

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluable y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Título

Teoría, modelado y simulación del transporte de calor en sistemas de baja dimensión

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la Universidad
Nacional de General Sarmiento

Autor: Roberto Antonio Barreto

Director: María Florencia Carusela
Co-Director: Alejandro Gabriel Monastra

Fecha: 21 de Mayo de 2020

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluable y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

FORMULARIO "E" TESIS DE POSGRADO

Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis: a)

- a) Liberar el contenido de la tesis para acceso público.*
- b) Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:*
- c) Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años.*

a. Título completo del trabajo de Tesis: **Teoría, modelado y simulación del transporte de calor en sistemas de baja dimensión.**

b. Presentado por (Apellido/s y Nombres completos del autor): **Barreto Roberto Antonio.**

c. E-mail del autor: **rbarreto@campus.ungs.edu.ar**

d. Estudiante del Posgrado (consignar el nombre completo del Posgrado): **Doctorado en Ciencia y Tecnología.**

e. Institución o Instituciones que dictaron el Posgrado (consignar los nombres desarrollados y completos): **Universidad Nacional de General Sarmiento.**

f. Para recibir el título de (consignar completo): **Doctor en Ciencia y Tecnología.**

a) Grado académico que se obtiene: **Doctorado**

b) Nombre del grado académico: **Doctor**

g. Fecha de la defensa: **21 / 05 /2020**
día mes año

h. Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): **Carusela María Florencia.**
Co-Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): **Monastra, Alejandro Gabriel.**

i. Tutor de la Tesis (Apellidos y Nombres): **Claudio Daniel El Hasi.**

j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: -----

k. Descripción física del trabajo de Tesis (cantidad total de páginas, imágenes, planos, videos, archivos digitales, etc.): **141 páginas, 31 imágenes.**

l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis: **Alcance para la comunidad científica internacional.**

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves): **Transporte de calor, Fonónica, Termodinámica fuera del equilibrio, Sistemas de baja dimensión.**

n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

Se estudia el transporte de calor en sistemas de baja dimensión (cadenas y láminas de átomos) que pueden vibrar en tres dimensiones, los cuales se encuentran sometidos a gradientes de temperatura y tensiones. Se analiza el rol de los modos vibracionales longitudinales, transversales y flexurales en la corriente y conductividad térmica. Para aproximaciones armónicas de los potenciales se resuelven analíticamente las ecuaciones de Langevin/Fokker-Planck obteniendo correlaciones espacio-temporales. Para el caso de potenciales anarmónicos generales se recurre a simulaciones de dinámica molecular. Analizando efectos de tamaño finito se encuentra que existe transporte anómalo de calor. En sistemas con asimetría estructural se analiza además el fenómeno de rectificación térmica. Para cadenas de átomos se extendió la teoría de fluctuaciones hidrodinámicas al caso no lineal con vibraciones en 3D. Analizando las correlaciones espacio-temporales de los modos de calor y sonido, se caracteriza el transporte anómalo.

o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

O transporte de calor é estudado em pequenos sistemas (cadeias e lâmina) que podem vibrar em três dimensões, sujeito a gradientes de temperatura e estresse. É analisado o papel dos modos vibracional longitudinal, transversal e flexural em corrente térmica e condutividade térmica. Para aproximações harmônicas dos potenciais, as equações de Langevin/Fokker-Planck são resolvidas analiticamente obtendo correlações espaço-temporais. No caso de potenciais anarmônicos gerais, simulações de dinâmica molecular são usadas. Analisando efeitos de tamanho finito um transporte de calor é encontrado.

Em sistemas com assimetria estrutural, também é analisado o fenômeno de retificação térmica. Para cadeias de átomos, a teoria das flutuações hidrodinâmicas foi estendida ao caso não linear com vibrações 3D. Analisando as correlações espaço-temporais dos modos de calor e som, o transporte anômalo é caracterizado.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

In this thesis I study the heat transport in low dimensional systems (atomic chains and membranes), that can vibrate in three dimensions. The systems are subjected to temperature gradients and mechanical stress. I analyzed in detail the role of longitudinal, transverse and flexural modes on heat current and thermal conductivity. For harmonic approximation of the potentials, Langevin/Fokker-Planck equations are analytically solved, obtaining spatio-temporal correlations. For the case of general anharmonic potentials, molecular dynamic simulations are performed. Analyzing small size effects, anomalous heat transport was found. Besides, the phenomenon of thermal rectification in systems with structural asymmetry is analyzed.

For atomic chains, the nonlinear fluctuating hydrodynamic theory was extended to vibrations in 3D. Analyzing the spatio-temporal correlations of sound and heat modes, the anomalous transport is characterized.

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluable y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

q. Aprobado por (Apellidos y Nombres del Jurado): **Adrián Adolfo Budini, Rafael González, Aurora Diana Rubio.**

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado: **Budini Adrián**

Firma del autor de la tesis: **Barreto Roberto Antonio**

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Título

Teoría, modelado y simulación del transporte de calor en sistemas de baja dimensión

Publicaciones:

1. Roberto Barreto, Alejandro Monasterio, M. Florencia Carusela, "**Nonlinear fluctuating hydrodynamics with many conserved fields: The case of a three-dimensional anharmonic chain**", Physical Review E 100, 022118 (2019).
2. Roberto Barreto, Alejandro Monasterio, M. Florencia Carusela,, "**Thermal conductance of suspended nanoribbons: interplay between strain and interatomic potential nonlinearity**", JSTAT (2017)
3. Roberto Barreto, Agustín Mancardo Viotti, Alejandro Monasterio, M. Florencia Carusela, "**Thermal transport in a 2D stressed nanostructure with mass gradient**", Paper in Physics, Vol 7, ART. 070008 (2015).

Las siguientes son dos publicaciones no relacionadas directamente a la temática de la presente tesis, pero en donde he realizado una colaboración menor:

4. Natalia Beraha, Roberto Barreto, Alejandro Soba, M Florencia Carusela, "Phononic heat transfer through a one dimensional system subject to two sources of nonequilibrium", Physica A 433, 9–16 (2015).
5. Natalia Beraha, Roberto Barreto, Alejandro Soba, M Florencia Carusela, "Transferencia de calor resonante en una cadena unidimensional con acoplamiento variable", Anales de la Asociación de Física Argentina. Vol 24 N°2 (2013).

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Aportes Originales:

(Especificar cuales son los aportes originales o innovadores conseguidos en la realización de esta tesis. Indicar donde se encuentran. Máximo una carilla)

Hasta el momento los modelos teóricos y computacionales de sistemas de baja dimensión consistían en átomos que vibran en una sola dimensión (o a lo sumo dos en algún caso muy particular). El aporte de este trabajo es generalizar estos modelos permitiendo a los átomos moverse en un espacio de tres dimensiones, lo que origina la presencia de nuevos modos vibracionales acoplados entre sí a través de interacciones no lineales, afectando el transporte térmico. Este enfoque más realista ya ha sido estudiado a través de dinámica molecular con potenciales empíricos, comparándose en algunos casos con observaciones experimentales. Sin embargo, aún restaba un estudio teórico general a partir de primeros principios, que permitiera entender el rol de estos modos en el transporte de calor.

Otro aporte de esta tesis es considerar condiciones de contorno más acordes a situaciones experimentales donde los dispositivos suelen estar suspendidos y fijados por sus extremos. Estas condiciones de contorno pueden ser críticas para sistemas de tamaño pequeño. Además se ha considerado la aplicación de una tensión uniaxial, analizando sistemáticamente su efecto sobre los modos vibracionales y en consecuencia sobre el transporte de calor. Se determinó que para ciertos valores de los parámetros algunos de estos modos son localizados lo que reduce la conductividad térmica.

Para el caso de cadenas de átomos con interacciones no lineales, se ha extendido la teoría no lineal de fluctuaciones hidrodinámicas al caso de vibraciones 3D. Esto representa un salto cualitativo ya que en la literatura hasta la fecha únicamente se habían considerado vibraciones en 1D, prediciendo solo la presencia de un modo de calor y dos de sonido longitudinales. La generalización teórica desarrollada en esta tesis, predice además la presencia de cuatro modos de sonido transversales con propiedades estadísticas diferenciadas. Esto permitió desacoplar las contribuciones anómalas y normales al transporte de calor.

