer de forma numérica.

En esta sección derivaremos resultados analíticos, para el perfil de temperatura y flujo de calor, cuando el acoplamiento entre la cadena armónica y los baños es débil ($\lambda \ll 1$); para ello será conveniente trabajar con las coordenadas normales \mathbf{Q} .

4.3.1. Coordenadas normales

Las ecuaciones de movimiento de la cadena armónica sin interacción con baños térmicos están definidas en forma matricial por:

$$\mathbb{T}\ddot{\mathbf{q}} = \mathbb{K}\mathbf{q}, \quad (4.21)$$

de tal forma que la lagrangiana de este sistema queda expresada por

$$L(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^T \mathbb{T} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2}\mathbf{q}^T \mathbb{K} \mathbf{q}.$$

Buscamos nuevas coordenadas \mathbf{Q} a través de la transformación

$$\mathbf{q}(t) = \mathbb{Z}\mathbf{Q}(t) \quad (4.22)$$

que nos desacoplen el sistema de ecuaciones (4.21). La lagrangiana en el nuevo sistema de coordenadas queda determinada por :

$$L(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{Q}}^T\mathbb{Z}^T\mathbb{T}\mathbb{Z}\dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2}\mathbf{Q}^T\mathbb{Z}^T\mathbb{K}\mathbb{Z}\mathbf{Q}.$$

Si queremos que las ecuaciones del sistema (4.21) se desacoplen debemos buscar una matriz \mathbb{Z} que satisfaga

$$\mathbb{Z}^T\mathbb{T}\mathbb{Z} = \mathbb{I} \quad (4.23)$$

$$\mathbb{Z}^T\mathbb{K}\mathbb{Z} = \mathbb{O} \quad (4.24)$$

$$\mathbb{O}_{ij} = \omega_i^2\delta_{ij}, \quad (4.25)$$

con ω_i las frecuencias normales de oscilación e $\mathbb{I}_{ij} = \delta_{ij}$. Por tanto en el nuevo sistema de coordenadas $L(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 Q_i^2)$. Aplicando las ecuaciones de Lagrange tenemos

$$\ddot{Q}_i = -\omega_i^2 Q_i \quad (4.26)$$

$$Q_i(t) = A_i \cos(\omega_i t + \alpha_i), \quad (4.27)$$

por lo que a cada coordenada normal Q_i corresponde a una vibración del sistema con la frecuencia ω_i . A este estado del sistema se le denomina modo normal de vibración.

Es conveniente, en vez de trabajar con la matriz \mathbb{Z} , trabajar con una nueva matriz que sea ortogonal. Si definimos

$$\mathbb{W} = \mathbb{T}^{\frac{1}{2}}\mathbb{Z}; \quad (4.28)$$

entonces de las ecs (4.23)-(4.24) tenemos

$$\begin{aligned} \mathbb{W}^T\mathbb{W} &= \mathbb{I} \\ \mathbb{W}^T\mathbb{C}\mathbb{W} &= \mathbb{O} \\ \mathbb{C}_{ij} &= \left(\left(\mathbb{T}^{-\frac{1}{2}} \right)^T \mathbb{K} \mathbb{T}^{-\frac{1}{2}} \right)_{ij} = \frac{\mathbb{K}_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

esto significa que $\mathbb{W} = (\mathbf{e}^1|\mathbf{e}^2|\dots|\mathbf{e}^N)$ es una matriz ortogonal de $N \times N$ cuya i -ésima columna está formada por el autovector \mathbf{e}^i que satisface:

$$\begin{aligned} \mathbb{C}\mathbf{e}^i &= \omega_i^2\mathbf{e}^i \\ \mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Invirtiendo la relación (4.22) y utilizando la ecuación (4.28) obtenemos:

$$Q_k(t) = \sum_i e_i^k \sqrt{m_i} q_i(t) \quad \text{ó} \quad (4.31)$$

$$q_i(t) = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_j e_i^j Q_j(t), \quad (4.32)$$

donde e_i^k representa la i -ésima componente del k -ésimo autovector de \mathbb{C} .

Sustituyendo la solución para las coordenadas normales (Ec. (4.27)) en la Ec. (4.32) tenemos la solución general del problema una vez que se conocen los elementos $\{e_j^k\}$, dada por:

$$q_i(t) = \sum_j \frac{e_i^j}{\sqrt{m_i}} A_j \cos(\omega_j t + \alpha_j),$$

con A_j, α_j determinados por las condiciones iniciales del problema.

4.3.2. Análisis perturbativo

Regresando al problema original de la cadena armónica atada a baños térmicos, utilizamos las transformaciones (4.32) en las ecuaciones (4.1) para pasar a coordenadas normales obteniendo ³

$$\ddot{Q}_k = -\omega_k^2 Q_k - \lambda \sum_j \mathbb{M}_{kj} \dot{Q}_j + \frac{e_1^k}{m_1} \xi_1(t) + \frac{e_N^k}{m_N} \xi_N(t) \quad (4.33)$$

$$\mathbb{M}_{kj} = \frac{e_1^k e_1^j}{m_1} + \frac{e_N^k e_N^j}{m_N}. \quad (4.34)$$

³Se debe tener cuidado aquí, en principio se debe utilizar el cálculo estocástico de Itô en la ecuaciones estocásticas (4.6) cuando se realiza la transformación (4.32), pero debido a que esta transformación es una transformación lineal, el cálculo estocástico de Itô coincide con el cálculo diferencial ordinario.

A diferencia de cuando la cadena armónica no está en contacto con baños térmicos, las ecuaciones (4.1) no se pueden desacoplar con las transformaciones (4.32) debido a los términos disipativos entre la cadena armónica con los baños térmicos; además modos normales cuyas amplitudes en las fronteras sean más grandes se acoplarán más fuertemente con los baños térmicos.

Trabajando en la descripción hamiltoniana del problema tenemos

$$d\mathbf{y} = \mathbb{S}\mathbf{y}dt + \mathbb{R}d\mathbf{W}(t), \quad (4.35)$$

con

$$\mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} Q_1(t) \\ Q_2(t) \\ \vdots \\ Q_N(t) \\ P_1(t) \\ \vdots \\ P_N(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbb{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{2k_B T_1^{(B)}}{m_1}} e_1^1 & \sqrt{\frac{2k_B T_N^{(B)}}{m_N}} e_1^N \\ \vdots & \vdots \\ \sqrt{\frac{2k_B T_1^{(B)}}{m_1}} e_1^N & \sqrt{\frac{2k_B T_N^{(B)}}{m_N}} e_N^N \end{pmatrix},$$

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I} \\ -\mathbb{O} & -\lambda\mathbb{M} \end{pmatrix}.$$

El sistema de ecuaciones estocásticas (4.35) tiene la misma estructura que las ecs. (4.6), pero con matrices constantes diferentes, en particular conocemos la solución formal para la matriz de correlación $\langle y_i(t)y_j(t) \rangle$ (ver Ec. (4.7)). Estableciendo que las partículas al instante cero se encuentran en sus posiciones de equilibrio en reposo tenemos que $\mathbf{x}_0 = \mathbf{0}$ y

$$\langle y_i(t)y_j(t) \rangle = \int_0^t \left[e^{\mathbb{S}(t-\tau)} \mathbb{R} \mathbb{R}^T e^{\mathbb{S}^T(t-\tau)} \right]_{ij} d\tau. \quad (4.36)$$

Ahora bien la matriz $\mathbb{U}(t) = e^{\mathbb{S}t}$ se puede ver como el operador de evolución del sistema

$$\dot{\mathbf{y}}(t) = \mathbb{S}\mathbf{y}(t), \quad (4.37)$$

es decir $\mathbb{U}(t)$ es la matriz fundamental de las ecuaciones (4.35) y las ecs. (4.37) describen la evolución de la cadena armónica sin la presencia de los ruidos

blancos $\xi_1(t)$, $\xi_N(t)$. Podemos encontrar una solución perturbativa al sistema de ecuaciones (4.37) con condiciones iniciales $y(t = 0) = \mathbf{y}_0$, si imponemos la condición de débil acoplamiento entre los baños y la cadena dada por

$$\frac{\mathbb{M}_{ij}\lambda}{|\omega_i - \omega_j|} \ll 1 \quad \text{con } i \neq j. \quad (4.38)$$

Esta condición nos asegura la ausencia de efectos de resonancia.

Descomponemos la matriz \mathbb{S} de la siguiente forma

$$\mathbb{S} = \mathbb{S}_0 + \lambda\mathbb{S}_1 \quad (4.39)$$

donde elegimos

$$\mathbb{S}_0 = \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{I} \\ \mathbb{O} & -\lambda\mathbb{G} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{S}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\mathbb{J} \end{pmatrix},$$

con $\mathbb{G}_{ij} = \mathbb{M}_{ij}\delta_{ij}$ y $\mathbb{J}_{ij} = \mathbb{M}_{ij}(1 - \delta_{ij})$ con $i, j = N + 1, N + 2, \dots, 2N$.

La descomposición (4.39)⁴, significa que escogemos un conjunto de N osciladores armónicos amortiguados como nuestro sistema imperturbado y dejamos el acoplamiento entre ellos como el término perturbativo. Realizando el cambio de variable

$$\mathbf{y}(t) = e^{\mathbb{S}_0 t} \eta(t),$$

tenemos en el esquema de interacción que

$$\begin{aligned} \dot{\eta}(t) &= \mathbb{S}^{(I)}(t)\eta(t) \\ \mathbb{S}^{(I)}(t) &= \lambda e^{-\mathbb{S}_0 t} \mathbb{S}_1 e^{\mathbb{S}_0 t}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

La solución formal al sistema (4.40) es una exponencial ordenada, denotada como Texp , dada por

$$\begin{aligned} \eta(t) &= \text{Texp} \left[\int_0^t \mathbb{S}^{(I)}(\tau) d\tau \right] \mathbf{y}_0 \\ &= \left[\mathbb{I} + \int_0^t \mathbb{S}^{(I)}(t_1) dt_1 + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \mathbb{S}^{(I)}(t_1) \mathbb{S}^{(I)}(t_2) + \dots \right] \mathbf{y}_0 \end{aligned}$$

⁴Se escoge de esta manera para evitar efectos de resonancia.

Utilizando la definición de operador de evolución ($\mathbf{y}(t) = \mathbb{U}(t)\mathbf{y}_0$) obtenemos una solución en serie para dicho operador

$$\begin{aligned}\mathbb{U}(t) &= e^{\mathbb{S}_0 t} \text{Texp} \left[\lambda \int_0^t e^{-\mathbb{S}_0 \tau} \mathbb{S}_1 e^{\mathbb{S}_0 \tau} d\tau \right] \\ &= e^{\mathbb{S}_0 t} \left[\mathbb{I} - \lambda \int_0^t e^{-\mathbb{S}_0 \tau} \mathbb{S}_1 e^{\mathbb{S}_0 \tau} d\tau + O(\lambda^2) \right] \\ &= \mathbb{U}_0(t) + \lambda \mathbb{U}_1(t) + O(\lambda^2).\end{aligned}\tag{4.41}$$

Ahora es claro por que se ha hecho la elección de las matrices \mathbb{S}_0 y \mathbb{S}_1 de la forma en que se hizo, ya que queremos que la solución (4.41) truncada hasta primer orden no diverja cuando $t \rightarrow \infty$.

El operador de evolución a orden cero $\mathbb{U}_0(t)$ puede ser obtenido resolviendo las ecuaciones desacopladas

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k + \lambda \mathbb{M}_{kk} \dot{Q}_k = 0 \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, N.\tag{4.42}$$

Debido a que estamos considerando acoplamiento débil con los baños térmicos acorde con la condición (4.38), es natural suponer que los modos normales evolucionen de una forma subamortiguada, siempre y cuando la frecuencia normal correspondiente sea distinta de cero, por lo tanto para condiciones de frontera fijas⁵ tenemos que el operador de evolución a orden cero viene dado por

$$\mathbb{U}_0^f(t) = e^{\frac{-\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\mathbb{O}t) & \mathbb{O}^{-1} \sin(\mathbb{O}t) \\ -\mathbb{O} \sin(\mathbb{O}t) & \cos(\mathbb{O}t) \end{pmatrix},\tag{4.43}$$

donde el superíndice f indica condiciones de frontera fijas. Sustituyendo el operador de evolución a orden cero en la Ec. (4.41), obtenemos el operador de evolución a primer orden en λ

$$\mathbb{U}_1^f(t) = \begin{pmatrix} \mathbb{A}^{(1)} & \mathbb{B}^{(1)} \\ \mathbb{C}^{(1)} & \mathbb{D}^{(1)} \end{pmatrix}\tag{4.44}$$

con

$$\begin{aligned}\mathbb{A}_{ij}^{(1)} &= \frac{\mathbb{M}_{ij}}{2\omega_i} \sin(\omega_i t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \delta_{ij} - \frac{\mathbb{M}_{ij} \omega_j}{\omega_i^2 - \omega_j^2} \\ &\times \left[\frac{\omega_j}{\omega_i} e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} \sin(\omega_i t) - \sin(\omega_j t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{jj} t}{2}} \right] (1 - \delta_{ij})\end{aligned}$$

⁵Existe una diferencia fundamental entre condiciones de frontera fijas y libres, esta diferencia radica en que la cadena armónica con condiciones de frontera libres tiene un modo normal traslatorio.

$$\begin{aligned}
\mathbb{B}_{ij}^{(1)} &= \left[\cos(\omega_i t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} - \cos(\omega_j t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{jj} t}{2}} \right] \\
&\times \frac{\mathbb{M}_{ij}}{\omega_i^2 - \omega_j^2} (1 - \delta_{ij}) \\
\mathbb{C}_{ij}^{(1)} &= \left[\cos(\omega_i t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} - \cos(\omega_j t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{jj} t}{2}} \right] \\
&\times \frac{\mathbb{M}_{ij} \omega_j^2}{\omega_i^2 - \omega_j^2} (1 - \delta_{ij}) \\
\mathbb{D}_{ij}^{(1)} &= -\frac{\mathbb{M}_{ij}}{2\omega_i} \text{sen}(\omega_i t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} \delta_{ij} - \frac{\mathbb{M}_{ij} \omega_j}{\omega_i^2 - \omega_j^2} \\
&\times \left[\frac{\omega_i}{\omega_j} e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} \text{sen}(\omega_i t) - \text{sen}(\omega_j t) e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{jj} t}{2}} \right] (1 - \delta_{ij}).
\end{aligned}$$