Todos los resultados teóricos obtenidos fueron contrastados con simulaciones de dinámica molecular mostrando un muy buen acuerdo entre ellos. Esto evidencia que las herramientas teóricas aportadas por esta tesis son relevantes para comprender, a partir de primeros principios, el transporte de calor en baja dimensión.

Teoría, modelado y simulación del transporte de calor en sistemas de baja dimensión

Autor: Barreto Roberto

21 de Mayo de 2020

Una tesis realizada para el grado de Doctor en Ciencia y Tecnología
Área de Física del Instituto de Ciencias

Universidad Nacional de General Sarmiento

Supervisada por:

Directora: Dra. Maria Florencia Carusela.

Co-Director: Dr. Alejandro Gabriel Monastra.

21 de Mayo de 2020

Dedicatoria

Yo quisiera dedicar esta tesis doctoral a mi familia, quien con su esfuerzo y dedicación de muchos años, han sido un respaldo importante en mi educación y formación.

Agradecimientos

Primero y principalmente, yo quisiera agradecer a la Dra. Maria Florencia Carusela, por haber sido parte de mi formación académica durante los últimos 10 años, por haberme dado su confianza y la posibilidad de crecer en el ámbito académico.

En segundo lugar quisiera agradecer a mi consejero académico, Dr. Claudio Daniel El Hasi, quien desde sus palabras siempre me ha apoyado a continuar progresando, y quien por sobre todas las cosas ha sido una buena persona conmigo.

En tercer lugar agradecer a mi co-director, Dr. Alejandro Gabriel Monastrea, quien ha colaborado en mi formación doctoral.

En cuarto lugar agradecer al señor Dr. Joachim Ankerhold, por haberme recibido en su grupo de investigación en una pasantía realizada en la Universidad de Ulm-Alemania.

Finalmente yo también quisiera agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet), por haber respaldado mi formación de posgrado a través de una beca doctoral.

Lista de Publicaciones

1. Roberto Barreto, Alejandro Monastera, M. Florencia Carusela, “*Nonlinear fluctuating hydrodynamics with many conserved fields: The case of a three-dimensional anharmonic chain*”. Physical Review E 100, 022118 (2019).
2. Roberto Barreto, Alejandro Monastera, M. Florencia Carusela, “*Thermal conductance of suspended nanoribbons: interplay between strain and interatomic potential nonlinearity*”, JSTAT (2017)
3. Roberto Barreto, Agustín Mancardo Viotti, Alejandro Monastera, M. Florencia Carusela, “*Thermal transport in a 2D stressed nanostructure with mass gradient*”. Paper in Physics, Vol 7, ART. 070008 (2015).

Las siguientes son dos publicaciones no relacionadas directamente a la temática de la presente tesis, pero en donde he realizado una colaboración menor:

4. Natalia Beraha, Roberto Barreto, Alejandro Soba, M Florencia Carusela, “*Phononic heat transfer through a one dimensional system subject to two sources of nonequilibrium*”. Physica A 433, 9–16 (2015).
5. Natalia Beraha, Roberto Barreto, Alejandro Soba, M Florencia Carusela, “*Transferencia de calor resonante en una cadena unidimensional con acoplamiento variable*”. Anales de la Asociación de Física Argentina. Vol 24 N°2 (2013).

Contenidos

	Página
Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Lista de Publicaciones	III
Índice de Figuras	VII
Índice de Cuadros/Tablas	XIV
Capítulo I: Introducción	1
I.1. Nanotecnología y transporte térmico	1
I.2. Fonónica	5
I.3. Ley de Fourier y transporte anómalo de calor	7
Capítulo II: Modelo General	14
II.1 Topología: Lámina bidimensional	14
II.2 Interacciones entre átomos	17
II.3 Reservorios térmicos	21
II.4 Condiciones de contorno	25
II.5 Ecuaciones de movimiento	28

II.6 Corriente de calor	30
II.7 Métodos para calcular la conductividad térmica	33
Capítulo III: Lámina bidimensional	35
III.A Láminas con gradación de masas (2D)	35
III.A.1 Ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck en la aproximación armónica	38
III.A.2 LFP y MD: Similitudes y diferencias	43
III.A.3 Correlaciones temporales y espaciales	43
III.A.4 Perfiles de temperatura	47
III.A.5 Flujo de calor y rectificación térmica	48
III.A.5.1 Dependencia en el gradiente térmico	50
III.A.5.2 Dependencia en el estiramiento	52
III.A.5.3 Dependencia en la longitud	53
III.A.6 Resumen	54
III.B Anarmonicidades y Modos Vibracionales (3D)	57
III.B.1 Resultados numéricos. Parámetros	57
III.B.2 Rol del término cuártico	59
III.B.3 Rol del término cúbico	63
III.B.4 Efecto tamaño en la conductancia	67

III.B.5 Resumen	69
Capítulo IV: Cadena 3D	71
IV.1 Modelo y Equilibrio Global	71
IV.2 Teoría No Lineal de Fluctuaciones Hidrodinámicas	75
IV.2.1 Campos Mesoscópicos y Corrientes	75
IV.2.2 Ruido, difusión y correlaciones espacio-temporales	82
IV.3 Simulaciones de dinámica molecular	85
IV.4 Resumen	91
Resultados	91
Capítulo V	93
Conclusiones y extensiones a futuro	93
Apéndices	97
A. Aproximación armónica de la energía potencial para LFP	97
B. Modos flexurales no lineales	100
C. Ecuaciones complementarias para la Teoría No Lineal de Fluc- tuaciones Hidrodinámicas	104
Bibliografía	112

Índice de Figuras

1.	Ejemplos de materiales y dispositivos tecnológicos en distintas escalas [2].	1
2.	Número de publicaciones sobre transporte de calor a partir del año 2000, encontrados sólo por palabras claves en las leyendas (fuente: Web of Science) [2].	3
3.	Grafito en estado sólido y estructura atómica de grafito (izquierda). Cada capa de la estructura del grafito es una lámina de grafeno (derecha).	3
4.	Estructura de un panal de abejas: grafeno armchair y grafeno zizag. Ambos estructuras se diferencian por los átomos del borde.	4
5.	Frecuencias de sonido en el rango de los centímetros (izquierda), frecuencias de hipersonido en el rango de los micrómetros (centro) y frecuencias de calor en el rango de los nanómetros (derecha), [19].	6
6.	Espectro de frecuencias fonónicas.	7

7.	Esquema de una lámina de átomos (topología 2D). Los extremos en la dirección x se encuentran fijos, y la primera ($i_x = 1$) y última ($i_x = N_x$) filas de partículas están acopladas a dos baños térmicos a diferente temperatura, T_L (rojo) y T_R (azul) respectivamente. Las partículas pueden vibrar en las direcciones x - y (2D) o en las direcciones x - y - z (3D).	15
8.	Corriente de calor J vs N , para condiciones de frontera libre y fijo. Los resultados corresponden a: (a) reservorio Gaussiano blanco; (b) modelo de Rubin.	25
9.	Izquierda: Lámina bidimensional de grafeno con extremos libres. Derecha: Nanobanda de grafeno suspendida de dos de sus extremos.	26
10.	Izquierda: Fullerenos C60. Derecha: Nanotubo de carbono. . . .	27
11.	Esquema de la lámina y de una sección transversal por donde fluirá la corriente térmica de izquierda a derecha de la misma. La corriente será la suma de las corrientes de todo enlace individual que atraviese dicha superficie.	31

12. Función de autocorrelación temporal normalizada para algunas partículas seleccionadas en la posición x (arriba) e y (abajo). En todas las figuras $M_L = 1.6$, $M_R = 0.4$, constante de los resortes $k_2 = 1$, y longitud natural $l_0 = 1$. $(N_x, N_y) = (9, 5)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$ 44
13. Función de autocorrelación temporal normalizada para las velocidades en x (arriba) e y (abajo) de algunas partículas seleccionadas. Mismos valores que la Fig.(12). 45
14. Función de correlación espacial normalizada para x (izquierda) e y (derecha), de una partícula en la posición $(i_x, i_y) = (12, 6)$. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$. . . 46
15. Función de correlación espacial normalizada para las velocidades en x (izquierda) e y (derecha), de una partícula en la posición $(i_x, i_y) = (12, 6)$. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$ 47
16. Perfiles de temperatura cinético. LFP (izquierda) y MD (derecha). En ambos casos: $(N_x, N_y) = (9, 5)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-6}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-7}$, $a_x = 1.2$ 47
17. Diferencias en las conductancias como una función del cociente de las masas M_L/M_R . $(N_x, N_y) = (20, 20)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-6}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-7}$, $a_x = 1.10$ 50

18.	Corriente total por fila J/N_y como una función de ΔT . $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, $a_x = 1.0$	52
19.	Conductancia promedio por fila como función del estiramiento longitudinal. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$	53
20.	Conductividad (parte superior) y conductancia (parte inferior) promedio por cadena, como una función de la longitud del sistema. La línea azul corresponde a los cálculos teóricos realizados a través de las ecuaciones de LFP. $N_y = 5$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, $a_x = 1.0$	54
21.	Constante elásticas efectivas: Longitudinal (k_{eff}) y Transversal ($k_{\perp}$), como función de α para $\beta = 16.93$ (fila superior) y como función de β para $\alpha = 0$ (fila inferior). En todos los casos $k_2 = 1.0$ y $l_o = 1.0$. $\epsilon = 0$ (puntos negros), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados cian oscuro) y $\epsilon = 0.1$ (triángulos magenta).	59
22.	Conductancia C como una función de β para diferentes valores de ϵ . En ambos casos 2D (izquierda) y 3D (derecha), $\epsilon = 0$ (círculos), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados), $\epsilon = 0.1$ (triángulos) y $\epsilon = 0.15$ (diamantes), $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$ y $\alpha = 0$	60

23. Espectros de desplazamientos longitudinales (paneles izquierdos) y espectros de desplazamientos flexurales (paneles derechos), para el caso 3D. La fila superior corresponde a $\beta = 4$ y la fila inferior corresponde a $\beta = 20$. En cada panel, la línea sólida negra corresponde a un caso sin tensión mecánica ($\epsilon = 0$) y la línea sólida magenta corresponde a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\alpha = 0$, $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$. 62
24. Conductancia C como una función de α para diferentes valores de ϵ . En ambos sistemas, 2D (izquierda) y 3D (derecha), $\epsilon = 0$ (puntos), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados), $\epsilon = 0.1$ (triángulos) y $\epsilon = 0.15$ (diamantes). $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$ y $\beta = 16.93$ 64
25. Espectros de desplazamientos longitudinales (panel izquierdo) y flexurales (panel derecho) para el caso 3D. La fila superior corresponde a $\alpha = -2.0$ y la inferior a $\alpha = -6.0$. En cada panel, la línea sólida negra corresponde al caso donde no existe estiramiento longitudinal ($\epsilon = 0$) y la línea sólida magenta a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\beta = 16.93$, $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$ 67

26. Panel izquierdo: Conductancia (C) como una función de N_y (ancho de la red), 2D (rojo) y 3D (verde) con $N_x = 50$. Panel derecho: Conductancia (C) como una función de N_x (longitud de la cadena), 2D (rojo) y 3D (verde) con $N_y = 20$. En ambas figuras, los círculos corresponden a $\epsilon = 0$ y los triángulos a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\beta = 16$, $\alpha = -5$, $T_L = 3, 8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2 \cdot 10^{-5}$ 68
27. Esquema de la cadena. La partícula azul ($n = 0$) se encuentra fija. Las restantes partículas pueden moverse en las tres direcciones. 72
28. Funciones de autocorrelación para diferentes tiempos: Paneles izquierdos (a) y (d) $\mathcal{S}_{1,1}$ (modo de calor), paneles del centro (b) y (e) $\mathcal{S}_{2,2}$ (modo de sonido longitudinal) y paneles derechos (c) y (f) $\mathcal{S}_{4,4}$ (modo de sonido transversal). Las flechas verticales indican la posición teórica para los picos de sonidos en ct . La temperatura es $T = 1.0$, y los paneles superiores (a), (b) y (c) corresponden a elongaciones $\ell = 1.0$ y los paneles inferiores (d), (e) y (f) a elongaciones $\ell = 1.1$ 88

29.	Funciones de autocorrelación reescaladas y desplazadas para diferentes tiempos. (a) Modo de calor $\mathcal{S}_{1,1}$ superpuesto a una función Levy $5/3$ reescalada. (b) Modo de sonido longitudinal $\mathcal{S}_{2,2}$ superpuesto a una función KPZ reescalada. (c) Modo de sonido transversal $\mathcal{S}_{4,4}$ superpuesto a una función Gaussiana normalizada. $T = 1.0$, $\ell = 1.0$	90
30.	Solución temporal de $f(t)$	101
31.	Algunos modos normales no lineales para $N = 8$. (a)-(c) corresponde a las frecuencias más bajas, siendo modos deslocalizados. (d)-(f) corresponde a modos con frecuencia más altas, presentando localización. Todos los modos están normalizados a la misma energía.	103

Índice de Cuadros/Tablas

1.	α_{2D}^* para diferente valores de ϵ	65
2.	α_{3D}^* para diferente valores de ϵ	65
3.	Velocidades numéricas y teóricas de las correlaciones de los modos de sonido longitudinal y transversal.	89
4.	Exponentes característicos para los modos de calor, de sonido longitudinal y de sonido transversal.	89

Capítulo I: Introducción

I.1. Nanotecnología y transporte térmico

La nanotecnología es la ciencia que estudia el diseño y la utilización de materiales y dispositivos en escala nanométrica (10^{-9}m). La miniaturización de estructuras y dispositivos tecnológicos ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas, con enormes avances en diferentes disciplinas científicas como física, química, ciencia de los materiales, biología, medicina, e ingeniería [1]. En la Fig.(1) se muestran a modo de ejemplos algunas estructuras y dispositivos tecnológicos en diferentes escalas que se han convertido en protagonistas.

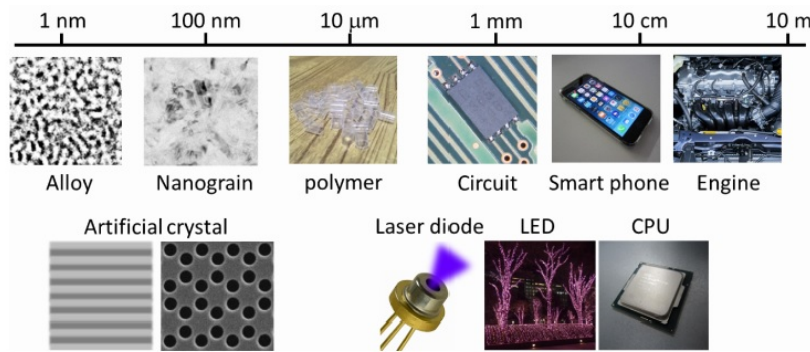


Figura 1: Ejemplos de materiales y dispositivos tecnológicos en distintas escalas [2].

Los materiales y dispositivos con longitudes de hasta el orden de los 100 nm son considerados nanométricos. Para tener una referencia, estos son tamaños mucho menores al diámetro de un cabello humano que es de unos 100.000 nm. En estas escalas los sistemas son de baja dimensión, es decir que el movimiento de electrones o excitaciones dentro del material en una o más direcciones está fuertemente restringido, teniendo el sistema una dinámica que responde a una baja dimensionalidad (ej. gases de electrones bidimensionales, nanotubos, puntos cuánticos).

Las respuestas dinámicas y energéticas de estos sistemas de baja dimensión son muy diferentes a sus contrapartes macroscópicas, ya que los efectos

cuánticos y de tamaño se tornan relevantes y las propiedades físicas del material como punto de fusión, conductividades térmica y eléctrica, permeabilidad magnética y reactividad química pueden presentar características diferentes.

En particular en las últimas dos décadas, ha cobrado una enorme atención en la comunidad científica el estudio de la física de la transferencia de calor y la gestión térmica principalmente en pequeñas escalas. Este nuevo interés fue impulsado fundamentalmente por los avances de la industria electrónica.