Obtenemos expresiones hasta primer orden en la matriz de correlación $\langle y_i(t) y_j(t) \rangle$, sustituyendo el operador de evolución $\mathbb{U}(t) = \mathbb{U}_0(t) + \lambda \mathbb{U}_1(t) + O(\lambda^2)$ en la Ec. (4.36) y despreciando términos superiores a λ tenemos que

$$\begin{aligned}
\langle Q_i(t) Q_j(t) \rangle^f &= \delta_{ij} \mathbb{N}_{ii} \left[\frac{1 - e^{-\mathbb{X}_{ij} t}}{2\lambda \omega_i^2 \mathbb{M}_{ij}} - \frac{1}{4\omega_i^3} e^{-\mathbb{X}_{ij} t} \text{sen}(2\omega_i t) \right] \\
&+ \frac{\mathbb{N}_{ij}}{2\omega_i \omega_j} e^{-\mathbb{X}_{ij} t} \left[\frac{\text{sen}(\omega_j - \omega_i) t}{\omega_j - \omega_i} - \frac{\text{sen}(\omega_j + \omega_i) t}{\omega_j + \omega_i} \right] (1 - \delta_{ij})
\end{aligned} \tag{4.45}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_i(t) P_j(t) \rangle^f &= \frac{\mathbb{N}_{ii}}{4\omega_i^2} e^{-\mathbb{X}_{ij} t} (1 - \cos(2\omega_i t)) \delta_{ij} \\
&- \frac{1}{2} \left[\frac{\mathbb{N}_{ii} \mathbb{M}_{ji}}{\omega_j^2 - \omega_i^2} \frac{e^{-\mathbb{X}_{ii} t}}{\mathbb{M}_{ii}} - \frac{\mathbb{N}_{jj} \mathbb{M}_{ij}}{\omega_i^2 - \omega_j^2} \frac{e^{-\mathbb{X}_{jj} t}}{\mathbb{M}_{jj}} \right] (1 - \delta_{ij}) \\
&- \frac{\mathbb{N}_{ij}}{2\omega_i} \left(\frac{\cos(\omega_i - \omega_j) t}{\omega_i - \omega_j} + \frac{\cos(\omega_i + \omega_j) t}{\omega_i + \omega_j} \right) e^{-\mathbb{X}_{ij} t} (1 - \delta_{ij}) \\
&+ \frac{1}{\omega_i^2 - \omega_j^2} \left(\mathbb{N}_{ij} - \frac{\mathbb{N}_{ii} \mathbb{M}_{ji}}{2\mathbb{M}_{ii}} - \frac{\mathbb{N}_{jj} \mathbb{M}_{ij}}{2\mathbb{M}_{jj}} \right) (1 - \delta_{ij})
\end{aligned} \tag{4.46}$$

$$\begin{aligned}
\langle P_i(t) P_j(t) \rangle^f &= \frac{\mathbb{N}_{ii}}{2} \left(\frac{1 - e^{-\mathbb{X}_{ij} t}}{\lambda \mathbb{M}_{ii}} + \frac{\text{sen}(2\omega_i t) e^{-\mathbb{X}_{ij} t}}{2\omega_i} \right) \delta_{ij} \\
&+ \frac{\mathbb{N}_{ij}}{2} \left(\frac{\text{sen}(\omega_j - \omega_i) t}{\omega_j - \omega_i} + \frac{\text{sen}(\omega_j + \omega_i) t}{\omega_j + \omega_i} \right) e^{-\mathbb{X}_{ij} t} (1 - \delta_{ij}).
\end{aligned} \tag{4.47}$$

La matriz faltante $\langle P_i(t)Q_j(t) \rangle^f$ es simplemente la transpuesta de la matriz $\langle Q_i(t)P_j(t) \rangle^f$, además

$$\begin{aligned} \mathbb{N}_{ij} &= 2\lambda k_B \left[T_1^{(B)} \frac{e_1^i e_1^j}{m_1} + T_N^{(B)} \frac{e_N^i e_N^j}{m_N} \right] \\ \mathbb{X}_{ij} &= \lambda \frac{\mathbb{M}_{ii} + \mathbb{M}_{jj}}{2} \end{aligned}$$

Sustituyendo la Ec. (4.32) en la definición de temperatura (4.10) obtenemos, hasta primer orden en λ , una expresión para la evolución temporal del perfil de temperatura con condiciones de frontera fijas:

$$\begin{aligned} T_n^f(t) &= \frac{1}{k_B} \left\langle \left(\sum_{k=1}^N P_k e_n^k \right)^2 \right\rangle \approx \sum_k \frac{(e_n^k)^2}{\mathbb{M}_{kk}} \left[\frac{T_1^{(B)} (e_1^k)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} (e_N^k)^2}{m_N} \right] \\ &\times \left[1 - e^{-\lambda \mathbb{M}_{kk} t} + \lambda \frac{\mathbb{M}_{kk} \text{sen}(2\omega_k t)}{2\omega_k} e^{-\mathbb{M}_{kk} t} \right] + \lambda \sum_{k \neq j} e^{-\mathbb{X}_{kj} t} e_n^k e_n^j \\ &\times \left[\frac{T_1^{(B)} e_1^k e_1^j}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} e_N^k e_N^j}{m_N} \right] \left[\frac{\text{sen}(\omega_j - \omega_k)t}{\omega_k - \omega_j} + \frac{\text{sen}(\omega_j + \omega_k)t}{\omega_k + \omega_j} \right]. \end{aligned} \quad (4.48)$$

El caso de condiciones de frontera libres se trata de la misma forma. En este caso, sin embargo, hay que tomar en cuenta que existe un modo sobreamortiguado correspondiente al modo traslatorio imperturbado. Por lo tanto, siguiendo el mismo método que se usó para las condiciones de frontera fijas, tenemos que el operador de evolución a orden cero es:

$$\mathbb{U}_0^L(t) = \begin{pmatrix} \mathbb{A}_L & \mathbb{B}_L \\ \mathbb{C}_L & \mathbb{D}_L \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

con $\mathbb{A}_L, \mathbb{B}_L, \mathbb{C}_L, \mathbb{D}_L$ matrices de $N \times N$, que están dadas por las siguientes relaciones.

$$\begin{aligned} (\mathbb{A}_L)_{ij} &= e^{\frac{-\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \cos(\omega_i t) \delta_{ij} (1 - \delta_{i1}) + \delta_{ij} \delta_{i1} \\ (\mathbb{B}_L)_{ij} &= \frac{\sin(\omega_i t)}{\omega_i} e^{\frac{-\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \delta_{ij} (1 - \delta_{i1}) + \frac{1 - e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t}}{\lambda \mathbb{M}_{11}} \delta_{ij} \delta_{i1} \\ (\mathbb{C}_L)_{ij} &= -\omega_i \sin(\omega_i t) e^{\frac{-\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \delta_{ij} (1 - \delta_{i1}) \\ (\mathbb{D}_L)_{ij} &= e^{\frac{-\lambda \mathbb{M}_{ij} t}{2}} \cos(\omega_i t) \delta_{ij} (1 - \delta_{i1}) + \delta_{ij} (\delta_{i1}) e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} \end{aligned}$$

A diferencia del operador de evolución a orden cero para las condiciones de frontera fijas, el operador de evolución para condiciones de frontera libres no se va a cero cuando $t \rightarrow \infty$, ya que puede haber una traslación del centro de masa de la cadena.

El operador de evolución a orden uno para condiciones de fronteras libres está dado por

$$\mathbb{U}_1^L(t) = \begin{pmatrix} \mathbb{A}_L^{(1)} & \mathbb{B}_L^{(1)} \\ \mathbb{C}_L^{(1)} & \mathbb{D}_L^{(1)} \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

con $\mathbb{A}_L^{(1)}, \mathbb{B}_L^{(1)}, \mathbb{C}_L^{(1)}, \mathbb{D}_L^{(1)}$ matrices de $N \times N$, que están dadas por las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \left(\mathbb{A}_L^{(1)}\right)_{ij} &= \mathbb{A}_{ij}^{(1)}(1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) \\ &+ \left(-\frac{\mathbb{M}_{1j}}{\omega_j} e^{-\lambda \mathbb{M}_{1j} t} \text{sen}(\omega_j t) + \frac{\mathbb{M}_{1j}}{\lambda \mathbb{M}_{11}} (1 - e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t})\right) \delta_{i1}(1 - \delta_{ij}) \\ \left(\mathbb{B}_L^{(1)}\right)_{ij} &= \mathbb{B}_{ij}^{(1)}(1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) + \mathbb{M}_{1j} \frac{e^{-\lambda \mathbb{M}_{1j} t} - 1}{\omega_j^2} \delta_{i1}(1 - \delta_{j1}) \\ &+ \frac{\mathbb{M}_{11}}{\omega_i^2} \left(e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} - e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} \cos(\omega_i t)\right) \delta_{j1}(1 - \delta_{i1}) \\ \left(\mathbb{C}_L^{(1)}\right)_{ij} &= \mathbb{C}_{ij}^{(1)}(1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) \\ &+ \mathbb{M}_{1j} \left(e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} - e^{-\lambda \mathbb{M}_{1j} t} \cos(\omega_j t)\right) \delta_{i1}(1 - \delta_{ij}) \\ \left(\mathbb{D}_L^{(1)}\right)_{ij} &= \mathbb{D}_{ij}^{(1)}(1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) - \mathbb{M}_{1j} \frac{e^{-\lambda \mathbb{M}_{1j} t} \text{sen}(\omega_j t)}{\omega_j} \delta_{i1}(1 - \delta_{j1}) \\ &+ \left(\frac{\mathbb{M}_{11} e^{-\frac{\lambda \mathbb{M}_{ii} t}{2}} \text{sen}(\omega_i t)}{\omega_i} - \frac{\lambda \mathbb{M}_{11}^2 e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t}}{\omega_i^2}\right) \delta_{j1}(1 - \delta_{i1}). \end{aligned}$$

En la matriz $\mathbb{D}_L^{(1)}$, mantenemos un término que pertenece al operador de evolución a segundo orden ya que cuando se obtiene la matriz de correlación $\langle y_i y_j \rangle$ definida por la ecuación (4.36), al final del proceso de integración, este término se transforma en un término de orden λ . La matriz de correlación para condiciones de frontera libres viene dada por las siguientes expresiones

$$\langle Q_i(t) Q_j(t) \rangle^L = \langle Q_i(t) Q_j(t) \rangle^f (1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) + \mathbb{Z}_{ij} + \mathbb{Z}_{ji}, \quad (4.51)$$

con

$$\begin{aligned}
Z_{ij} = & \left[\frac{N_{11}}{\omega_j^2} \left(-\frac{e^{-\lambda M_{11}t} - 1}{\lambda M_{11}} + \frac{e^{-2\lambda M_{11}t} - 1}{2\lambda M_{11}} + \frac{-e^{-\frac{\lambda M_{jj}t}{2}} + e^{-\lambda(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11})t}}{\omega_j} \right) \right. \\
& + \sum_{k \neq j} \frac{M_{jk} N_{ik}}{(\omega_j^2 - \omega_k^2) M_{11}} \left(\frac{e^{-\frac{\lambda M_{jj}t}{2}} \text{sen}(\omega_j t)}{\omega_j} - \frac{e^{-\frac{\lambda M_{kk}t}{2}} \text{sen}(\omega_k t)}{\omega_k} \right. \\
& \left. \left. - \frac{e^{-\lambda(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11})t} \text{sen}(\omega_j t)}{\omega_j} + \frac{e^{-\lambda(\frac{M_{kk}}{2} + M_{11})t} \text{sen}(\omega_k t)}{\omega_k} \right) (1 - \delta_{k1}) \right. \\
& + \frac{N_{ij}}{\omega_j^3 \lambda M_{11}} \left(e^{-\frac{\lambda M_{jj}t}{2}} \left(\frac{-\lambda M_{jj}}{2} \text{sen}(\omega_j t) - \omega_j \cos(\omega_j t) \right) + 2\omega_j \right. \\
& \left. \left. - e^{-\lambda(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11})t} \left(-\lambda \left(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11} \right) \text{sen}(\omega_j t) - \omega_j \cos(\omega_j t) \right) \right) \right] \\
& \times (1 - \delta_{j1}) \delta_{i1} + \left[\sum_{k \neq 1} \frac{M_{1k} N_{ik}}{\omega_k^2 M_{11}} \left(\frac{e^{-\lambda M_{1k}t} \text{sen} \omega_k t}{\omega_k} - \frac{e^{-\lambda(M_{1k} + M_{11})t} \text{sen}(\omega_k t)}{\omega_k} \right) \right. \\
& - \frac{1}{\lambda M_{11}} (e^{-\lambda M_{11}t} - 1) - t \left. + \frac{N_{11}}{2\lambda^2 M_{11}^2} \left(t + \frac{2(e^{-\lambda M_{11}t} - 1)}{\lambda M_{11}} \right) \right. \\
& \left. - \frac{e^{-2\lambda M_{11}t} - 1}{2\lambda M_{11}} \right] \delta_{i1} \delta_{j1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle Q_i(t) P_j(t) \rangle^L &= \langle Q_i(t) P_j(t) \rangle^f (1 - \delta_{i1})(1 - \delta_{j1}) + \delta_{j1}(1 - \delta_{i1}) \quad (4.52) \\
&\times \left[-\frac{N_{ii} M_{1i}}{2\omega_i^2} \left(\frac{-e^{-\lambda(\frac{M_{ii}}{2} + M_{11})t} + 1}{\frac{M_{ii}}{2} + M_{11}} \right) \right. \\
&+ \frac{N_{ij}}{\omega_i^2} \left(-e^{-\lambda(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11})t} \cos(\omega_i t) + 1 \right) - \frac{N_{11} (e^{-2\lambda M_{11}t} - 1)}{2\omega_i^2} \left. \right] \\
&+ \left[\frac{N_{ij}}{\omega_j^2 \lambda M_{11}} \left(e^{-\lambda \frac{M_{jj}t}{2}} \left(-\lambda \frac{M_{jj}}{2} \cos(\omega_j t) + \omega_j \text{sen}(\omega_j t) \right) \right. \right. \\
&\left. \left. - e^{-\lambda(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11})t} \left(-\lambda \left(\frac{M_{jj}}{2} + M_{11} \right) \cos(\omega_j t) + \omega_j \text{sen}(\omega_j t) \right) \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \lambda \mathbb{M}_{11}) + \left(-\frac{\mathbb{N}_{ij} \mathbb{M}_{jj}}{2\omega_j^2 \mathbb{M}_{11}} - \sum_{k \neq j} \frac{\mathbb{N}_{ik} \mathbb{M}_{jk} (1 - \delta_{k1})}{(\omega_j^2 - \omega_k^2) \mathbb{M}_{11}} + \frac{\mathbb{N}_{11}}{\omega_j^2} \right) \\
& \times \left(-e^{-\lambda \frac{\mathbb{M}_{jj}}{2} t} + e^{-\lambda \left(\frac{\mathbb{M}_{jj}}{2} + \mathbb{M}_{11} \right) t} \right) \cos(\omega_j t) \\
& + \sum_{k \neq j} \frac{\mathbb{N}_{ik} \mathbb{M}_{jk} (1 - \delta_{k1})}{(\omega_j^2 - \omega_k^2) \mathbb{M}_{11}} \left(-e^{-\lambda \frac{\mathbb{M}_{kk}}{2} t} + e^{-\lambda \left(\frac{\mathbb{M}_{kk}}{2} + \mathbb{M}_{11} \right) t} \right) \cos(\omega_k t) \\
& + \frac{\mathbb{N}_{jj} \mathbb{M}_{1j}}{2\omega_j^2} \left(\frac{-e^{-\lambda \left(\frac{\mathbb{M}_{jj}}{2} + \mathbb{M}_{j1} \right) t} + 1}{\frac{\mathbb{M}_{jj}}{2} + \mathbb{M}_{1j}} \right) + \left(e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} - \frac{e^{-2\lambda \mathbb{M}_{11} t}}{2} \right. \\
& - \left. \frac{1}{2} \right) \frac{\mathbb{N}_{11}}{\omega_j^2} \delta_{i1} (1 - \delta_{j1}) + \left[\left(-e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} + \frac{e^{-2\lambda \mathbb{M}_{11} t}}{2} + \frac{1}{2} \right) \frac{\mathbb{N}_{11}}{\lambda^2 \mathbb{M}_{11}^2} \right. \\
& - \left. \sum_{k \neq 1} \frac{\mathbb{N}_{1k} \mathbb{M}_{1k}}{\mathbb{M}_{11} \omega_k^2} \left((-e^{-\lambda \mathbb{M}_{1k} t} + e^{-\lambda (\mathbb{M}_{1k} + \mathbb{M}_{11}) t}) \cos(\omega_k t) + e^{-\lambda \mathbb{M}_{11} t} \right. \right. \\
& \left. \left. - 1 \right) \right] \delta_{i1} \delta_{j1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle P_i(t) P_j(t) \rangle^L & = \langle P_i(t) P_j(t) \rangle (1 - \delta_{i1}) (1 - \delta_{j1}) \quad (4.53) \\
& + \frac{\mathbb{N}_{i1} e^{-\lambda \left(\frac{\mathbb{M}_{ii}}{2} + \mathbb{M}_{11} \right) t} \text{sen}(\omega_i t)}{\omega_i} \delta_{j1} (1 - \delta_{i1}) \\
& + \frac{\mathbb{N}_{j1} e^{-\lambda \left(\frac{\mathbb{M}_{jj}}{2} + \mathbb{M}_{11} \right) t} \text{sen}(\omega_j t)}{\omega_j} \delta_{i1} (1 - \delta_{j1}) \\
& + \frac{\delta_{i1} \delta_{j1} \mathbb{N}_{11} (1 - e^{-2\lambda \mathbb{M}_{11} t})}{2\lambda \mathbb{M}_{11}}.
\end{aligned}$$

Las correlaciones posición-posición para las condiciones de frontera libres tienen un término que es proporcional al tiempo, esto es de esperarse ya que con este tipo de condiciones de frontera el centro de masa de la cadena se comporta como una partícula browniana.