Cada vez se busca diseñar dispositivos con un mayor nivel de empaquetamiento en el rango de los cientos de nanómetros. Esto hace que uno de los desafíos más importantes sea lograr una adecuada gestión térmica para controlar el calentamiento por el alto aumento del consumo de potencia en dimensiones tan pequeñas, y así evitar el daño o el deterioro de la vida útil del dispositivo.

Una forma efectiva de enfriamiento en estas escalas son los dispositivos termoeléctricos, como una forma efectiva de convertir calor en electricidad. Otra posibilidad son los dispositivos con una alta capacidad para transferir calor hacia disipadores y partes menos sensibles de los dispositivo. Las arquitecturas térmicas en estas escalas deberán por lo tanto contener unidades con alta y baja conductividades térmicas que operen en forma cooperativa. En este escenario materiales como el C y el Si se han convertido en protagonistas de esta carrera por una gestión térmica funcional.

Simplemente para tener una idea de la relevancia que ha tomado esta cuestión, sólo en el ámbito académico, en la Fig.(2) se muestra cómo se ha incrementado el número de publicaciones relacionadas al problema del transporte de calor en la nanoescala, tendencia que continúa en aumento.

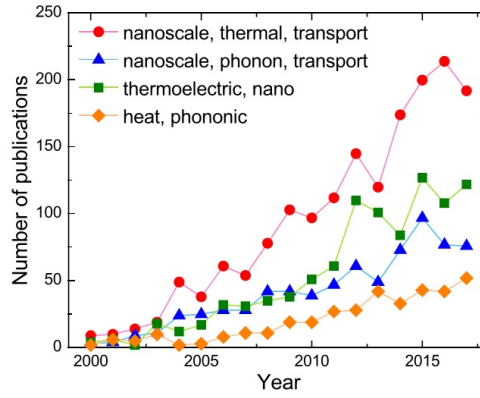


Figura 2: Número de publicaciones sobre transporte de calor a partir del año 2000, encontrados sólo por palabras claves en las leyendas (fuente: Web of Science) [2].

Además del Si, el grafeno se convirtió en la plataforma ideal para estudiar propiedades de transporte térmico en sistemas de baja dimensión [3]. En el año 2004 el aislamiento de una hoja de grafeno a partir de una sola capa de grafito [4], les otorgaría a los investigadores Konstantín Novoselov y Andréy Geim el Premio Nobel de Física (2010), abriendo nuevos horizontes de investigación en nanotecnología.

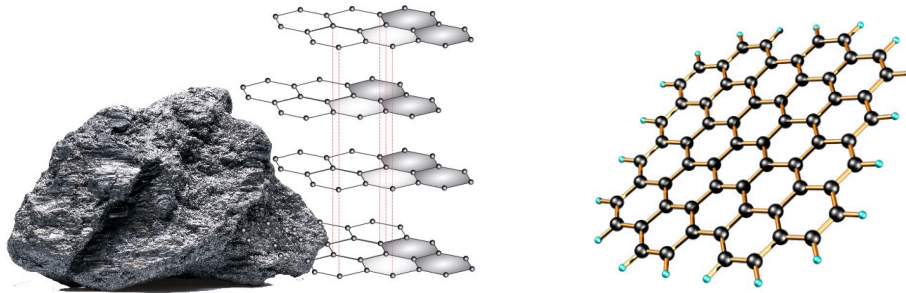


Figura 3: Grafito en estado sólido y estructura atómica de grafito (izquierda). Cada capa de la estructura del grafito es una lámina de grafeno (derecha).

Se ha encontrado que el grafeno posee entre sus asombrosas propiedades, una mayor conductividad térmica que el diamante y el cobre. Además, dado que son estructuras de baja dimensión, se ha encontrado que los bordes,

contornos o cómo se corte el material afectan notoriamente sus propiedades térmicas. Por ejemplo se sabe que nanobandas de grafeno presentan conductividades térmicas diferentes dependiendo de que el corte sea tipo zigzag o armchair[5, 6].

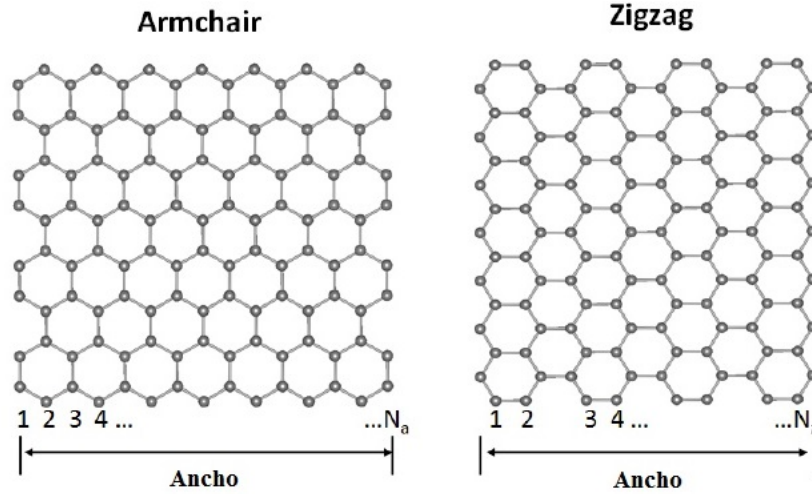


Figura 4: Estructura de un panel de abejas: grafeno armchair y grafeno zigzag. Ambos estructuras se diferencian por los átomos del borde.

El auge de nuevas investigaciones basadas en trabajos experimentales y modelos computacionales de nuevos materiales y dispositivos, abrieron un nuevo e inesperado horizonte en relación al transporte de calor: la ley de Fourier que explica la conducción de calor, no se verifica en sistemas de baja dimensión.

Estudios basados fundamentalmente en grafeno, así como otras estructuras compuestas de C y Si, han mostrado que las características inherentes a la baja dimensionalidad de las estructuras, genera propiedades térmicas novedosas y diferentes a las que se encuentran en sistemas macroscópicos [7, 8, 9, 10]. Además desde un punto de vista tecnológico, se busca esencialmente aprovechar estas características tan novedosas, para implementar y diseñar dispositivos y nuevos materiales con:

1. Baja conductividad térmica: para ser utilizados en la conversión de calor en energía (termoelectricidad).

2. Alta conductividad térmica: para ser utilizados en arquitecturas térmicas que requieran una importante disipación.

Esto ha generado el desafío y la necesidad de nuevos estudios y aproximaciones no sólo experimentales y numéricas, sino teóricas de primeros principios que permitan comprender más cabalmente la física térmica subyacente en estas escalas.

I.2. Fonónica

El transporte de calor se debe fundamentalmente a electrones en metales, mientras que en materiales semiconductores está mediado principalmente por los fonones (vibraciones de la red cristalina). Sin embargo dependiendo de la temperatura, ambos portadores pueden contribuir a la energía térmica que se transfiera a lo largo de un sistema.

El nombre fonón proviene del término griego $\phi\omega\nu\eta$ (foné), que significa sonido o voz, y fue introducido en el año 1932 por el físico ruso Igor Tamm.

En mecánica clásica, el término fonón designa un modo normal de vibración en arreglos de átomos o moléculas. En mecánica cuántica se designan como cuasipartículas que obedecen las leyes de la mecánica cuántica, de la misma manera que los electrones y fotones. Representan estados cuantizados de los modos vibracionales de estructuras formadas por las partículas interactuantes.

Fenómenos fundamentales como vibraciones en resonadores mecánicos, ondas acústicas superficiales y conducción de calor, que se encuentran bien descritos por la física clásica macroscópica, deben ser reconsiderados en la nanoescala teniendo en cuenta los efectos del confinamiento, la dimensionalidad, la naturaleza atomística de la materia, y la interacción de fonones con otras partículas [11]. Los fenómenos surgidos a partir de las interacciones de los fonones con otras partículas como los electrones y fotones han permitido el desarrollo de un amplio abanico de aplicaciones tecnológicas: nanoelectrónica [12, 13], obtención de energías renovables [14, 15], nano y opto mecánica [16], tecnologías cuánticas [17] y terapia médica, imágenes y diagnósticos [18].

El sonido y el calor pueden ser descritos como vibraciones mecánicas

transmitidas a través de una estructura de átomos acoplados. Estas vibraciones pueden ser caracterizadas por fonones de diferentes frecuencias. Los modos de sonido oscilan a frecuencias bajas (kilohertz) propagándose grandes distancias a lo largo de la estructura. Sin embargo los modos de calor oscilan a frecuencias altas (terahertz) viajando distancias menores. Esta característica ha permitido a investigadores e ingenieros emplear diferentes estrategias para el control del sonido y la propagación del calor. Por ejemplo en la Fig.(5), se muestran cristales fonónicos con periodicidad isotrópica en la macro, micro y nano escala, con sus respectivos intervalos de frecuencia.

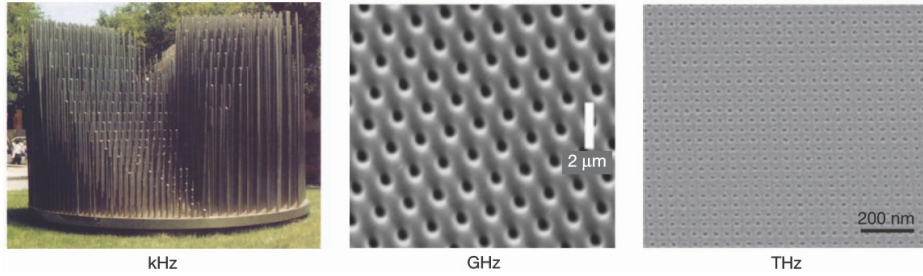


Figura 5: Frecuencias de sonido en el rango de los centímetros (izquierda), frecuencias de hipersonido en el rango de los micrómetros (centro) y frecuencias de calor en el rango de los nanómetros (derecha), [19].

La Fonónica es un campo emergente que busca comprender la naturaleza intrínseca del movimiento mecánico en materiales y dispositivos, enfocándose principalmente en propiedades acústicas y térmicas [20, 21, 22, 23].

El flujo de calor en dispositivos/estructuras con base de C o Si puede tener contribuciones electrónicas. Sin embargo a temperatura ambiente, estos materiales son ideales para explorar nuevas propiedades térmicas, debido a que la movilidad de los electrones se ve reducida por la dispersión de fonones [20]. Además a diferencia de las aplicaciones electrónicas, donde son relevantes los electrones cercanos al nivel de Fermi, en aplicaciones fonónicas se debe considerar toda la población de fonones en un amplio rango de frecuencias.

El arte de modificar el espectro de frecuencias para sistemas fonónicos confinados, permite no solo manipular la velocidad de grupo, la polarización y la densidad de estados, sino principalmente modificar el camino li-

bre medio de un fonón debido a sus interacciones con otros fonones. En cristales fonónicos a temperatura ambiente, este camino libre medio (L_{MFP}) puede rondar entre los 50 y los 300 nm, con una longitud de onda térmica $\lambda_0 = 1.48\hbar V_s / (k_B T)$ entre 1 y 2 nm, que es inversamente proporcional a la temperatura [19]. En la Fig.(6) se puede apreciar el espectro de frecuencias para cristales fonónicos, donde a temperatura ambiente los fonones podrían tener una máxima frecuencia de vibración del orden de las decenas de THz.

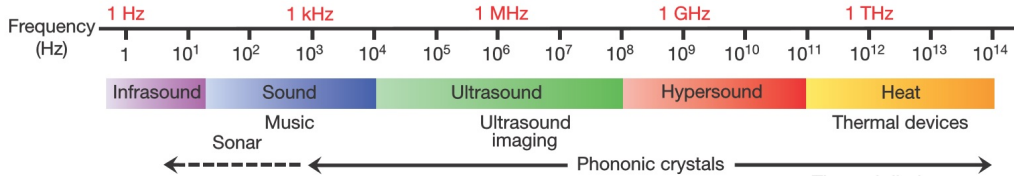


Figura 6: Espectro de frecuencias fonónicas.

Entre los diferentes estudios teóricos e implementaciones experimentales en el rango de los THz se han propuesto diferentes modelos de dispositivos fonónicos como diodos o rectificadores térmicos, memorias térmicas, transistores térmicos y puertas lógicas térmicas [24, 25, 26, 27, 28, 29].

I.3. Ley de Fourier y transporte anómalo de calor

La comprensión de la transferencia de calor sigue siendo un problema desafiante y fundamental de la física estadística en sistemas clásicos y cuánticos de muchas partículas [30]. La ciencia de la termodinámica desarrollada a partir del siglo XVIII como una descripción macroscópica de las propiedades de la materia en el equilibrio, ha permitido una extensión de la mecánica estadística a modelos microscópicos fuera del equilibrio, que involucran procesos de transporte de carga, masa y energía, entre ellos el calor.

En este contexto, la generación, manipulación y control térmico eficiente en dispositivos en la nano (10^{-9}) y micro (10^{-6}) escala, ha despertado una necesidad de extender la descripción del transporte de calor anómalo en sistemas de baja dimensión dentro del marco de la mecánica estadística.

Hace más de doscientos años, Fourier propuso la ley de conducción de calor que hasta el día de hoy lleva su nombre. Esta ley establece que hay una proporcionalidad entre el flujo de energía $\mathbf{q}$ (energía por unidad de área y por unidad de tiempo) y el gradiente de temperatura dado por

$$\mathbf{q} \cong -\kappa \nabla T ,$$

donde κ es la conductividad térmica del material, siendo una propiedad intrínseca del mismo. Para un sistema homogéneo y de sección transversal constante A , el flujo $|\mathbf{q}| = J/A$, donde J es la corriente de energía que atraviesa a dicho sistema. Por otro lado el gradiente de temperatura resulta constante y se puede calcular como $|\nabla T| = \Delta T/L$, donde L es el largo del sistema y ΔT la diferencia de temperatura entre sus extremos. De esta manera, la ley de Fourier se puede reescribir como

$$J \cong \kappa A \frac{\Delta T}{L} ,$$

y de esta manera se puede medir experimentalmente la conductividad térmica de un dado material.

La ley de Fourier es una ley fenomenológica que implica transporte de energía difusivo, y que cumple con la ecuación de continuidad para sistemas de cualquier tamaño y dimensiones [31]. En sistemas macroscópicos la conducción de calor es normal y la ley de Fourier se verifica. Sin embargo diversos estudios teóricos, numéricos y experimentales de los últimos años, muestran que en sistemas de baja dimensión la ley de Fourier no se verifica, encontrándose transporte de calor anómalo [32, 33, 34, 35].

La ley de Fourier es válida cuando la conductividad térmica es independiente de las dimensiones y características estructurales del sistema. Es decir es una propiedad intrínseca del material. Sin embargo bajo ciertas condiciones, la conductividad térmica κ puede crecer indefinidamente con alguna longitud característica del sistema N . De esta manera:

$$\kappa \sim N^\delta ,$$

donde el valor exacto de δ depende del modelo. Esta dependencia hace que la conductividad tienda a infinito en el límite termodinámico. κ usualmente depende de la temperatura y es un escalar si el material es isotrópico, o un tensor si el mismo es anisotrópico. El caso $\delta = 0$ corresponde a una conductividad térmica finita en el límite termodinámico, donde la ley de Fourier se cumple. Mientras que para el caso $\delta \neq 0$, la ecuación de difusión ya no es válida y el transporte de calor por conducción es anómalo.

El transporte anómalo ha sido observado en una amplia variedad de sistemas revelando que este fenómeno es ubicuo en la naturaleza. Ha sido observado en procesos que tienen lugar en plasmas, materiales vítreos, medios porosos, polímeros y filamentos flexibles en medios viscoelásticos, células biológicas, reacción química-difusión, propagación epidémica, etc [36, 37, 38].

En lo que respecta a la conducción de calor, en las últimas décadas se han llevado adelante numerosos trabajos con el objeto de estudiar y comprender la violación de la ley de Fourier en estructuras de baja dimensión 1D o cuasi 2D.

Se ha encontrado que las bandas fonónicas pueden ser manipuladas a partir de la presencia de impurezas, gradación de masas, geometrías, inhomogeneidades, dopajes, vacancias, efectos de borde, potenciales anarmónicos, afectando todas estas variables la conductividad térmica κ , [39, 40, 41, 42, 43], e incluso pudiendo dar origen al transporte anómalo.