La evolución temporal del perfil de temperatura para condiciones de frontera libres viene dado por

$$\begin{aligned}
T_n^L(t) & \approx \sum_k \frac{(e_n^k)^2}{\mathbb{M}_{kk}} \left[\frac{T_1^{(B)} (e_1^k)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} (e_N^k)^2}{m_N} \right] [1 - e^{-\lambda \mathbb{M}_{kk} t}] \quad (4.54) \\
& \times (1 - \delta_{k1}) - e^{-2\lambda \mathbb{M}_{11} t} \delta_{k1} + \lambda \left[\sum_{k \neq j} e^{-\mathbb{X}_{kj} t} \left[\frac{T_1^{(B)} e_1^k e_1^j}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} e_N^k e_N^j}{m_N} \right] \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{\text{sen}(\omega_j - \omega_k)t}{\omega_k - \omega_j} + \frac{\text{sen}(\omega_j + \omega_k)t}{\omega_k + \omega_j} \right] e_n^k e_n^j (1 - \delta_{j1})(1 - \delta_{k1}) \\
& + \sum_k (e_n^k)^2 \frac{\text{sen}(2\omega_k t)}{2\omega_k} e^{-\mathbb{M}_{kk}t} (1 - \delta_{k1}) \Big] \\
& + 4\lambda \sum_{k \neq 1} e_n^k e_n^1 \left[\frac{T_1^{(B)} e_1^k e_1^1}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} e_N^k e_N^1}{m_N} \right] \frac{e^{-\lambda(\frac{\mathbb{M}_{kk}}{2} + \mathbb{M}_{11})t} \text{sen}(\omega_k t)}{\omega_k}.
\end{aligned}$$

En el régimen estacionario tenemos para ambas condiciones de frontera

$$T_n = \sum_k \frac{(e_n^k)^2}{\mathbb{M}_{kk}} \left[\frac{T_1^{(B)} (e_1^k)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} (e_N^k)^2}{m_N} \right], \quad (4.55)$$

que es la ecuación que derivó Matsuda e Ishii para el perfil de temperatura en el régimen estacionario [12]. Sustituyendo la Ec. (4.55) en la Ec. (4.16) obtenemos una expresión para el flujo de calor J en el régimen estacionario [12]

$$J(\lambda, N) = \lambda(T_1^{(B)} - T_N^{(B)}) \sum_{k=1}^N \frac{(e_1^k)^2 (e_N^k)^2}{m_N (e_1^k)^2 + m_1 (e_N^k)^2} \equiv \sum_{k=1}^N J_k, \quad (4.56)$$

donde J_k se puede interpretar como la contribución del modo k -ésimo al flujo de calor J .

Podemos obtener la evolución temporal del flujo de calor J_k^+ , que pasa del baño térmico caliente a la cadena en el k -ésimo modo normal, y del flujo de calor J_k^- , que pasa de la cadena armónica en el k -ésimo modo normal al baño térmico frío, utilizando cálculo estocástico. El diferencial de $H^{(k)} = \frac{1}{2}(P_k^2 + \omega^2 Q_k^2)$, donde H^k representa la energía mecánica de la cadena armónica en el k -ésimo modo normal que está dado por

$$\begin{aligned}
dH_k(Q_k, P_k) &= \left[-\lambda \sum_{j=1}^N \mathbb{M}_{kj} P_k P_j + \frac{\mathbb{N}_{kk}}{2} \right] dt \\
&+ \sqrt{\frac{2\lambda k_B T_1^{(B)}}{m_1}} e_1^k P_k dw_1 + \sqrt{\frac{2\lambda k_B T_N^{(B)}}{m_N}} e_N^k P_k dw_2.
\end{aligned} \quad (4.57)$$

Promediando la ecuación anterior, despreciando términos $\langle P_k P_j \rangle$ para $k \neq j$ por ser términos proporcionales a λ (ver Ec. (4.47)) y comparando el resultado con la ecuación de balance de energía para el modo normal k -ésimo dada

por

$$\frac{dH_k}{dt} = J_k^+ - J_k^-, \quad (4.58)$$

tenemos que

$$\begin{aligned} J_k^+ &= \frac{\lambda}{m_1} \left(T_1^{(B)} - \langle P_k^2 \rangle \right) (e_1^k)^2 \\ J_k^- &= -\frac{\lambda}{m_N} \left(T_N^{(B)} - \langle P_k^2 \rangle \right) (e_N^k)^2. \end{aligned}$$

Sustituyendo el valor de $\langle P_k^2 \rangle$ dado por la Ec. (4.47) en las ecuaciones anteriores obtenemos expresiones para los flujos de calor $J_k^+(t), J_k^-(t)$:

$$\begin{aligned} J_k^+ &= \lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)}) \frac{(e_1^k)^2 (e_N^k)^2}{m_N (e_1^k)^2 + m_1 (e_N^k)^2} \\ &- \lambda k_B \frac{(e_1^k)^2}{m_1} \frac{T_1^{(B)} (e_1^k)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} (e_N^k)^2}{m_N} e^{-\lambda \mathbb{M}_{kk} t} \\ J_k^- &= \lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)}) \frac{(e_1^k)^2 (e_N^k)^2}{m_N (e_1^k)^2 + m_1 (e_N^k)^2} \\ &+ \lambda k_B \frac{(e_N^k)^2}{m_N} \frac{T_N^{(B)} (e_1^k)^2}{m_1} + \frac{T_N^{(B)} (e_N^k)^2}{m_N} e^{-\lambda \mathbb{M}_{kk} t}, \end{aligned}$$

en particular si trabajamos en el régimen estacionario obtenemos que $J_k^- = J_k^+ = J_k$ con J_k que coincide con la expresión definida por la Ec. (4.56).

Las expresiones obtenidas de forma perturbativa en esta sección para el perfil de temperatura y flujo de calor (ecuaciones (4.55) y (4.56)) dependen de los vectores de desplazamiento \mathbf{e}_i . Sin embargo estos vectores no se pueden determinar analíticamente excepto en el caso de cadena armónica homogénea. En general para determinar estos vectores se requiere diagonalizar la matriz \mathbb{C} dada por la ecuación (4.29).

Cabe destacar que en general cuando no se trabaja en el régimen perturbativo, las correlaciones entre modos normales juegan un papel fundamental como lo demuestra la ecuación (4.20) para el flujo de calor local $\langle j_n \rangle$ en el

régimen estacionario. Si se reescribe esta ecuación en términos de coordenadas normales

$$\langle j_n \rangle = - \sum_{i,j=1}^N \frac{e_{n+1}^i e_n^j}{\sqrt{m_n m_{n+1}}} \langle Q_i P_j \rangle. \quad (4.59)$$

Tomando en cuenta que en el régimen estacionario $\langle Q_i P_i \rangle = 0$, se vuelve claro que las correlaciones entre diferentes modos son los responsables de que haya flujo de calor a través de la cadena.

Capítulo 5

Cadena armónica con desorden correlacionado

5.1. Estructura de los modos normales para cadena armónica infinita

En el capítulo anterior obtuvimos expresiones perturbativas para el perfil de temperatura y flujo de calor que dependían en gran medida de la estructura de los modos normales de vibración; más específicamente, para el flujo de calor, de las amplitudes de cada modo en las fronteras. Debido a ello manipularemos la estructura de los modos normales introduciendo desorden correlacionado débil de tipo isotópico en la cadena armónica, es decir las masas m_n se considerarán variables aleatorias correlacionadas. En este capítulo se estudia la estructura de los modos normales de una cadena armónica imperturbada¹ con el desorden mencionado.

El desorden débil está definido por la condición

$$\sqrt{\overline{(\delta m_i)^2}} \ll m,$$

donde $\overline{(\dots)}$ indica promedio sobre las realizaciones del desorden y δm_n son las fluctuaciones de las masas definidas por

$$\delta m_n = m_n - m,$$

¹Por el momento, dejaremos de lado la interacción con los baños térmicos.

con $m = \overline{m_i}$. En el caso de desorden débil es suficiente especificar las propiedades estadísticas de la sucesión $\{\delta m_i\}$ dando los dos primeros momentos $\overline{\delta m_i} = 0$, $\overline{(\delta m_i)^2} = \sigma_m^2$ y la función de correlación binaria definida por:

$$\chi(k) = \frac{\overline{\delta m_n \delta m_{n+k}}}{\sigma_m^2}, \quad (5.1)$$

la cual sólo depende de la diferencia de los índices, debido a que se considera que el desorden es espacialmente invariante en promedio. También suponemos que la función de correlación es una función par decreciente con el índice k .

Debido a que sólo estamos interesados en estudiar la estructura de los modos normales, por ahora consideraremos a la cadena armónica sin interacción con los baños térmicos, además consideraremos que la cadena armónica es infinita ya que en este caso se puede obtener información analítica acerca de la estructura de los modos normales para luego extender nuestro estudio al caso de cadena armónica finita. Por lo tanto las ecuaciones que describen la dinámica del sistema son

$$m_n \frac{d^2 q_n}{dt^2} = k_0 (q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}). \quad (5.2)$$

Tenemos un sistema infinito de ecuaciones diferenciales lineales del segundo orden cuya solución particular es de la forma $q_n = v_n e^{i\omega t}$, donde v_n son las componentes de los vectores de desplazamiento definidos en el capítulo 1 y que satisfacen las ecuaciones algebraicas

$$m_n \omega^2 v_n = k_0 (v_{n-1} - 2v_n + v_{n+1}). \quad (5.3)$$

En el caso de cadena armónica homogénea tenemos que la solución viene dada por $q_n = e^{i(\omega t - \mu n a)}$ (como se vio en la sección 1.2), a es la separación entre las posiciones de equilibrio de las masas y la relación de dispersión está dada por la ecuación (1.3), en donde se tiene una frecuencia máxima $\omega_c = \frac{2\sqrt{k_0}}{\sqrt{m}}$ y los modos normales de vibración son ondas planas. En el caso de la cadena armónica con desorden débil, las frecuencias de los modos normales obedecen de forma aproximada la relación de dispersión de la cadena armónica homogénea.

Reescribiendo la ecuación (5.3) en términos de las fluctuaciones de las masas

$$k_0 (v_{n+1} + v_{n-1}) + \omega^2 \delta m_n v_n = (2k_0 - \omega^2 m) v_n, \quad (5.4)$$

vemos que ω^2 multiplica a la variable aleatoria δm_n , por lo que tenemos una intensidad del desorden efectivo $I = \omega^2 \sigma_m$.

La ecuación (5.4) tiene la misma estructura que la ecuación estacionaria de Schrödinger para el modelo de Anderson con desorden diagonal (ver apéndice A).

$$\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} + \epsilon_n \Psi_n = E \Psi_n,$$

donde Ψ_n representa la función de onda electrónica en la n -ésima posición de la red y ϵ_n las energías de sitio. Se sabe que en el modelo de Anderson unidimensional las funciones Ψ_n están exponencialmente localizadas (cuando ϵ_n son variables aleatorias independientes) para cualquier valor de la energía E (ver capítulo 1). En nuestro caso esto se traduce en la localización exponencial de los modos normales de vibración para cualquier valor de la frecuencia (excepto para frecuencia nula) y de la varianza de las fluctuaciones de las masas, si éstas son variables aleatorias independientes.

5.2. Método del mapa hamiltoniano y expresión teórica para la longitud de localización inversa

Consideremos un oscilador armónico que es pateado a tiempos regulares τ , la hamiltoniana de este sistema está definida por:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2} \Omega^2 x^2 [1 + \xi(t)]$$

$$\xi(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} \xi_n \delta(t - n\tau),$$

donde ξ_n son variables aleatorias que determinan la intensidad con la que se pateea el oscilador.

Las ecuaciones dinámicas toman la forma

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\Omega^2 x \xi_n [1 + \xi(t)]. \\ \dot{x} &= p. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Integrando las ecuaciones anteriores antes de la n -ésima patada y antes de la $n + 1$ -ésima patada ($[t_n^-, t_{n+1}^-]$) obtenemos

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= [\cos \Omega\tau - \Omega\xi_n \sin \Omega\tau]x_n + \frac{1}{\Omega} \sin \Omega\tau p_n, \\ p_{n+1} &= -\Omega[\sin \Omega\tau + \Omega\xi_n \cos \Omega\tau]x_n + \cos \Omega\tau p_n, \end{aligned}$$

donde x_n es la posición de la partícula y p_n es el momento canónico conjugado justo antes de la n -ésima patada.

Pasando a variables acción-ángulo (J_n, θ_n) definidas por $x_n = \sqrt{\frac{2J_n}{\Omega}} \sin \theta_n$, $p_n = \sqrt{2J_n\Omega} \cos \theta_n$, tenemos que

$$\begin{aligned} \sin \theta_{n+1} &= \sqrt{\frac{J_n}{J_{n+1}}} [\sin(\theta_n + \Omega\tau) - \Omega\xi_n \sin \theta_n \sin \Omega\tau] \\ \cos \theta_{n+1} &= \sqrt{\frac{J_n}{J_{n+1}}} [\cos(\theta_n + \Omega\tau) - \Omega\xi_n \sin \theta_n \cos \Omega\tau]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Definiendo $D_n^2 = \frac{J_{n+1}}{J_n}$, obtenemos

$$D_n^2 = 1 - \Omega\xi_n \sin 2\theta_n + \Omega^2 \xi_n^2 \sin^2 \theta_n.$$

Por otro lado definimos la tasa de crecimiento exponencial de las coordenadas x_n a través de

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \left| \frac{x_i}{x_{i-1}} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \left| \frac{\sqrt{J_i} \sin \theta_i}{\sqrt{J_{i-1}} \sin \theta_{i-1}} \right| = \overline{\ln D_i}, \quad (5.7)$$

en donde se ha usado el hecho de que $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \left| \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_{i-1}} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \left| \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_0} \right| = 0$. Lo anterior es válido si $\theta_i \neq 0, \pm\pi$ o si los valores $0, \pm\pi$ no son puntos fijos de período k del mapeo imperturbado² que rige la evolución de θ_n . En el primer caso, la probabilidad de que θ_i tome estos tres valores es cero; mientras que para el segundo caso, estos puntos no son puntos fijos de período k en el caso de desorden con correlación.

²Con imperturbado nos referimos al mapeo en el cual la intensidad de las patadas es una constante $\xi_n = \xi$, es decir no hay desorden.

Considerando desorden débil, es decir considerando que $\overline{\xi_n^2} \ll 1$, podemos encontrar una expresión para γ a segundo orden en ξ_n . Por lo tanto tenemos que

$$\gamma = \frac{\Omega^2}{8}\overline{\xi_n^2} - \frac{\Omega}{2}\overline{\xi_n \sin 2\theta_n} - \frac{\Omega^2}{4}\overline{\xi_n^2 \cos 2\theta_n} + \frac{\Omega^2}{8}\overline{\xi_n^2 \cos 4\theta_n}.$$

En principio conocemos la distribución de probabilidad de la variable ξ_n , pero no conocemos cual es la distribución de probabilidad de θ_n , ni tampoco la distribución de probabilidad de que ocurran ambas variables al mismo tiempo. Para encontrar las distribuciones de probabilidad restantes en forma aproximada, hay que hacer uso de que $\xi_n \ll 1$ y encontrar de forma aproximada el mapeo que rige la evolución de θ_n .

Dividiendo las dos ecuaciones que aparecen en (5.6) y manteniendo sólo términos a primer orden en ξ_n obtenemos

$$\tan \theta_{n+1} = \tan(\theta_n + \Omega\tau) + \frac{\Omega\xi_n \sin^2 \theta_n}{\cos^2(\theta_n + \Omega\tau)} + O(\xi_n). \quad (5.8)$$

Queremos obtener un mapeo para θ_n de la forma

$$\theta_{n+1} = \theta_n + \Omega\tau + \epsilon_n, \quad (5.9)$$

con $\epsilon_n \ll 1$. Aplicando la función tangente a ambos lados de la ecuación (5.9), desarrollando hasta primer orden en ϵ_n y comparando el resultado con la ecuación (5.8) se obtiene que $\epsilon_n = \Omega\xi_n \sin^2 \theta_n$.

Sea $q_k = \xi_n e^{i2\theta_{n-k}}$, entonces tenemos que

$$q_{k-1} = e^{i2\Omega\tau} \left[q_k + 2i\Omega\xi_n \overline{\xi_{n-k}} e^{i2\theta_{n-k}} \sin^2 \theta_{n-k} \right] + O(\xi_n^2), \quad (5.10)$$

aquí se ha usado el mapeo (5.9).

En el límite cuando n tiende a infinito (régimen asintótico), θ_n cubre de forma continua el círculo. En este régimen asintótico, podemos tratar a la variable discreta como una variable continua θ de dominio $[0, 2\pi]$. En el caso en el que no hay correlaciones estadísticas de las variables ξ_n , las variables aleatorias ξ_n y θ_n son independientes en el régimen asintótico³. En

³Esto se puede ver a partir del mapeo (5.9), si iteramos este mapeo n veces de tal forma que $\theta_n = \theta_0 + n\Omega\tau + \sum_{i=1}^n \xi_i$, pero $\sum_{i=1}^n \xi_i \rightarrow 0$ ya que las variables ξ_i son completamente aleatorias con promedio nulo.

este caso sin correlaciones del desorden se puede demostrar que la función de probabilidad para la variable⁴ θ_n es $\rho(\theta) \approx \frac{1}{2\pi}$, con excepción de los casos $\Omega\tau = 0, \pm\pi, \pm\frac{\pi}{2}$.

En el caso de desorden débil con correlaciones, las variables θ_n, ξ_n deben de estar débilmente correlacionadas, por lo que podemos tratar a la distribución de probabilidad de las variables θ_n, ξ_n como $P(\theta_n, \xi_n) \approx P_1(\xi_n)\rho(\theta_n)$. Bajo esta conclusión tenemos:

$$\begin{aligned} q_{k-1} &= e^{i2\Omega\tau} \left[q_k - \frac{i\Omega}{2} \overline{\xi_n \xi_{n-k}} \right] + O(\xi_n^2), \\ \overline{\xi_n^2 \cos 2\theta_n} &= O(\xi_n^3), \\ \overline{\xi_n^2 \cos 4\theta_n} &= O(\xi_n^3). \end{aligned} \quad (5.11)$$

De la ecuación (5.11) se tiene que $q_0 + \sum_{l=1}^{\infty} q_l e^{i2\Omega\tau l} = \sum_{k=1}^{\infty} q_k e^{i2\Omega\tau k} - \frac{i\Omega}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \overline{\xi_n \xi_{n-k}} e^{i2\Omega\tau k}$, lo cual nos lleva a que $q_0 = \frac{i\Omega}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \overline{\xi_n \xi_{n-k}} e^{i2\Omega\tau k}$. Por otro lado tenemos que $\overline{\xi_n \sin 2\theta_n} = \text{Im}(q_0)$ y solamente tomando en cuenta términos hasta segundo orden en ξ_n^2 llegamos al resultado deseado para γ dado por

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\Omega^2 \overline{\xi_n^2}}{8} W(\Omega) \\ W(\Omega) &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{\overline{\xi_n \xi_{n+k}}}{\xi_n^2} e^{2\Omega\tau k}. \end{aligned}$$

Esta ecuación fue derivada por primera vez en la referencia [16].

Eliminando los momentos canónicos de las ecuaciones (5.6) obtenemos

$$x_{n+1} + x_{n-1} = [2 \cos \Omega\tau - \Omega \xi_n \sin \Omega\tau] x_n. \quad (5.12)$$

La ecuación (5.12) tiene la misma estructura que nuestro modelo definido por la ecuación (5.4), por lo que podemos comparar ambos modelos y obtener las siguientes relaciones:

$$\omega^2 = \frac{4k_0}{m} \text{sen}^2 \left(\frac{\Omega\tau}{2} \right), \quad (5.13)$$

$$\omega^2 \delta m_n = k_0 \xi_n \Omega \text{sen } \Omega\tau, \quad (5.14)$$

$$\Omega\tau = \mu a. \quad (5.15)$$

⁴Para ver esto, se requiere reescribir la ecuación (5.9) como una ecuación estocástica de variable continua para θ_n y después se tiene que resolver la ecuación de Fokker-Planck correspondiente.

La Ec. (5.15) se obtiene comparando la relación de dispersión (1.3), que para desorden débil es una relación aproximada, y la Ec. (5.13), por lo tanto existe una relación entre soluciones inestables del oscilador armónico pateado y modos normales de vibración localizados en el caso de la cadena armónica como se discutió en el capítulo 1.

Utilizando las ecuaciones (5.13)-(5.15) podemos obtener la longitud localización inversa para nuestro modelo (dentro de la aproximación a segundo orden) como función del número de onda μ , o si se desea, como función de la frecuencia ω

$$\gamma(\mu) = \frac{\sigma_m^2 \tan^2(\frac{\mu}{2})}{2m^2} W(\mu), \quad (5.16)$$

$$W(\mu) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \chi(k) e^{i2\mu k}, \quad (5.17)$$

en donde de aquí en adelante se tomará la constante elástica igual a la unidad $k_0 = 1$, al igual que la constante de la red $a = 1$. $W(\mu)$ es la densidad espectral de las fluctuaciones de las masas que para desorden sin correlación es igual a la unidad.

En la figura 5.1 se grafica la longitud de localización inversa como función de la frecuencia, para el caso de desorden sin correlaciones. La línea continua representa el cálculo teórico que se obtuvo utilizando la Ec. (5.16) y con línea punteada se muestra el cálculo numérico que se obtuvo a partir de la Ec. (1.15). Se observa una buena correspondencia entre los resultados teóricos y numéricos. Cabe mencionar que un aspecto importante es que la longitud de localización inversa se va a cero conforme la frecuencia va a cero.

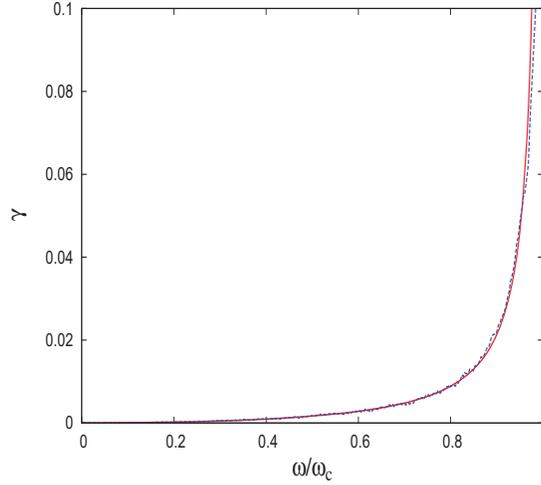


Figura 5.1: Longitud de localización inversa $\gamma(\omega)$ en función de la frecuencia, para cadena armónica desordenada sin correlaciones del desorden, $\frac{\sigma^2}{m^2} = 0.01$. Línea continua, cálculo teórico. Línea punteada, cálculo numérico.

5.3. Transición localización-deslocalización

Se pueden escoger específicas correlaciones de las fluctuaciones de las masas que produzcan una densidad espectral $W(\mu) = 0$ en intervalos continuos de frecuencias, lo que equivale a una longitud de localización inversa igual a cero (ver Ec. 5.16). En este caso se obtienen modos normales de vibración deslocalizados (dentro de la aproximación a segundo orden para γ) en estos intervalos de frecuencia. Los modos normales que se encuentren fuera de estos intervalos están localizados, con lo cual podemos producir transiciones localización-deslocalización de modos normales a través de específicas correlaciones del desorden. Las frecuencias donde se realizan estas transiciones se les conoce como bordes de movilidad, a los intervalos de frecuencia donde los modos normales son localizados se les conoce como ventanas de localización y a las ventanas complementarias se les denomina ventanas de deslocalización.

Queremos conocer que tipo de correlaciones entre las fluctuaciones de las masas nos producen las transiciones localización-deslocalización deseadas. Para ello consideramos un ejemplo específico para la densidad espectral dado

por

$$W(\mu) = \begin{cases} 0, & -\mu_1 < \mu \leq \mu_1 \\ \frac{\pi}{2(\mu_2 - \mu_1)}, & \mu_1 < |\mu| \leq \mu_2 \\ 0, & \mu_2 < |\mu| \leq \frac{\pi}{2} \end{cases}, \quad (5.18)$$

en donde se ha tomado en cuenta que, de acuerdo con la Ec. (5.17), la densidad espectral es una función par de periodo π y sujeta a la restricción

$$\int_0^{\pi/2} W(\mu) d\mu = \frac{\pi}{2}. \quad (5.19)$$

Dada la densidad espectral podemos conocer la función de correlación para las fluctuaciones de las masas invirtiendo la Ec. (5.17), con lo cual tenemos

$$\chi(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} W(\mu) e^{-i2\mu k} d\mu; \quad (5.20)$$

por lo tanto las funciones de correlación para las fluctuaciones de las masas χ que reproducen la densidad espectral (5.18) son de la forma

$$\chi(k) = \frac{1}{2k(\mu_2 - \mu_1)} (\text{sen } 2\mu_1 k - \text{sen } 2\mu_2 k), \quad (5.21)$$

que es una función de correlación de largo alcance ya que decrece con la ley de potencia k^{-1} .

Ahora queremos saber que tipo de distribución de masas nos produce el espectro $W(\mu)$ deseado (Ec. (5.18)), para ello definimos las fluctuaciones de las masas en términos de nuevas variables aleatorias x_n sin correlación, con promedio nulo y varianza unitaria a través de

$$\delta m_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \beta_k x_{n-k}, \quad (5.22)$$

de tal forma que

$$\overline{\delta m_n \delta m_{n+k}} = \sum_{l,p} \beta_l \beta_p \overline{x_{n-l} x_{n+k-p}} = \sum_p \beta_p \beta_{p-k}.$$

Utilizando la definición de la función de correlación (Ec. (5.1)) y la definición para $W(\mu)$ (Ec. (5.17)) tenemos

$$\sigma_m^2 W(\mu) = \sum_p \beta_p e^{i2\mu p} \sum_k \beta_{p-k} e^{2\mu(k-p)}. \quad (5.23)$$

Sea $\hat{\beta}(\mu) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \beta_k e^{i2\mu k}$ entonces debido a que tenemos una suma infinita cualquier traslación en los índices no cambia nada, por lo tanto $\hat{\beta}(-\mu) = \sum_k \beta_{p-k} e^{i2\mu(k-p)}$, además $W(\mu)$ es real $\rightarrow \hat{\beta}(\mu)\hat{\beta}(-\mu) = \left(\hat{\beta}(\mu)\right)^2$. Sustituyendo la definición de $\hat{\beta}(\mu)$ en la ecuación (5.23) obtenemos

$$\sigma_m^2 W(\mu) = \left(\hat{\beta}(\mu)\right)^2.$$

Despejando $\hat{\beta}(\mu)$ de la ecuación anterior y tomando en cuenta que $\hat{\beta}(\mu) + \hat{\beta}(-\mu) = 2\hat{\beta}(\mu) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} 2\beta_k \cos(2\mu k)$; se encuentra una expresión para los coeficientes β_k :

$$\beta_k = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\sigma_m^2 W(\mu)} \cos(2\mu k) d\mu. \quad (5.24)$$

En el caso en que $W(\mu)$ tiene la forma (5.18), los coeficientes (5.24) son iguales a

$$\beta_k = \begin{cases} \sqrt{\frac{\langle \delta m_n^2 \rangle}{\pi 2(\mu_2 - \mu_1)} \frac{\text{sen}(2\mu_2 k) - \text{sen}(2\mu_1 k)}{k}}, & k \neq 0 \\ \sqrt{\frac{2\langle \delta m_n^2 \rangle (\mu_2 - \mu_1)}{\pi}}, & k = 0. \end{cases}$$

En la figura 5.2(a) se grafica la longitud de localización inversa como función de la frecuencia para el caso de desorden con correlaciones y una densidad espectral dada por la ecuación (5.18). Se ve claramente que la correspondencia teórica y numérica es buena. Se observan regiones continuas en la frecuencia donde la longitud de localización inversa se vuelve cero produciendo deslocalización de los modos normales en estas regiones. Algo similar ocurre también en la figura 5.2(b), pero ahora la intensidad del desorden es 10 veces más fuerte que en el caso anterior, por lo que la condición de desorden débil no resulta satisfecha sobre todo en la región de altas frecuencias. Esto explica por qué en esta región el acuerdo entre resultados teóricos y numéricos no es tan bueno como el caso anterior. Si se van acercando los bordes de movilidad de tal forma que se estrecha el tamaño de las ventanas de localización, la localización de los modos normales, pertenecientes a las ventanas de localización que se estrecharon, se hace más fuerte debido a la restricción dada por la ecuación (5.19); este fenómeno se observa de forma muy clara si se compara la figura 5.2(a) con la figura 5.3

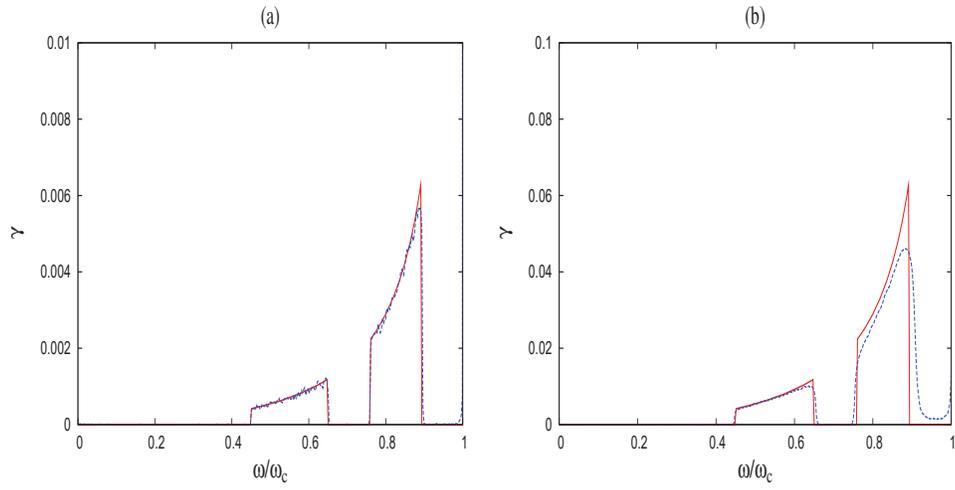


Figura 5.2: Longitud de localizacion inversa ($\gamma(\omega)$) en función de ω/ω_c . Línea continua cálculo teórico, línea punteada cálculo numérico, (a) $m = 2.5$ y $\sigma_m^2 = 0.00625$, (b) $m = 2.5$ y $\sigma_m^2 = 0.0625$.