Por otra parte a partir de trabajos teóricos basados en primeros principios, se encontró que la existencia de transporte anómalo también se relaciona con el tipo de interacción entre átomos. Por ejemplo, interacciones armónicas generalmente dan lugar a un transporte balístico y a una divergencia de κ . Por otra parte la presencia de términos anarmónicos en el potencial interatómico juega un rol relevante sobre la conductividad térmica pudiendo originar transporte normal o superdifusivo. Esto se debe al cambio que se produce en la distribución de la vida media de los fonones debido a la interacción fonón-fonón determinada, entre otras cosas, por el tipo de interacción.

Landauer [44] fue uno de los pioneros en desarrollar una descripción (ampliamente usada en física mesoscópica) en el contexto del transporte de carga, que posteriormente ha sido extendido al caso fonónico para calcular teórica-

mente conductividades térmicas. Esta descripción es adecuada para potenciales armónicos, en regímenes de transporte balístico. Su extensión a potenciales anarmónicos más realistas resulta muy difícil técnica y sus alcances son muy limitados.

Otra manera de abordar el problema es a partir de simulaciones de dinámica molecular, para lo cual es necesario modelar interacciones atómicas y los tipos de entornos térmicos donde están inmersos. Para estructuras de C o Si los potenciales interatómicos empíricos, tipo Tersoff-Brenner o Stillinger-Weber [45, 46, 47], contemplan los efectos cuánticos de los enlaces covalentes (direccionalidad) en una forma efectiva. Esto permite realizar simulaciones de dinámica molecular clásica que reproducen con precisión propiedades térmicas y mecánicas. En este escenario el modelo Fermi-Pasta-Ulam [48, 49] y sus variantes, proporcionan un banco de pruebas del impacto de los primeros términos no lineales de un potencial general de corto alcance. Estos modelos abordan problemas fundamentales en mecánica estadística, tal como la validez de leyes microscópicas en sistemas de baja dimensión. Además permiten modelar en forma sencilla geometrías diversas, presencia de impurezas y/o dopajes. Estas simulaciones pueden hacerse en situaciones de equilibrio o no-equilibrio termodinámico, siendo necesario definir cuidadosamente los flujos de calor local y global en forma consistente. Una ventaja de las simulaciones de no-equilibrio es que no requieren alcanzar el límite termodinámico (tamaños grandes), sino que valen también para sistemas de tamaño finito [31]. Este punto es importante en estas escalas donde la ley de Fourier se viola (transporte anómalo).

Hasta el momento, los estudios teóricos con modelos de primeros principios han considerado en general movimientos unidimensionales de los átomos de la estructura. A pesar de que estos modelos han permitido estudiar aspectos fundamentales de la conducción de calor en baja dimensión, su aplicabilidad es reducida debido a que no contemplan el movimiento real de los átomos.

Una herramienta teórica que se puede utilizar para analizar y comprender la dinámica de estos modelos, son las ecuaciones de Fokker-Planck [50]. Ellas permiten caracterizar las fluctuaciones estadísticas, pudiendo obtenerse co-

rrrelaciones espaciales y temporales. Para un potencial general Fokker-Planck sólo puede resolverse de manera numérica. Solo el caso armónico puede ser resuelto de manera analítica, con el precio de perder la información del acoplamiento de modos.

Por lo tanto las propiedades térmicas estudiadas a partir de modelos armónicos no contemplan el rol de los distintos tipos de modos (longitudinales, transversales, flexurales) y el acoplamiento entre ellos. Sin embargo estudios numéricos y experimentales recientes han mostrado el rol fundamental de los modos transversales y flexurales en estructuras 1D y cuasi 2D como el grafeno [51, 52]. Sumado a ésto las acciones mecánicas, como tensiones aplicadas que pueden aparecer en estructuras suspendidas, también modifican las bandas fonónicas y sus acoplamientos [53, 54, 55, 56, 57, 58].

Otra variable fundamental es el tamaño de estos sistemas, ya que el transporte fonónico es esencialmente balístico en escalas pequeñas, pasando a difusivo en escalas mayores. Esta transición desde un transporte anómalo a uno normal requiere ser estudiado en modelos atomísticos extendidos. Para poder captar estos efectos de tamaño finito y de borde, es imprescindible considerar condiciones de contorno que no los enmascaren. Usualmente en la bibliografía existente, y a los efectos de simplificar simulaciones, se consideran condiciones de contorno periódicas, lo que no permite discriminar los efectos de tamaño y borde. Esta cuestión puede ser crítica cuando se modelan estructuras que son de tamaño pequeño en todas sus direcciones. Por lo tanto es necesario extender estos modelos de primeros principios para estudiar y comprender el rol de los diferentes modos vibracionales junto con el de las condiciones de contorno.

Otro abordaje teórico que permite estudiar el transporte anómalo del calor proviene de la teoría de fluctuaciones hidrodinámicas (FHT). La teoría hidrodinámica es un esquema sólido que puede ser aplicado a dinámicas generales, siempre y cuando las interacciones entre átomos sean locales y cumplan invarianza traslacional, generando como resultado campos localmente conservados [59, 61]. Bajo estas condiciones, es posible calcular las corrientes de distintas variables dinámicas (en el estado estacionario), que será función de estos campos conservados.

Para describir la dinámica de las fluctuaciones y correlaciones es habitual agregar ruido a una ecuación linealizada resultando en una teoría lineal hidrodinámica. Sin embargo es insuficiente para describir el transporte anómalo, donde las interacciones anarmónicas son fundamentales. Esto hace que sea necesario generalizar el marco teórico a una teoría no-lineal de fluctuaciones hidrodinámicas (NLFHT) que permita desacoplar las contribuciones al transporte debido a los distintos modos involucrados.

Esta teoría se ha aplicado recientemente a cadenas anarmónicas unidimensionales de átomos que vibran en una sola dirección y donde sólo se consideran condiciones periódicas de contorno [62, 63, 64, 65]. Estos modelos no describen cabalmente situaciones más realistas donde la interacción depende de la posición relativa entre átomos. Tampoco contemplan condiciones experimentales de sistemas que estén suspendidos o fijados por sus extremos, y por lo tanto sujetos a esfuerzos externos (presión positiva). Hasta esta tesis no se había realizado una generalización de la teoría al caso de vibraciones en 3D para lograr una descripción más acabada del rol de los diferentes tipos de modos en sistemas con condiciones más próximas a las experimentales [66].

El esquema de trabajo de esta tesis se divide en los siguientes capítulos:

En el capítulo II presentamos el modelo general de lámina y el cálculo teórico y numérico de las propiedades térmicas a estudiar, que será utilizado en los capítulos III y IV.

En el capítulo III estudiamos distintos aspectos del modelo de lámina bidimensional. En la primera sección de este capítulo, estudiamos sistemas con gradación de masa, analizando las correlaciones espaciales y temporales y las condiciones para una rectificación térmica. Se analizó el rol de la tensión mecánica aplicada y cómo la conductancia térmica del sistema depende de la longitud del mismo. El estudio se complementa con el formalismo de Fokker-Planck, mostrando similitudes y diferencias con los resultados numéricos obtenidos a partir de simulaciones de dinámica molecular (MD). En la segunda sección del capítulo III se analiza el rol de los términos anarmónicos, del tamaño y de la tensión uniaxial aplicada sobre la conductancia térmica.

También se tiene en cuenta el movimiento de los átomos fuera del plano de la lámina (modos flexurales). En particular se hace un estudio detallado de los modos vibracionales y su contribución al transporte térmico.

En el capítulo IV, se consideran cadenas anarmónicas tensionadas con átomos que se mueven en 3D, en el marco de la NLFHT. A partir del estudio de las correlaciones espacio-temporales de los campos conservados, se obtienen exponentes que permiten caracterizar el transporte anómalo.

Finalmente en el último capítulo, presentamos las conclusiones y la posibilidad de futuros trabajos.

Capítulo II: Modelo General

En este capítulo se presenta el modelo general de lámina atómica, que es la base para los estudios sobre el transporte térmico que se harán a lo largo de toda esta tesis. Se analizarán en detalle las distintas variables (topología, potencial interatómico, tensión, tamaño) y entornos (baños térmicos, condiciones de contorno) que pueden afectar a las propiedades de la lámina. Además se presentarán las ecuaciones básicas que gobiernan su dinámica y el cálculo de sus propiedades térmicas.