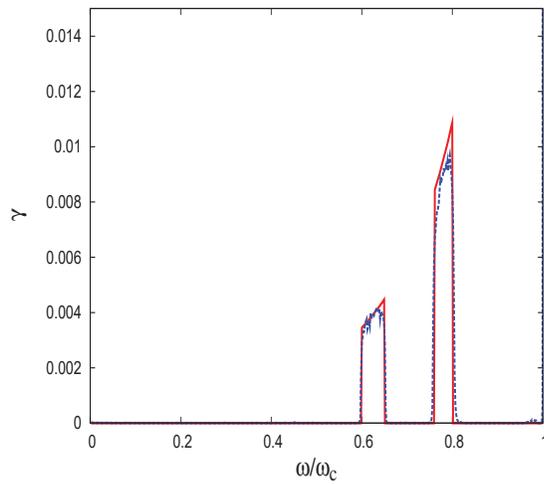


Figura 5.3: Longitud de localizacion inversa ($\gamma(\omega)$) en función de ω/ω_c . Línea continua cálculo teórico, línea punteada cálculo numérico, $m = 2.5$ y $\sigma_m^2 = 0.00625$.

5.4. Cadena armónica con desorden correlacionado de tamaño finito

5.4.1. Definición y solución formal del problema

En este capítulo se estudiará el modelo de la cadena armónica desordenada (Ec. (5.3)) con específicas correlaciones de largo alcance definidas por la ecuación (5.21), pero ahora la cadena armónica será de tamaño finito. El concepto localización exponencial no se podrá usar (Ec (1.11)), a menos que la cadena armónica sea suficientemente grande, por lo tanto diremos simplemente el k -ésimo modo normal se encuentra localizado si el número de componentes $v_n^{(k)}$ significativamente distintas de cero es menor o igual que el número total de masas en la cadena (N). El tamaño de la cadena jugará un papel fundamental en determinar si un modo normal es localizado o no y además se requerirá especificar las condiciones de frontera con las cuales se va a trabajar.

Las ecuaciones para las componentes $v_n^{(k)}$ de los vectores de desplazamiento quedan definidas por:

$$\begin{aligned} -m_n \omega^2 v_n &= v_{n-1} - 2v_n + v_{n+1} \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad k = 1, \dots, N, \\ v_0 &= v_{N+1} = 0 \quad \text{para C.F.F} \\ v_0 &= v_1, \quad v_N = v_{N+1} \quad \text{para C.F.L.} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Reescribiendo las ecuaciones (5.25) en forma matricial obtenemos

$$\mathbb{K} \mathbf{v}^i = \omega_i^2 \mathbb{T} \mathbf{v}^i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5.26)$$

donde \mathbb{K} es la matriz definida por la Ec. (4.6) ó (4.6) dependiendo de las condiciones de frontera con las que se trabaje y \mathbb{T} esta definida por la Ec. (4.6), además :

$$\mathbf{v}^i = \begin{pmatrix} v_1^i \\ v_2^i \\ \vdots \\ v_n^i \end{pmatrix}$$

es un vector cuyas componentes son las componentes del i -ésimo modo normal de vibración, con la condición de normalización

$$\sum_{n=1}^N m_n (v_n^i)^2 = 1. \quad (5.27)$$

Cabe destacar que la matriz $\mathbb{Z} = (\mathbf{v}^1|\mathbf{v}^2|\dots|\mathbf{v}^N)$ cuya i -ésima columna está formada por el vector \mathbf{v}^i es precisamente la matriz que satisface las ecuaciones (4.23) y (4.24). Además se puede observar fácilmente que:

$$\mathbf{e}^i = \mathbb{T}^{\frac{1}{2}}\mathbf{v}^i,$$

con \mathbf{e}^i los autovectores definidos por la Ec. (4.30).

5.4.2. Cuantificación de la localización y resultados numéricos

Debido a que ahora no podemos utilizar el concepto de localización exponencial, requerimos una nueva forma de cuantificar el grado de localización de los modos normales. Para ello introducimos la longitud de localización entrópica l_N , concepto que primeramente fue aplicado al caos cuántico [32], definida por:⁵

$$l_N(\omega_k) = \exp\left(-\sum_{n=1}^N (e_n^{(k)})^2 \ln\left((e_n^{(k)})^2\right)\right). \quad (5.28)$$

Obsérvese que si todas las componentes de algún modo normal de vibración son iguales, entonces $l_N(\omega_k) = N$.

Hasta el momento hemos podido obtener modos normales extendidos en intervalos de frecuencia continuos para una cadena armónica desordenada infinita con específicas correlaciones del desorden dadas por la ecuación (5.21). También tenemos transiciones localización-deslocalización de modos para la cadena armónica finita de N masas, si nosotros generamos las realizaciones del desorden a través de la Ec. (5.22), cómo lo muestra la figura 5.4(a), en donde para cadenas relativamente pequeñas se han podido producir bordes de movilidad. Los bordes de movilidad se marcan de forma más clara si uno trabaja con desorden más débil, pero para que el efecto de las correlaciones sea visible la cadena debe ser considerablemente más grande (ver Fig.

⁵Es importante mencionar que no se observan modos normales de vibración con dos o más centros de localización; esto es importante ya que los centros de localización podrían ubicarse en las fronteras y por lo tanto tendríamos un modo normal extendido con $\frac{l_N}{2} < N$ (en el caso de un solo centro de localización un modo es localizado si $\frac{l_N}{2} < N$, en el caso contrario $\frac{l_N}{2} > N$), por lo que la identificación de un modo extendido o localizado a través de l_N perdería sentido.

5.4(b)). Esto es de esperarse ya que a medida que se va incrementando el desorden para una longitud fija de la cadena, los modos normales que fueron deslocalizados a través de las correlaciones del desorden se empiezan a localizar (efecto que se debe a que se está trabajando con desorden débil dentro de la aproximación de segundo orden para el Lyapunov) Debido a

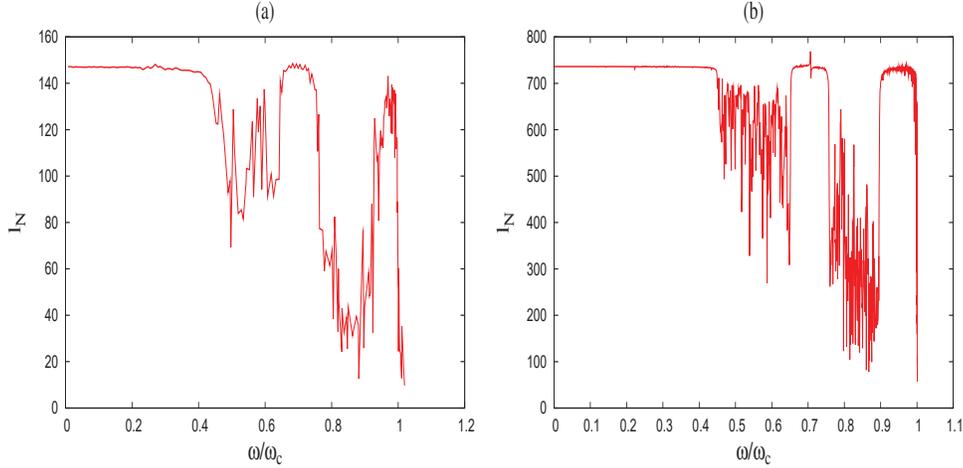


Figura 5.4: Longitud de localización entrópica en función de ω/ω_c , para masas con desorden con correlación que tienen los bordes de movilidad de la figura 5.2, $m = 2.5$ (a) $\sigma_m^2 = 0.0625$, $N = 200$ (b) $\sigma_m^2 = 0.00625$, $N = 1000$.

que para el caso de cadena finita también podemos producir transición localización-deslocalización a través de las correlaciones del desorden, los modos que son extendidos en la cadena infinita lo serán también en la cadena finita. Observando las figuras 5.2(a) y 5.2(b) se tiene que, por ejemplo, el modo correspondiente a $\frac{\omega}{\omega_c} = 0.7$ es extendido, lo que se traduce que en el caso finito el modo más cercano a $\frac{\omega}{\omega_c} = 0.7$ es extendido como lo muestra el análisis de la longitud de localización entrópica de las figuras 5.4(a) y 5.4(b). Un ejemplo más directo de este caso se muestra en la figura 5.5(a), en donde se ve claramente que este modo es extendido (los modos normales han sido ordenados de menor a mayor frecuencia). Cuando graficamos el modo normal más cercano a $\frac{\omega}{\omega_c} = 0.85$, que es donde se encuentra la segunda ventana de localización, tenemos un modo normal localizado (ver Fig. 5.5(b)) como lo muestra también el inciso (a) de la figura 5.4.

Ahora queremos comparar la estructura de los modos normales deslocalizados por las específicas correlaciones del desorden y los correspondientes modos normales pertenecientes a una cadena armónica homogénea. Para ello se hará una comparación entre los autovectores de (4.30) para el caso con desorden con correlaciones y para el caso de cadena armónica homogénea.

Sea $\{\mathbf{e}^k\}$ los vectores ortogonales definidos por la ecuación (4.30) para la cadena armónica con desorden y sea $\{\mathbf{h}^k\}$ vectores ortogonales definidos por la misma ecuación pero para la correspondiente cadena armónica homogénea. Escribimos \mathbf{e}^k en términos de la base $\{\mathbf{h}^k\}$

$$\mathbf{e}^k = \sum_{i=1}^N C_{ki} \mathbf{h}^i,$$

$$C_{ij} = \mathbf{e}^i \cdot \mathbf{h}^j.$$

Observando la figura 5.6(a) y 5.6(b) concluimos que el k-ésimo modo normal deslocalizado a través de las correlaciones del desorden se comporta como el k-ésimo modo normal de vibración de la correspondiente cadena armónica homogénea si se trabaja con desorden débil.

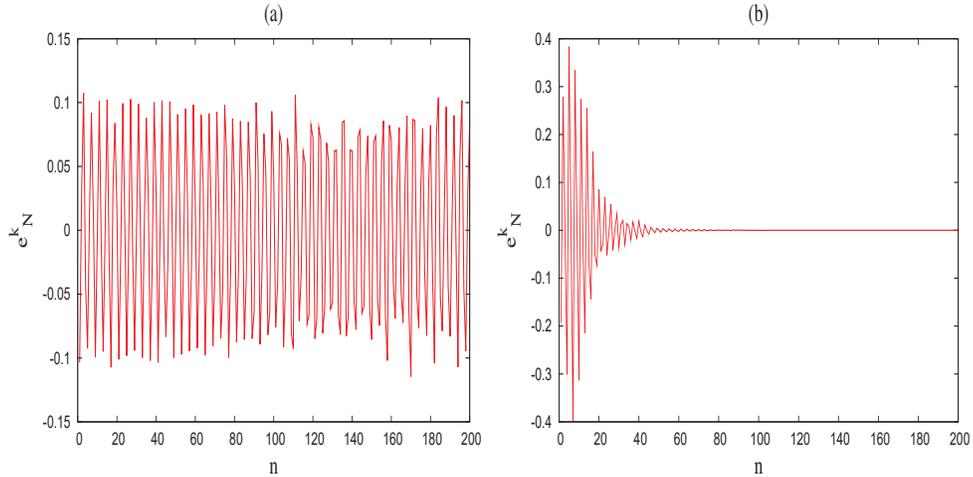


Figura 5.5: (a) Modo normal de vibración con $k=130$, (b) Modo normal de vibración con $k=180$, para una cadena de tamaño $N = 200$ con condiciones de frontera fijas, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$ y desorden con correlación que produce los mismos bordes de movilidad de la figura 5.4.

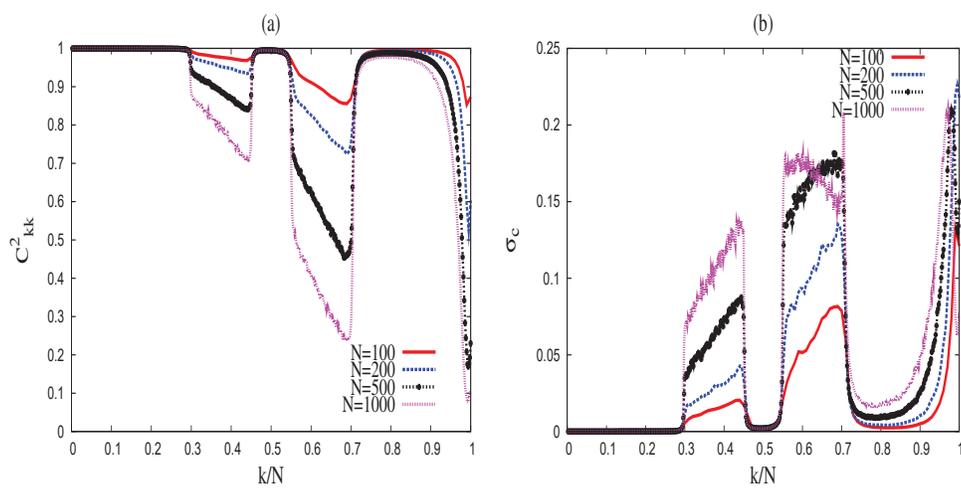


Figura 5.6: (a) C^2_{kk} en función de k/N promediado sobre 1000 realizaciones del desorden para masas con correlación que producen los bordes de movilidad de la figura 5.4(b) con condiciones de frontera fijas. (b) Desviación estandar de C^2_{kk} en función de k/N correspondientes al inciso (a).

Capítulo 6

Efectos de las correlaciones del desorden sobre las propiedades térmicas de la cadena

6.1. Efectos en las propiedades térmicas de la cadena en el régimen estacionario

Hasta el momento hemos podido obtener transiciones localización-deslocalización de modos normales de vibración a través de específicas correlaciones de largo alcance en la cadena armónica. En este capítulo analizaremos cómo los modos deslocalizados afectan las propiedades de transporte térmico de la cadena, en particular se estudiará cómo estos modos afectan al perfil de temperatura, flujo de calor y la conductividad térmica de la cadena, así como a sus respectivas fluctuaciones. Para obtener tanto el flujo de calor, el perfil de temperatura de la cadena así como sus respectivas fluctuaciones y las correlaciones entre modos normales se utilizarán las formulas derivadas en el capítulo 4, las cuales requieren del conocimiento de las amplitudes de oscilación de cada masa en el k -ésimo modo normal.

Para ver el efecto de los modos normales extendidos, es conveniente analizar cuatro tipos de cadenas armónicas: la primera es simplemente la cadena armónica homogénea a la cual nos referiremos como caso 1, la segunda y la tercera son cadenas desordenadas con específicas correlaciones del desorden de largo alcance (definidas en el capítulo anterior) con dos ventanas de localización $[\omega_1, \omega_2]$ y $[\omega_3, \omega_4]$, nos referimos a estos dos casos como caso 2

y caso 3. En el caso 2, los límites de las ventanas de localización están en $\hat{\omega}_1 = 0.45$, $\hat{\omega}_2 = 0.65$, $\hat{\omega}_3 \simeq 0.759$, $\hat{\omega}_4 \simeq 0.895$ donde $\hat{\omega}_i = \frac{\omega_i}{\omega_c}$. En el caso 3, las ventanas de localización son más pequeñas ya que sus límites están en $\hat{\omega}_1 = 0.55$, $\hat{\omega}_2 = 0.65$, $\hat{\omega}_3 \simeq 0.759$, $\hat{\omega}_4 \simeq 0.835$, lo cual significa que hay más modos extendidos que en el caso 2. La cuarta es la cadena armónica desordenada no correlacionada a la cual llamaremos caso 4.

El efecto de los modos normales deslocalizados en el flujo de calor es entendido de mejor forma analizando los flujos modales de calor ya que para débil acoplamiento entre la cadena y los baños térmicos el flujo de calor es aproximadamente igual a la suma de flujos modales. Los flujos modales de calor pertenecientes a las ventanas de localización son suprimidos como lo muestran las figuras 6.1(a) y 6.1(b), ya que el acoplamiento de cada modo normal con los baños térmicos es proporcional al cuadrado de sus amplitudes en los extremos (ver Ec. (4.33)). En las ventanas de modos extendidos, los flujos modales de calor son cercanos a los correspondientes flujos modales de la cadena armónica homogénea. En cuanto a las fluctuaciones relativas de los flujos modales se refiere, las fluctuaciones dentro de las ventanas de localización son más fuertes que en el caso de cadena desordenada no correlacionada. En las ventanas de modos extendidos, las fluctuaciones son prácticamente nulas (ver figuras 6.2(a)-6.2(b)).

Otra forma de estudiar el flujo de calor es mediante el análisis de las correlaciones momento-posición de los modos, debido a que la existencia de flujo de calor a través de la cadena se debe a estas correlaciones como lo muestra la ecuación (4.59) ¹.

Tenemos una situación similar para las correlaciones momento-posición (cuya diferencia de índices es impar) entre modos, como en el análisis previo para los flujos modales de calor. Las correlaciones momento-posición son prácticamente nulas para modos que pertenecen a las ventanas de localización, mientras que para los modos pertenecientes a las ventanas de deslocalización permanecen cercanas a las correspondientes correlaciones momento-posición de una cadena armónica homogénea, como las figuras 6.3(a) y 6.3(b) muestran. Esto es de esperarse ya que la existencia de flujo de calor a través de la cadena está asociada con la existencia de correlaciones momento-posición entre modos. Cuando la diferencia de índices es par, las correlaciones entre modos son prácticamente despreciables. Esto es debido a que las correla-

¹Recordemos que en el régimen estacionario el flujo de calor local es igual al flujo de calor J .

ciones momento-posición de los modos son nulas cuando la diferencia de índices es par para el caso de una cadena homogénea [29]; en el caso que nosotros estudiamos, con desorden correlacionado, las correlaciones modales momento-posición en las ventanas de deslocalización son prácticamente iguales a las correspondientes correlaciones momento-posición de una cadena armónica homogénea y por lo tanto estas correlaciones pueden ser despreciadas cuando la diferencia entre índices es par. Para las correlaciones modales momento-posición en las ventanas de localización también son prácticamente despreciables

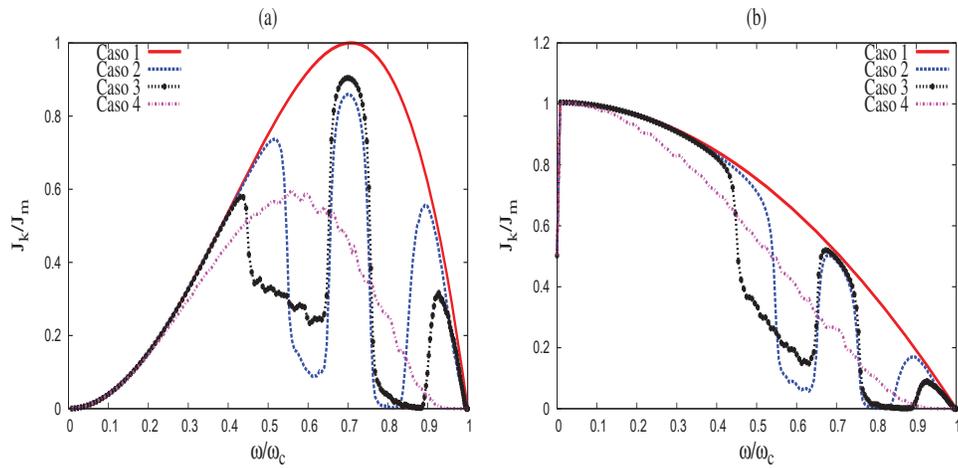


Figura 6.1: Flujo modal de calor J_k promediado sobre 1000 realizaciones del desorden, reescalado con J_m que es la contribución modal máxima al flujo de calor de la cadena armónica homogénea en función de las frecuencias normalizadas. $N = 200$, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$. (a) Condiciones de frontera fijas. (b) Condiciones de frontera libres.

La figura 6.4(a) muestra el perfil de temperatura para los cuatro tipos de cadena estudiados en esta sección, observamos que el gradiente de temperatura decrece conforme el número de modos extendidos aumenta, lo cual hace que la forma del perfil se vuelva cada vez más plana y se parezca más al perfil de temperatura de la cadena armónica homogénea.

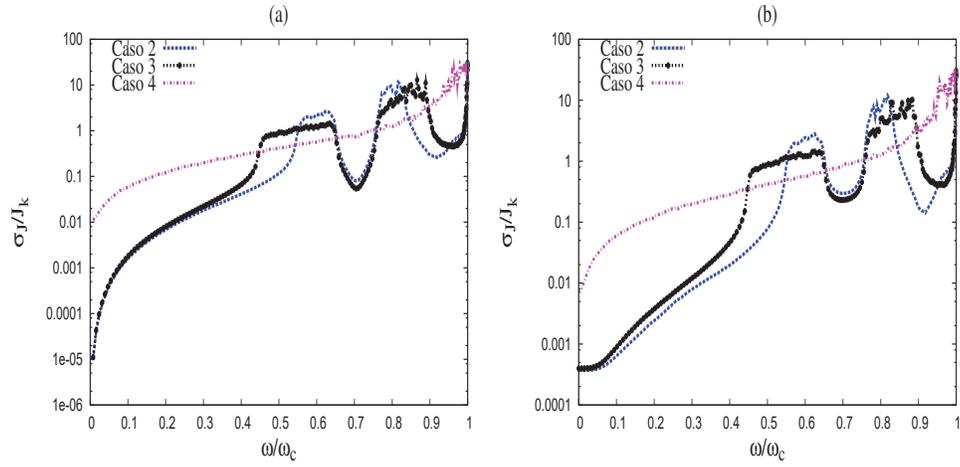


Figura 6.2: Desviación estandar relativa de los flujos modales de calor de la figura 6.1 en función de las frecuencias normalizadas. (a) Condiciones de frontera fijas. (b) Condiciones de frontera libres.

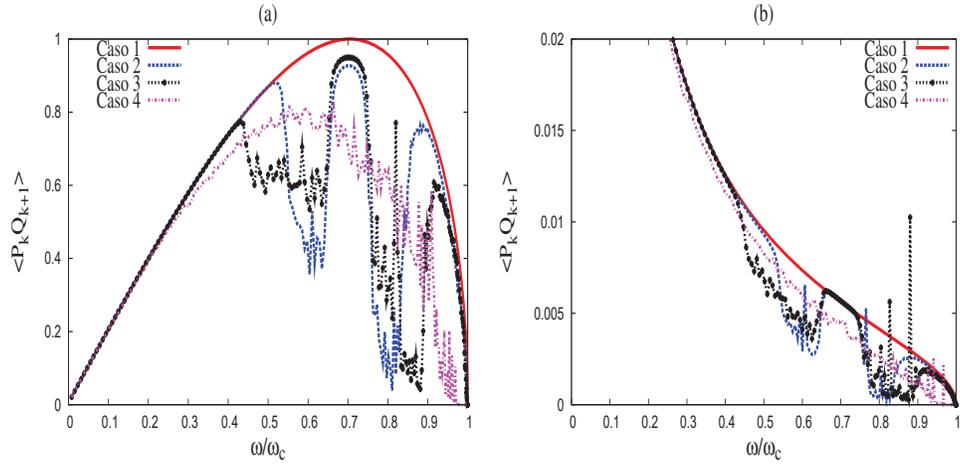


Figura 6.3: Correlaciones momento-posición de modos normales promediadas sobre 1000 realizaciones del desorden y escalada al máximo valor de las correlaciones en función de las frecuencias normalizadas. $N = 200$, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$. (a) Condiciones de frontera fijas. (b) Condiciones de frontera libres.

Las fluctuaciones del perfil de temperatura presentan un comportamiento inesperado como la figura 6.4(b) muestra. El caso 2 tiene más modos extendidos que el caso 1 y presenta fluctuaciones más fuertes para todas las temperaturas de las N masas (comparado con el caso 1), esto puede ser explicado de la siguiente forma; es cierto que el caso 2 tiene más modos extendidos que el caso 1, pero los modos que pertenecen a las ventanas de localización del caso 2 están más localizados que los correspondientes del caso 1, al final estos modos localizados contribuyen más a las fluctuaciones del perfil de temperatura que los correspondientes modos del caso 1 ². Aquí sólo se muestran los resultados para condiciones de frontera fijas ya que el comportamiento cualitativo del perfil de temperaturas y sus fluctuaciones es prácticamente el mismo para condiciones de frontera libres.

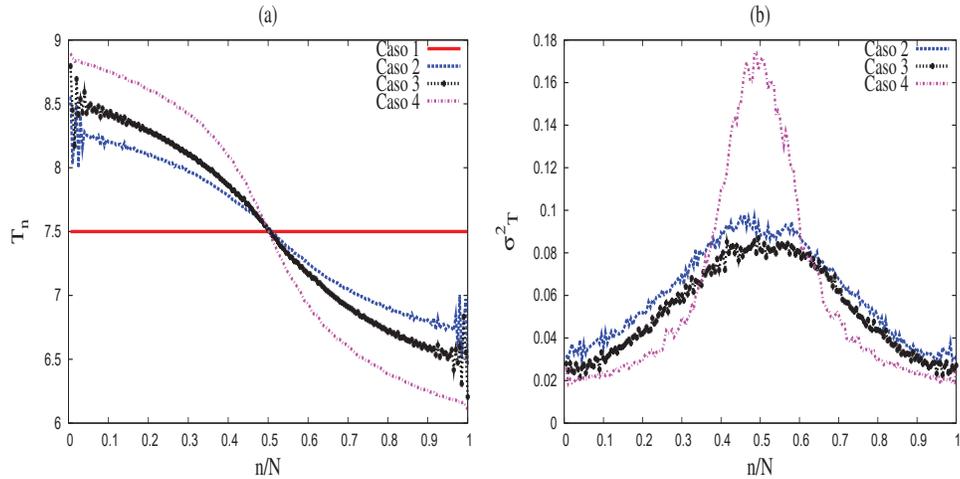


Figura 6.4: (a) Perfil de temperatura promediado sobre 1000 realizaciones del desorden en función del sitio n -ésimo de cada masa. (b) Varianza de la temperatura correspondiente al inciso (a). Condiciones de frontera fijas, $N = 200$, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$, $T_1^{(B)} = 10$, $T_N^{(B)} = 5$.

²Recordemos que mientras un modo se encuentre más localizado las correspondientes fluctuaciones respecto a su valor medio serán más fuertes como se observa en la figura 5.6(b), esto a su vez produce mayores fluctuaciones en el perfil de temperatura. Por lo tanto tenemos dos mecanismos que contribuyen a las fluctuaciones de temperatura: el primero es el número de modos localizados y el segundo es que tan localizados están.

6.1.1. Conductividad térmica

La conductividad térmica en una dimensión se puede definir como (ver apéndice D)

$$\kappa_e = \frac{jL}{T_1^{(B)} - T_2^{(B)}} \quad (6.1)$$

y representa el coeficiente de transporte efectivo que incluye las resistencias de las fronteras y de la cadena armónica. L representa el tamaño de la cadena.

Cuando el desorden correlacionado es suficientemente débil y el acoplamiento de la cadena armónica con los baños térmicos es débil, es posible encontrar en forma aproximada cómo la conductividad térmica escala con el tamaño de la cadena. Para cadenas grandes, los modos normales que se encuentran en las ventanas de localización son localizados, por lo que su contribución al flujo de calor es despreciable. Los modos normales extendidos se comportan como los modos normales de la correspondiente cadena homogénea, cómo se discutió en la sección 5.4.2, y por lo tanto las correspondientes contribuciones al flujo de calor son cercanas a las contribuciones modales de los correspondientes modos de la cadena homogénea. Por lo tanto sí consideramos por simplicidad que sólo hay una ventana de modos extendidos $[\omega_2, \omega_3]$, tenemos utilizando la ecuación (4.56) para el flujo de calor

$$J_{cd} \simeq \frac{\lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)})}{2M} \sum_{k=k_2}^{k_3} [e_1^k]^2 \sim \frac{\lambda k_B (T_1^{(B)} - T_N^{(B)})}{2M}. \quad (6.2)$$

En la ecuación (6.2) se ha utilizado el hecho que k_2, k_3 son proporcionales a N , lo cual se observa a través de la relación de dispersión, lo que implica que el número de modos extendidos en esta ventana es orden $O(N)$ y por lo tanto el porcentaje de modos extendidos permanece inalterado con el tamaño de la cadena; lo que significa que la contribución de los modos, en esta ventana, al flujo de calor es una fracción finita del flujo de calor correspondiente a la cadena armónica homogénea cuya expresión es conocida (ver ecuación (3.1)).

Dividiendo el flujo de calor (4.16) por el gradiente de temperatura $\frac{(T_1^{(B)} - T_N^{(B)})}{N}$ obtenemos que la conductividad efectiva para la cadena armónica con desorden correlacionado escala como

$$\kappa_e^{(cd)} \sim N, \quad (6.3)$$

como en el caso de cadena armónica homogénea y este escalamiento anómalo³ es independiente de las condiciones de frontera con las que se trabaje. Para el caso de una cadena completamente aleatoria se tiene que la contribución al flujo de calor proviene de los modos de baja frecuencia cuyo número es de orden $O(\sqrt{N})$ (ver sub-sección 1.3.2) y se obtiene que $\kappa \sim N^{\frac{1}{2}}$ para condiciones de frontera libres y $\kappa \sim N^{-\frac{1}{2}}$ para condiciones de frontera fijas. Estos escalamientos anómalos fueron derivados en la sección 3.2 y en esa misma sección aparecen las referencias donde fueron derivados por primera vez.

Para comprobar numéricamente el escalamiento que predice la ecuación (6.3), suponemos que el comportamiento asintótico de la conductividad efectiva es de la forma $\kappa = AN^\alpha$ con α y A constantes. Calculamos numéricamente la conductividad para cadenas que van desde $N = 500$, hasta $N = 1000$ y ajustamos de forma lineal los datos $\ln(N)$ en función $\ln(\kappa)$ (ver figura 6.5), de esta forma podemos conocer el exponente α . Obtenemos para el caso 2 y condiciones de frontera fijas que $\alpha = 0.97 \pm 0.0018$, para el caso 2 y condiciones de frontera libres $\alpha = 0.99 \pm 0.0012$, para el caso 3 y condiciones de frontera fijas $\alpha = 0.97 \pm 0.0044$ y finalmente para el caso 3 y condiciones de frontera libres $\alpha = 0.99 \pm 0.0007$. Los valores de α obtenidos son cercanos a uno y por tanto las predicciones teóricas son confirmadas por los datos numéricos. Cabe destacar, como lo muestra el análisis anterior, que el régimen asintótico es alcanzado con cadenas relativamente pequeñas del orden de $N = 500$.

³Se le llama escalamiento anómalo debido a que el flujo de calor (6.2) es proporcional a la diferencia de temperaturas $(T_1^{(B)} - T_N^{(B)})$, en vez de ser proporcional al gradiente de temperatura $\frac{(T_1^{(B)} - T_N^{(B)})}{N}$ como lo establece la ley de Fourier. Cuando se satisface la ley de Fourier κ tiende a un valor constante conforme el tamaño de la cadena crece.