En las siguientes secciones se dará una breve síntesis de cada uno de estos items, indicando cuáles serán utilizados para este trabajo. Finalmente en las últimas dos subsecciones, se definirán la corriente, la conductancia y la conductividad térmica, y luego cómo calcularlas a partir de simulaciones numéricas. Todas estas definiciones serán muy relevantes para el análisis posterior de esta tesis.

II.1 Topología: Lámina bidimensional

El modelo general de lámina se esquematiza en la Fig.(7). Ésta se compone de un arreglo rectangular de $N = N_x \times N_y$ partículas, donde N_x y N_y corresponden al número de átomos en la dirección longitudinal (largo) y transversal (ancho) respectivamente. Se considera que las partículas interactúan a primeros vecinos, con un potencial interatómico que tiene un mínimo a una distancia característica l_0 . En este caso la posición natural de equilibrio de las partículas se encuentra en una matriz rectangular, donde la distancia de separación entre partículas viene determinada por los parámetros de red $(a_x, a_y) = (l_0, l_0)$. Cada átomo de la red se encuentra identificado por el par de índices $\mathbf{i}=(i_x, i_y)$.

Se considera en general que la lámina está fija por sus extremos y puede estar sometida bajo una tensión uniaxial en la dirección longitudinal, que será donde se establezca el gradiente de temperatura, y en consecuencia el flujo de calor. Para fijar la lámina, se puede pensar que existen dos columnas adicionales de átomos que están en posiciones fijas en todo momento, correspondientes a $i_x = 0$ e $i_x = N_x + 1$.

Las masas de cada átomo m_i , que pueden ser iguales o diferentes, y la distancia l_0 , se seleccionan de acuerdo a los parámetros característicos del sistema o material que se quiera modelar.

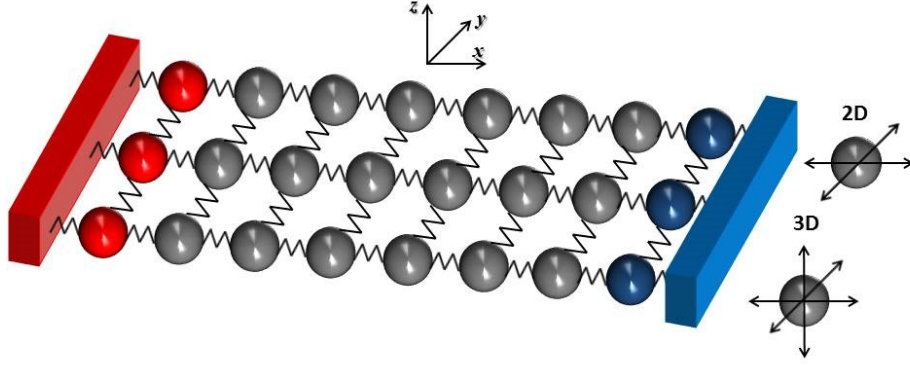


Figura 7: Esquema de una lámina de átomos (topología 2D). Los extremos en la dirección x se encuentran fijos, y la primera ($i_x = 1$) y última ($i_x = N_x$) filas de partículas están acopladas a dos baños térmicos a diferente temperatura, T_L (rojo) y T_R (azul) respectivamente. Las partículas pueden vibrar en las direcciones x - y (2D) o en las direcciones x - y - z (3D).

En el caso que la distancia L_x entre los átomos fijos sea más grande que $(N_x + 1)l_0$, la lámina estará tensionada y la distancia de equilibrio entre átomos en la dirección longitudinal se verá modificada a:

$$a_x = \frac{L_x}{N_x + 1} = (1 + \epsilon)l_0 ,$$

donde ϵ es la fracción que indica cuánto se han separado las partículas respecto a su distancia natural de equilibrio (estiramiento o deformación). Así si $\epsilon < 0$ corresponde a una lámina plegada, mientras que si $\epsilon > 0$ se tiene una lámina estirada.

La posición de equilibrio de las partículas en coordenadas absolutas es $\mathbf{R}_{0i} = (a_x i_x, a_y (i_y - 1))$, mientras que $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{0i}$ representa el desplazamiento de cada átomo con respecto a su respectiva posición de equilibrio. Se asume que cada partícula interactúa solamente con sus vecinos más cercanos

a través de un potencial $v(r)$ que sólo depende de la distancia relativa entre ellos $r_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = |\mathbf{R}_{\mathbf{j}} - \mathbf{R}_{\mathbf{i}}|$, creando un *enlace*.

La suma de los potenciales interatómicos sobre todos los enlaces posibles $v(r_{\mathbf{i},\mathbf{j}})$ da finalmente la energía potencial total de la lámina

$$\begin{aligned}
V(\{\mathbf{R}_{\mathbf{i}}\}) &= \sum_{\text{enlaces}} v(r_{\mathbf{i},\mathbf{j}}) \\
&= \sum_{i_x=0}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} v(|\mathbf{R}_{(i_x+1,i_y)} - \mathbf{R}_{(i_x,i_y)}|) \\
&\quad + \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y-1} v(|\mathbf{R}_{(i_x,i_y+1)} - \mathbf{R}_{(i_x,i_y)}|) . \tag{1}
\end{aligned}$$

El primer término de esta ecuación representa a todas las interacciones posibles para los enlaces en la dirección longitudinal x , y el segundo término a todas las interacciones para los enlaces en la dirección transversal y . Los átomos también pueden vibrar en la dirección z , que en la jerga al movimiento o vibración fuera del plano de equilibrio de la lámina se lo llama flexural.

Aún siendo un modelo sencillo, se puede observar de la Eq.(1) que las variables dinámicas se encuentran acopladas, lo que será fundamental en las vibraciones del sistema y en el rol de ellas en el transporte de calor. Como ya se ha mencionado en la introducción general, el flujo de calor en sistemas de baja dimensión depende principalmente de su tamaño y de otras características del sistema. El transporte de calor mediado por fonones se activa mediante una diferencia de temperaturas (potencial térmico), similar al caso de un flujo eléctrico que se origina a partir de una diferencia de potencial eléctrico. Entonces el otro aspecto relevante al momento de simular el movimiento de estas partículas con dinámica molecular, es el tipo de reservorio al cual se conectan los extremos de la lámina.

La elección del tipo de reservorio térmico y las condiciones de borde dependerán del sistema que se desee modelar. En este trabajo en particular, se utilizan condiciones de borde fijo para los extremos del sistema, y libres en los bordes laterales. Los baños térmicos utilizados serán de tipo Langevin.

La elección de estas condiciones serán explicadas más en detalle en la sección II.3 y sección II.4. Antes de realizar este análisis, en la próxima sección se discutirá el tipo de interacción a primeros vecinos que se utiliza en los modelos de la presente tesis.

II.2 Interacciones entre átomos

En materiales semiconductores y aislantes, el flujo de calor se debe fundamentalmente a las vibraciones de la red cristalina, que en la dualidad onda-partícula dada por la física cuántica, se las puede llamar fonones. Los modelos con tales vibraciones suponen pequeñas oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio de los átomos de la estructura.

En sistemas macroscópicos, $L_x, L_y \gg L_{\text{MFP}}$ (longitud del camino libre medio de un fonón), la conductividad térmica no depende de la longitud del sistema y generalmente es una constante, que a lo sumo podría ser una función de la temperatura. Este no es el caso en sistemas de baja dimensión, donde se presentan dos casos a ser considerados sobre la relación entre la longitud del camino libre medio de un fonón L_{MFP} , y la longitud del sistema L_x :

- $L_x \ll L_{\text{MFP}}$.
- $L_x \approx L_{\text{MFP}}$.

El primer caso supone que la distancia promedio que un fonón viaja entre eventos de dispersión con otros fonones es mucho mayor que la longitud característica del sistema. En este caso el modelo supondrá fundamentalmente una interacción armónica a primeros vecinos entre partículas que oscilan alrededor de la posición de equilibrio. Esta es una buena aproximación para el caso de sistemas con tamaños mucho menores que el camino libre medio de los fonones involucrados o en el caso de muy bajas temperaturas. Numerosos estudios han mostrado que en este caso se produce una difusión térmica anómala (balística), es decir una conductividad térmica que tiende a infinito cuando el tamaño del sistema se incrementa [67, 68, 69, 70, 71, 72].