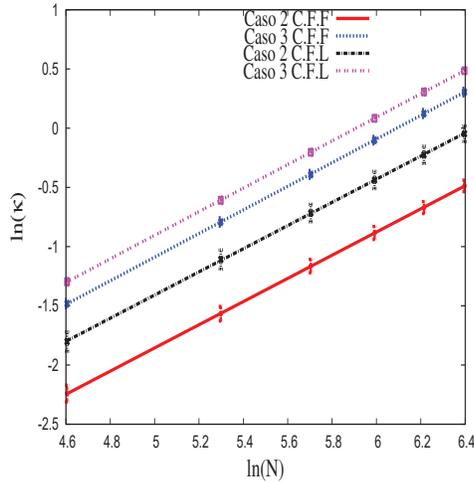


Figura 6.5: Logaritmo natural de la conductividad efectiva promediada sobre 1000 realizaciones del desorden en función del logaritmo natural del tamaño de la cadena, para $m = 2.5$, $\sigma_m = 0.0625$. Línea continua, línea punteada, línea discontinua y línea punteada discontinua representan el mejor ajuste líneal de los datos numéricos.

6.1.2. Disminución en la conductividad térmica a través de las correlaciones del desorden

Hasta el momento con los bordes de movilidad que hemos trabajado, la cadena con desorden correlacionado resulta ser un mejor conductor que la cadena sin correlaciones del desorden. La razón básica de este resultado es que tenemos un porcentaje mayor de modos deslocalizados debido a las correlaciones del desorden que en el caso de cadena sin correlaciones del desorden. Se pueden escoger bordes de movilidad en los cuales se tenga el efecto contrario, es decir que la cadena con desorden correlacionado sea un mejor aislante térmico.

Los modos de bajas frecuencias siempre son deslocalizados incluso en el caso de cadena con desorden sin correlaciones, por lo tanto si escogemos una sola ventana de localización de tal forma que sólo los modos de bajas y altas frecuencias queden afuera de la ventana, el porcentaje de estados deslocalizados será similar al del caso de cadena con desorden sin correlaciones.

Teniendo en cuenta que los modos que se encuentran en la ventana de localización tienen una longitud de localización entrópica en promedio menor que los correspondientes modos de la cadena sin desorden correlacionado (ver figura 6.6(a)) y que los modos de alta frecuencia no contribuyen considerablemente al flujo de calor aún cuando estén deslocalizados⁴, esto producirá un decaimiento en la conductividad térmica como lo muestra la figura 6.6(b).

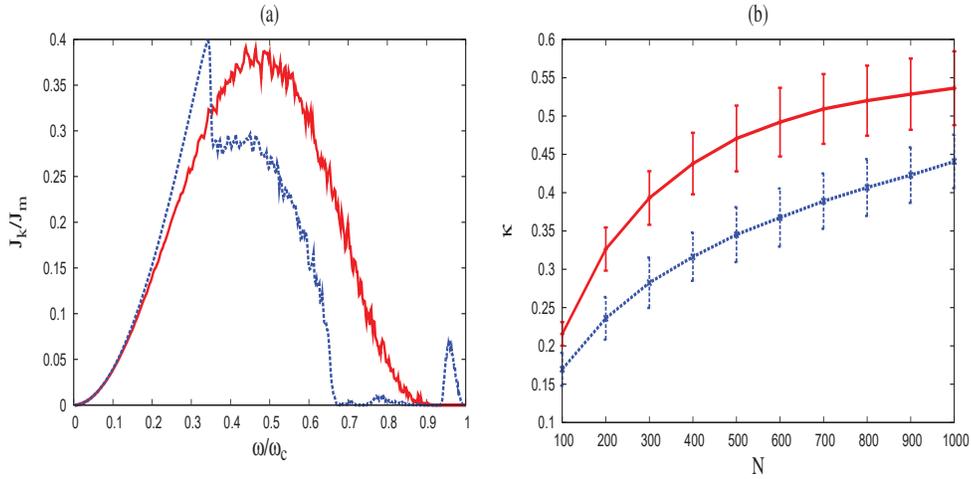


Figura 6.6: (a) Flujo modal de calor J_k promediado sobre 1000 realizaciones del desorden, reescalado con J_m que es la contribución modal máxima al flujo de calor de la cadena armónica homogénea con $N = 500$ en función de las frecuencias normalizadas. (b) Conductividad térmica efectiva como función del tamaño de la cadena. Cadena con desorden no correlacionado es representada con línea continua, la línea punteada representa a una cadena con desorden correlacionado con una ventana de localización, cuyos límites están ubicados en $\hat{\omega}_2 = 0.35$, $\hat{\omega}_3 = 0.75$. Ambas cadenas tienen los valores de $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$.

⁴Si los modos de alta frecuencia son deslocalizados, estos modos son prácticamente iguales a los correspondientes modos de una cadena armónica homogénea; por lo tanto podemos utilizar las expresiones (1.6) y (1.9) para ver como se comportan estos modos de alta frecuencia en las fronteras, a partir de aquí se concluye que las componentes v_1^k y v_N^k son pequeñas para modos de alta frecuencia y por ende la respectiva contribución modal al flujo de calor también es pequeña.

6.2. Aproximación al régimen estacionario

Un aspecto, que no hemos discutido hasta el momento, es cuanto tiempo le toma al sistema llegar al régimen estacionario; esta es una pregunta de suma importancia ya que nos permite entender si el régimen estacionario puede ser alcanzado en escalas de tiempo accesibles. Otro aspecto de importancia en nuestro trabajo es comprobar si las expresiones derivadas en el capítulo 4 para la evolución temporal del perfil de temperatura coinciden con los resultados numéricos, debido a que estas expresiones nunca han sido derivadas mas que para el caso de régimen estacionario.

El tiempo que le toma al sistema llegar al régimen estacionario depende fuertemente del tipo de desorden que estemos considerando, por ejemplo en el caso de desorden sin correlaciones, la localización de la mayoría de los modos normales se traduce en que el sistema alcanza el régimen estacionario en tiempos astronómicamente grandes aún para cadenas pequeñas ($N \sim O(10^2)$); para mostrar esto simulamos la evolución temporal del perfil de temperatura cuando la cadena está en contacto térmico con dos baños de Langevin a temperaturas iguales $T_1^B = T_N^B = 5$. Todos los átomos de la cadena han sido puestos inicialmente en reposo y en sus posiciones de equilibrio. Se observa que el sistema no ha termalizado completamente aún para un tiempo de $\omega_c t = 10^9$ como lo muestran las figuras 6.7(a) y 6.7(b); en donde la figura 6.7(a) muestra el perfil de temperatura para un tiempo dado $\omega_c t = 10^9$ y promediado sobre las realizaciones del desorden, mientras que la figura 6.7(b) muestra la temperatura promedio de los cinco sitios centrales de la cadena y también promediada sobre las realizaciones del desorden en función del tiempo. Se observa de forma clara que la correspondencia teórica (ecuación (4.49)) y numérica es muy buena. El cálculo numérico se realizó diagonalizando la matriz (4.5) para después sustituir los autovalores y autovectores obtenidos en la ecuación (4.9). Se trabajó con condiciones de frontera fijas.

Los tiempos de termalización obtenidos aquí son del mismo orden que los obtenidos numéricamente en estudios previos utilizando baños térmicos maxwellianos en la simulación [29].

Cuando se introducen el desorden con correlaciones que hemos estado manejando y se tienen modos deslocalizados de mediana frecuencia, el tiempo necesario para que el sistema termalice es menor que el tiempo correspondiente al caso de desorden sin correlaciones; de hecho entre más modos normales sean extendidos el tiempo de termalización será menor y por supuesto

el menor tiempo posible de termalización corresponde al caso de la cadena armónica homogénea. La figura 6.8 muestra el comportamiento descrito anteriormente, en esta figura se grafica la temperatura promedio de los cinco sitios centrales de una cadena (también se promedia sobre 1000 realizaciones del desorden) en contacto con dos baños térmicos de Langevin a la misma temperatura, en función del tiempo. Los átomos de la cadena están inicialmente en reposo en sus posiciones de equilibrio y se trabaja con condiciones de frontera fijas.

En esta sección hemos trabajado con condiciones de frontera fijas, pero los resultados cualitativos son los mismos para condiciones de frontera libres.

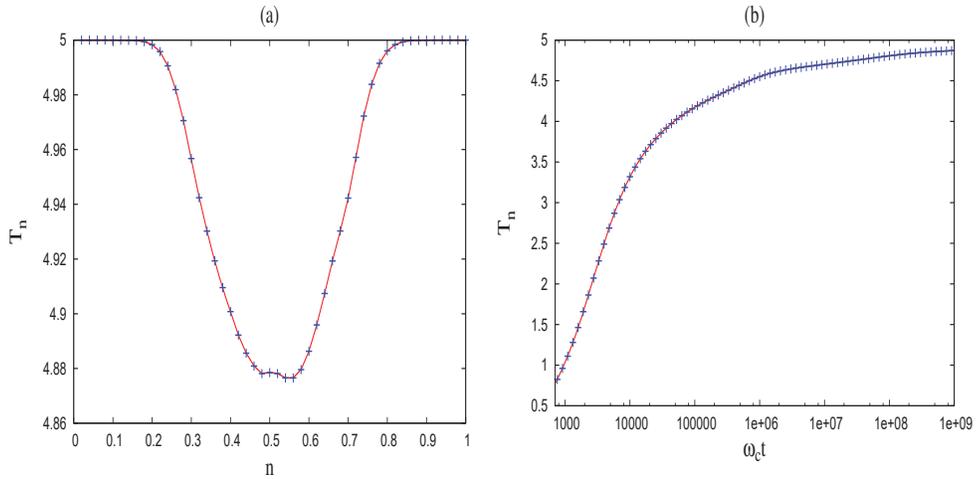


Figura 6.7: (a) Perfil de temperatura a un tiempo de $\omega_c t = 10^9$ unidades. (b) Temperatura promedio T_m de los cinco sitios centrales de la cadena en función del tiempo. Ambos incisos se promedian sobre 1000 realizaciones, para $N = 50$, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$, desorden sin correlación, $\lambda = 1/50$ y $T_1^{(B)} = T_2^{(B)} = 5$. Línea continua cálculo teórico (Ec. 4.49), con cruces cálculo numérico.

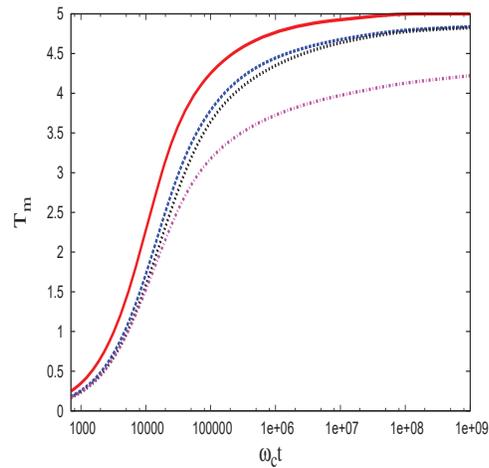


Figura 6.8: Temperatura promedio T_m de los cinco sitios centrales de la cadena, promediado también sobre 1000 realizaciones del desorden en función del tiempo, para $N = 200$, $m = 2.5$, $\sigma_m^2 = 0.0625$, $T_1^{(B)} = T_2^{(B)} = 5$ y $\lambda = 1/50$. Línea continua, cadena armónica homogénea. Línea discontinua, cadena armónica caso 2. Línea punteada, cadena armónica caso 3. Línea punteada-discontinua, cadena armónica con desorden sin correlaciones.

Conclusiones

Se han estudiado las propiedades de transporte térmico a través de una cadena armónica cuyos extremos están interactuando con baños térmicos de Langevin. Considerando débil acoplamiento de la cadena con los baños térmicos se obtuvieron expresiones perturbativas, hasta primer orden en el acoplamiento de la cadena con los baños térmicos (λ), para la evolución temporal del perfil de temperatura y flujo de calor, que en el régimen estacionario coinciden con las expresiones ya antes obtenidas por Matsuda e Ishii.

Se mostró que el modelo de la cadena armónica con desorden débil correlacionado puede ser representado en términos de un mapa hamiltoniano bidimensional, a partir del cual se pudo obtener una expresión perturbativa para la longitud de localización de los modos normales que fue corroborada numéricamente.

Introduciendo desorden débil con específicas correlaciones de largo alcance se obtuvieron modos normales de vibración extendidos de medianas y altas frecuencias en intervalos continuos de frecuencia, mientras que los modos que se encontraban en las ventanas de localización se localizaron más que los correspondientes modos de la cadena sin correlaciones del desorden. En el caso de cadena finita se estudió el fenómeno de localización a través de la longitud de localización entrópica obteniendo un comportamiento similar al de cadena infinita con las correlaciones del desorden. Los modos normales deslocalizados tuvieron un profundo impacto en las propiedades de transporte térmicas de la cadena, ya que son estos los que contribuyen de manera significativa al flujo de calor. Entre más modos normales se deslocalizan acercando los bordes de movilidad, el sistema alcanza de forma más rápida el régimen estacionario, el gradiente térmico del perfil de temperatura tiende a decrecer, el flujo de calor tiende a aumentar y las propiedades térmicas del sistema se parecen más a las propiedades térmicas de una cadena armónica homogénea.

Se observó que manipulando los bordes de movilidad de forma adecuada

se puede producir también un mejor aislante respecto del caso de cadena con desorden sin correlaciones.

Se discutió como escala la conductividad con el tamaño de la cadena, llegando a la conclusión de que si se deslocaliza una fracción finita de modos normales entonces $\kappa \propto N$ sin importar con las condiciones de frontera que se trabaje, lo cual fue corroborado por los resultados numéricos.

Apéndice A

Modelo de fuerte enlace

Consideremos una cadena de N átomos iguales centrados en las posiciones de equilibrio atómicas $t_n = na$. Un electrón ve a esta secuencia de átomos como un potencial periódico. En el caso en que no hay interacción entre los átomos, los diferentes orbitales atómicos ubicados en los diferentes sitios de la red tienen la misma energía; sin embargo cuando se considera la interacción entre ellos esta degeneración de orden N es removida y da lugar a la estructura de bandas.

Para cada átomo enfocamos nuestra atención en un determinado orbital local ϕ_a con energía E_a que por simplicidad asumiremos que no es degenerado. Representando el hamiltoniano del electrón (en presencia del cristal) en la base de los orbitales $\phi(x - t_n)$ centrados cada uno en el n -ésimo sitio de la red tenemos

$$\langle \Psi_a(x - t_n) | H | \Psi_a(x - t_n) \rangle = E_0 \quad (\text{A.1})$$

$$\langle \Psi_a(x - t_n) | H | \Psi_a(x - t_{n\pm 1}) \rangle = g. \quad (\text{A.2})$$

Debido a la naturaleza localizada de cada orbital atómico, el traslape que hay entre los diferentes orbitales centrados en sitios vecinos es pequeño ¹ y se hace aún más pequeño si consideramos vecinos más lejanos. Por tanto las integrales de salto que involucran a segundos o a más lejanos vecinos son despreciadas. Las integrales de salto a primeros vecinos sí se toman en cuenta debido a que el traslape entre orbitales es suficiente como para hacer correcciones al caso de átomos aislados. Se tiene entonces que el hamiltoniano

¹El traslape se va haciendo mayor mientras se va aumentando la energía de los orbitales, así que la mejor aproximación debe tenerse para el orbital 1s [3].

en esta representación es una matriz tridiagonal, en donde los elementos de la diagonal son iguales entre sí y lo mismo sucede para los elementos fuera de la diagonal, esto es debido a la simetría del cristal.

Como el electrón experimenta un potencial periódico debido a la cadena de átomos entonces su función de onda debe de ser una función de Bloch de la forma

$$\Phi(k, x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikt_n} \Psi_a(x - t_n), \quad (\text{A.3})$$

por lo tanto la energía de banda originada por los orbitales atómicos $\{\Psi_a(x - t_n)\}$, está dada por:

$$E(k) = \langle \Phi(k, x) | H | \Phi(k, x) \rangle = E_0 + 2g \cos(ka). \quad (\text{A.4})$$

El hamiltoniano cristalino puede ser representado de forma conveniente con respecto a la base de los orbitales $|n\rangle$

$$H = \sum_n \epsilon |n\rangle\langle n| + g \sum_n [|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|]. \quad (\text{A.5})$$

El hamiltoniano (A.5) representa un ejemplo de modelo de fuerte enlace. En el caso de modelo de fuerte enlace general, las energías de sitio ya no son constantes sino que dependen de la posición del n-ésimo átomo, de la misma forma, las amplitudes de probabilidad de salto g toman también diferentes valores g_n y el hamiltoniano viene dado por

$$H = \sum_n \epsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_n g_{n+1} [|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|]. \quad (\text{A.6})$$

Si ϵ_n y g_{n+1} son variables aleatorias determinadas por ciertas distribuciones de probabilidad, entonces se dice que tenemos un modelo de fuerte enlace con desorden diagonal (debido a que las variables aleatorias ϵ_n se encuentran en la diagonal del hamiltoniano en la representación de sitios) y con desorden fuera de la diagonal (debido a que las variables aleatorias g_n se encuentran fuera de la diagonal del hamiltoniano en la representación de sitios).

En el modelo de Anderson, las energías de sitio ϵ_n son variables aleatorias independientes con distribución de probabilidad uniforme en un intervalo de energía y cero fuera de ese intervalo. Las integrales de salto son constantes e iguales a g y por lo tanto es un modelo de fuerte enlace con desorden diagonal.

Dentro de el modelo de Anderson, la ecuación de Schrödinger escrita en la representación de sitios ($\langle n | H | \Psi \rangle = E \langle n | \Psi \rangle$) es de la forma

$$\begin{aligned} g [a_{n+1} + a_{n-1}] &= (E - \epsilon_n) a_n \\ | \Psi \rangle &= \sum_n a_n | n \rangle \end{aligned} \tag{A.7}$$

donde a_n representa la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en el sitio n -ésimo y g es la amplitud de probabilidad de que el electrón dé un salto hacia sus vecinos cercanos.

Apéndice B

Modelo de Kronig-Penney con desorden compositivo

Uno de las más elementales aplicaciones del teorema de Bloch es el estudio de las bandas de energías de una partícula moviéndose en un arreglo periódico de pozos cuánticos rectangulares, el arreglo se obtiene mediante la repetición periódica de un único pozo cuántico rectangular. A este arreglo periódico de pozos cuanticos se le conoce como el modelo de Kronig y Penney y fue introducido en 1931 para remplazar el potencial real de un cristal con un potencial mucho más manejable; en esta forma, en cada pozo rectangular las soluciones a la ecuación de Schrödinger son simples funciones trigonométricas o exponenciales. El modelo que se considera aquí es un caso específico del modelo de Kronig-Penney, en donde se hace tender el ancho de la barrera de potencial a cero y la altura de la barrera se hace tender a infinito de tal forma que el área encerrada por la barrera es una constante. De esta forma llegamos a un modelo en el que el potencial consiste en un arreglo periódico de barreras en forma de delta de Dirac. La ecuación de Schrödinger para los auto-estados de la partícula $\Psi(x)$ viene dada por :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \sum_{-\infty}^{\infty} U_n \delta(x - x_n) \Psi(x) = E\Psi(x), \quad (\text{B.1})$$

donde $U_n = U + u_n$ y x_n son la amplitud y posición de la n -ésima barrera, U representa el valor medio de las fuerzas de las barreras de potencial y u_n son las fluctuaciones respecto a ese promedio. Se le llama modelo de Kronig-Penney con desorden compositivo cuando se tienen variaciones en la fuerza

U_n de las barreras de potencial en forma de delta y las barreras de potencial están ubicadas en forma periódica, es decir $x_n = na$ con $n = 1, 2, \dots$

Usando unidades en donde $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ y tomando en cuenta que se tiene desorden débil definido por la condición $\overline{u_n^2} \ll U^2$ ($\overline{(\dots)}$ representa el promedio sobre las realizaciones del desorden) tenemos que la energía la podemos escribir como $E = q^2$, con q el número de onda del electrón. La ecuación de Schrödinger (B.1) puede ser reescrita en la forma:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \left[q^2 - \sum_{-\infty}^{\infty} U_n \delta(x - x_n) \right] \Psi(x) = 0 \quad (\text{B.2})$$

La ecuación anterior tiene la misma estructura que las ecuaciones de Hamilton para el modelo del oscilador armónico pateado (5.5), por lo tanto la estructura de los autoestados en el modelo de Kronig-Penney puede ser analizado mediante el estudio de la evolución temporal del oscilador armónico pateado.

Apéndice C

Procesos estocásticos

C.1. Proceso de Wiener

Un proceso de Wiener es un proceso estocástico gausiano y markoviano caracterizado por la ecuación de Fokker-Planck ¹

$$\frac{\partial p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial w_i^2} p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0) \quad (\text{C.1})$$

donde $p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0)$ representa la densidad probabilidad condicional de que el sistema, estando en (\mathbf{w}_0, t_0) , pase a (\mathbf{w}, t) , $\mathbf{w} = (w_1, w_2, \dots, w_n)$ son las coordenadas que describen la evolución del proceso estocástico y t es el tiempo.

La solución a la ecuación (C.1) utilizando condiciones iniciales deterministas ($p(w, t_0 | w_0, t_0) = \delta(w - w_0)$) es

$$p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0) = \left[\frac{2\pi}{(t - t_0)} \right]^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{[\mathbf{w} - \mathbf{w}_0]^2}{2(t - t_0)}}, \quad (\text{C.2})$$

donde n es el número de componentes del vector \mathbf{w} . De la ecuación (C.2) se deriva que

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_0 &= \langle \mathbf{w}(t) \rangle \\ \langle [w_i(t) - w_{0i}] [w_j(t) - w_{0j}] \rangle &= (t - t_0) \delta_{ij}. \end{aligned}$$

¹La ecuación de Fokker-Planck es una ecuación diferencial parcial que describe la evolución de la distribución de probabilidad condicional del proceso estocástico.

El proceso de Wiener es frecuentemente llamado movimiento browniano, ya que la ecuación (C.1) es exactamente la misma que la ecuación diferencial de difusión que describe el movimiento browniano.

A partir de la solución (C.2) se obtienen las siguientes propiedades para el proceso de Wiener [11]

- Debido a que la varianza de $w(t)$ se vuelve infinita conforme $t \rightarrow \infty$, las realizaciones de $w(t)$ son muy variables;
- El proceso de Wiener es un proceso no diferenciable con probabilidad 1, sin embargo este proceso es continuo con probabilidad 1;
- Los incrementos de $w(t)$ son variables aleatorias independientes;
- Las funciones de autocorrelación definidas por $\langle w(t)w(s) \mid w_0, t_0 \rangle \equiv \int dw_1 dw_2 w_1 w_2 p(w_1, t; w_2, s \mid w_0, t_0)$ toman el valor de

$$\langle w(t)w(s) \mid w_0, t_0 \rangle = \min(t - t_0, s - t_0) + w_0^2.$$

C.2. Proceso estocástico de Ornstein-Uhlenbeck

El proceso estocástico de Ornstein-Uhlenbeck está definido por la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} ((D\mathbf{x})_i p) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N K_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} (p), \quad (\text{C.3})$$

en donde se hace la abreviación $p = p(\mathbf{x}, t \mid \mathbf{x}_0, t_0)$, D y K son matrices constantes de $N \times N$ con elementos D_{ij} y K_{ij} respectivamente. A esta ecuación de Fokker-Planck, le corresponde una ecuación diferencial estocástica de la forma [11]

$$d\mathbf{x}(t) = -D\mathbf{x}(t) + Bd\mathbf{W}(t), \quad (\text{C.4})$$

con $K = BB^T$ y $\mathbf{W}(t)$ es un proceso estocástico multivariable de Wiener. La solución al sistema de ecuaciones anteriores es de la forma

$$\mathbf{x}(t) = e^{-At}\mathbf{x}(0) + \int_0^t e^{-A(t-t')} Bd\mathbf{W}(t), \quad (\text{C.5})$$

siendo $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ las condiciones iniciales. La ecuación (C.5) implica que $\langle \mathbf{x}(t) \rangle = e^{-(At)} \langle \mathbf{x}(0) \rangle$ y que la función de correlación viene dada por

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}(t) \mathbf{x}^T(s) \rangle &\equiv \left\langle [\mathbf{x}(t) - \langle \mathbf{x}(t) \rangle] [\mathbf{x}(s) - \langle \mathbf{x}(s) \rangle]^T \right\rangle \\ &= e^{-At} \langle \mathbf{x}(0), \mathbf{x}^T(0) \rangle e^{-As} + \int_0^{\min(t,s)} e^{-A(t-t')} BB^T e^{-A^T(s-t')} dt'. \end{aligned}$$

Por simplicidad en lo que sigue consideraremos la condición inicial determinista $\mathbf{x}_0 = 0$.

Si A tiene sólo autovalores con parte real positiva, una solución estacionaria existe y tiene la forma

$$\mathbf{x}_s = \int_{-\infty}^t e^{-A(t-t')} B d\mathbf{W}(t) \quad (\text{C.6})$$

y

$$\langle \mathbf{x}_s(t) \mathbf{x}_s^T(s) \rangle = \int_{-\infty}^{\min(t,s)} e^{-A(t-t')} BB^T e^{-A^T(s-t')} dt'. \quad (\text{C.7})$$

La correspondiente solución estacionaria de la ecuación (C.3) es una distribución de probabilidad gaussiana dada por

$$p_s(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-N} \text{Det} \left[E^{-\frac{1}{2}} \right] e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N B_{ij}^{-1} x_i x_j}, \quad (\text{C.8})$$

donde \mathbf{E} es la matriz de covarianza definida por

$$E_{ij} = \langle x_i x_j \rangle = \int \rho_s(\mathbf{x}) x_i x_j d^N x \quad (\text{C.9})$$

y está relacionada con las matrices K y D a través de la ecuación $DE + EA^T = K$.

En la ecuación (C.8) se ha usado el hecho de que $A_i = \langle x_i \rangle = \int \rho_s(\mathbf{x}) x_i d^N x = 0$, ya que hemos supuesto que $x_0 = 0$.

Apéndice D

Ley de Fourier

Para definir la conductividad térmica consideremos una barra de metal a lo largo de la cual la temperatura varía lentamente a través de la posición \mathbf{x} . Sin fuentes o sumideros de calor al final de la barra para mantener el gradiente de temperatura, el extremo caliente se enfriaría y el extremo frío se calentaría, es decir la energía térmica fluiría en sentido opuesto al gradiente de temperatura. Definimos \mathbf{J}_Q como la cantidad de calor transportado por unidad de superficie y por unidad de tiempo, esta cantidad está relacionada con el gradiente de temperatura a través de la ley de Fourier

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) = -\kappa \nabla T(\mathbf{x}, t), \quad (\text{D.1})$$

donde κ es la conductividad térmica y es en general un tensor ya que el flujo de energía no necesariamente tiene que estar en la dirección del gradiente de temperatura. En el caso de un cristal con la suficiente simetría (cristal cúbico simple) κ tiene una representación diagonal. La ecuación (D.1) se asume que sea válida cerca del equilibrio lo cual implica que se debe tener gradientes de temperatura pequeños. Para que la ley de Fourier tenga sentido se debe poder definir una temperatura local para un volumen pequeño desde el punto de vista macroscópico, pero microscópicamente largo, esto es lo que se conoce como hipótesis de equilibrio local.

En el caso unidimensional, integrando la ecuación (D.1) con respecto a x obtenemos la ley de Fourier en su forma integral.

$$\int_{x_1}^{x_2} \mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) dx = \kappa \Delta T, \quad (\text{D.2})$$

donde $\Delta T = T(x_2, t) - T(x_1, t)$ es la diferencia de temperatura entre el punto x_2 y x_1 .

Si se tiene una situación estacionaria, es decir suministramos calor al extremo caliente de la barra tan rápido como el calor que fluye hacia el extremo frío, el gradiente de temperatura y flujo de calor no dependen del tiempo. Si además suponemos que el flujo de calor es uniforme (no depende de x) obtenemos

$$J_Q L = \kappa \Delta T. \tag{D.3}$$

El flujo de calor es inversamente proporcional a $L = x_2 - x_1$ ya que κ no depende de L .

Bibliografía

- [1] Z. Wang *et al.*, *Science* **317**, p. 787 (2007); A. Nitzan *Science* **317**, 759 (2007)
- [2] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77*, Cambridge University Press (1986).
- [3] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole (1976).
- [4] Freeman J. Dyson *Phys. Rev.* **92**, p. 1331 (1953).
- [5] Kazushige Ishii, *Suppl. Prog. Theor. Phys.* **53**, p. 77 (1973).
- [6] F. M. Izrailev, T. Kottos, G.P Tsironis, *Phys. Rev. B* **52**, p. 3274 (1995).
- [7] Ping Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena*, Academic Press, San Diego, (1995).
- [8] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, p. 1492 (1958).
- [9] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C Licciardello, and T.V Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, p. 673 (1979).
- [10] Bernhard Kramer and Angus MacKinnon *Rep. Prog. Phys.* **56**, p. 1469 (1993).
- [11] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods* (Springer) (1985).
- [12] H. Matsuda, K. Ishii, *Suppl. Prog. Theor. Phys.* **45**, p. 56 (1970).

- [13] Philips P, Wu H-L and Dunlap D. H., *Mod. Phys. Lett. B* **4**, p. 1249 (1990).
- [14] A. Bovier, *J. Phys. A* **25**, p. 1021 (1992).
- [15] F.A.B.F de Moura and M.L. Lyra, *Phys. Rev. Lett.* **81**, p. 3735 (1998).
- [16] F. M. Izrailev and A.A Krokhnin, *Phys Rev. Lett* **82**, p. 4062 (1999).
- [17] U. Kuhl, F.M Izrailev, A. Krokhnin, and H.J Stockmann, *Appl. Phys. Lett.* **77**, p. 633 (2000).
- [18] F. M. Izrailev and N. M. Makarov *Phys. Rev. Lett.* **102**, p. 203901 (2009).
- [19] J. C. Hernandez-Herrejon, F. M. Izrailev, and L. Tessieri, *Physica E* **40**, p. 3137 (2008).
- [20] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [21] F. A. B. F. de Moura, M. D. Coutinho-Filho, and E. P. Raposo, *Phys. Rev. B* **68**, p. 012202 (2003).
- [22] F. A. B. F. de Moura, L. P. Vianna and A. C. Frery *Phys Rev B* **73**, p. 212302 (2006).
- [23] P. G. Bergmann and J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **99**, p. 578 (1955).
- [24] J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **114**, p. 1192 (1959).
- [25] J. L. Lebowitz and P. G. Bergmann, *Ann. Phys.* **1**, p. 1 (1957).
- [26] Robert J. Rubin and William L. Greer *J. Math. Phys.* **12**, p. 1686 (1971).
- [27] A. J. O'Connor and J. L. Lebowitz *J Math. Phys.* **15**, p. 692 (1974).
- [28] S. Nosé , *J. Chem. Phys.* **81**, p. 511 (1984).
- [29] S. Lepri, R. Livi, and A. Politi *Phys. Rep.* **377**, p. 1-80 (2003).

- [30] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, E. Lieb, *J. Math. Phys.* **8**, p. 1073 (1967).
- [31] S. Kashiwamura and E. Teramoto, *Suppl. Progr. Theoret. Phys* **23**, p. 207 (1962).
- [32] G. Casati, I. Guarneri, F. M. Izrailev and R. Scharf, *Phys. Rev. Lett.* **64**, p. 5 (1990).