En el segundo caso cuando $L_x \approx L_{\text{MFP}}$, las interacciones entre fonones ya no pueden ser despreciadas y se requieren modelos que contemplen potenciales no lineales o anarmónicos. En este caso el sistema puede presentar un transporte superdifusivo, subdifusivo o normal, con una conductividad térmica que varía acorde a una ley de potencia con la longitud del sistema ($\kappa \sim L_x^\delta$, con δ el exponente característico).

Uno de los potenciales más utilizados para estudiar el transporte de calor anómalo en sistemas anarmónicos es el potencial $\alpha - \beta$ Fermi Pasta Ulam [48, 49], dado que es una buena aproximación a los primeros términos de una expansión de Taylor de un potencial general de interacción. Este tipo de potencial permite modelar a primeros órdenes interacciones que contemplan atracción y repulsión entre átomos.

A los efectos de estudiar el rol de los primeros órdenes no lineales en el transporte térmico, elegimos para $v(r)$ la forma funcional dada por el potencial α - β Fermi-Pasta-Ulam (FPU):

$$v(r) = \frac{1}{2}k_2(r - l_0)^2 + \frac{1}{3}\alpha(r - l_0)^3 + \frac{1}{4}\beta(r - l_0)^4, \quad (2)$$

donde l_0 es la distancia natural entre primeros vecinos, k_2 es la constante elástica del término armónico, y α y β son los parámetros que dan cuenta de la intensidad de los términos anarmónicos cúbicos y cuárticos respectivamente. Los últimos dos términos de la Eq.(2) son los responsables principales de la mezcla y acoplamiento de los diferentes tipos de modos que son activados por la presencia de los reservorios, así como también en menor medida dependencias no lineales de la distancia r con las coordenadas atómicas. En particular, a lo largo de esta tesis, estos parámetros se especifican a partir de los primeros órdenes de la expansión de Taylor de los potenciales empíricos [45, 46, 47] correspondientes a las estructuras cristalinas que nos interesan modelar.

Para el caso de una lámina, cuando la temperatura es baja o moderada, se espera que los átomos oscilen alrededor de sus respectivas posiciones de equilibrio, siendo sus desplazamientos mucho menores que la distancia típica entre átomos l_0 (distancia de equilibrio del potencial interatómico).

En esta tesis se considera solamente el caso de tensión uniaxial en la dirección del gradiente térmico, que es la dirección longitudinal de la lámina (dirección $\hat{x}$). La tensión viene determinada por la deformación $\epsilon = (a_x - l_0)/l_0$, donde a_x es la distancia de equilibrio en la dirección longitudinal. Recordamos que al no haber tensión en la dirección transversal $\hat{y}$, la distancia de equilibrio a_y siempre es igual a l_0 .

Para un enlace entre átomos vecinos en la dirección longitudinal, el vector desplazamiento relativo entre los átomos es:

$$\Delta = \mathbf{R}_{(i_x+1, i_y)} - \mathbf{R}_{(i_x, i_y)} - a_x \hat{x} .$$

Proyectando este vector en la dirección longitudinal $\hat{x}$, y en el plano perpendicular, se puede definir:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{long}} &= \Delta \cdot \hat{x} , \\ \Delta_{\perp}^2 &= (\Delta \cdot \hat{y})^2 + (\Delta \cdot \hat{z})^2 . \end{aligned}$$

De esta manera la distancia absoluta entre dos átomos vecinos se puede calcular de la siguiente forma:

$$r = |\mathbf{R}_{(i_x+1, i_y)} - \mathbf{R}_{(i_x, i_y)}| = |a_x \hat{x} + \Delta| = \sqrt{(a_x + \Delta_{\text{long}})^2 + \Delta_{\perp}^2} .$$

Cuando Δ_{long} y $\Delta_{\perp}$ son simultáneamente mucho menores que a_x , se puede expandir la raíz cuadrada hasta cuarto orden en estos desplazamientos. Introduciendo luego esta expansión en la expresión general del potencial α - β FPU Eq. (2), se obtiene finalmente el potencial interatómico de un enlace longitudinal expandido hasta cuarto orden

$$\begin{aligned} v(r) = & v_0 + F_0 \Delta_{\text{long}} + \frac{1}{2} k_{\text{eff}} \Delta_{\text{long}}^2 + \frac{1}{2} k_{\perp} \Delta_{\perp}^2 + \frac{1}{3} \alpha_{\text{eff}} \Delta_{\text{long}}^3 + c_3 \Delta_{\text{long}} \Delta_{\perp}^2 \\ & + \frac{1}{4} \beta \Delta_{\text{long}}^4 + \frac{1}{4} \beta_{\perp} \Delta_{\perp}^4 + c_4 \Delta_{\text{long}}^2 \Delta_{\perp}^2 , \end{aligned} \quad (3)$$

con

$$\begin{aligned}
v_0 &= v(a_x) = \frac{1}{2}k_2l_0^2\epsilon^2 + \frac{1}{3}\alpha l_0^3\epsilon^3 + \frac{1}{4}\beta l_0^4\epsilon^4 \\
F_0 &= k_2l_0\epsilon + \alpha l_0^2\epsilon^2 + \beta l_0^3\epsilon^3 \\
k_{\text{eff}} &= k_2 + 2\alpha l_0\epsilon + 3\beta l_0^2\epsilon^2 \\
\alpha_{\text{eff}} &= \alpha + 3\beta l_0\epsilon \\
k_{\perp} &= \frac{F_0}{l_0(1+\epsilon)} \\
\beta_{\perp} &= \frac{c_3}{l_0(1+\epsilon)} \\
c_3 &= \frac{1}{2}\frac{k_2}{l_0(1+\epsilon)^2} + \frac{1}{2}\alpha\left(1 - \frac{1}{(1+\epsilon)^2}\right) + \frac{1}{4}\beta l_0\left(\frac{2}{(1+\epsilon)^2} - 2 + 4\epsilon\right) \\
c_4 &= -\frac{1}{2}\frac{k_2}{l_0^2(1+\epsilon)^3} + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{l_0(1+\epsilon)^3} + \frac{1}{2}\beta\left(1 - \frac{1}{(1+\epsilon)^3}\right).
\end{aligned}$$

F_0 es la fuerza entre partículas vecinas que depende del estiramiento longitudinal ϵ , es decir que provee el valor de la tensión de la lámina. k_{eff} es una constante elástica efectiva correspondiente a desplazamientos en la dirección longitudinal, que puede incrementarse o decrecer respecto a k_2 dependiendo del estiramiento ϵ y del valor de α y β . α_{eff} modifica al término cúbico original del potencial interatómico. $k_{\perp}$ es una constante elástica correspondiente a los desplazamientos transversales, que desaparece en el caso de no existir estiramiento longitudinal. En ese caso, el término a orden más bajo en el desplazamiento transversal es cuártico y proporcional a $\beta_{\perp}$. Finalmente c_3 y c_4 son dos constantes que respectivamente acoplan las coordenadas longitudinales y transversales a tercer y cuarto orden en los desplazamientos. Estos términos son los responsables de la mezcla y acoplamiento de modos vibrationales colectivos longitudinales, transversales y flexurales en el transporte térmico.

Para los enlaces en la dirección transversal se puede hacer un desarrollo similar, pero ahora definiendo:

$$\Delta = \mathbf{R}_{(i_x, i_y+1)} - \mathbf{R}_{(i_x, i_y)} - a_y \hat{y}.$$

Proyectando nuevamente en la dirección longitudinal y perpendicular, se obtienen los respectivos desplazamientos relativos:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{long}} &= \boldsymbol{\Delta} \cdot \hat{y} , \\ \Delta_{\perp}^2 &= (\boldsymbol{\Delta} \cdot \hat{x})^2 + (\boldsymbol{\Delta} \cdot \hat{z})^2 .\end{aligned}$$

Realizando la misma expansión que antes sobre el potencial, se llega a las mismas expresiones que para los enlaces longitudinales. Sin embargo como en los enlaces transversales no puede haber tensión ($a_y = l_0$), las expresiones se simplifican considerablemente ya que $\epsilon = 0$. Entonces el potencial $v(r)$ se reduce a la siguiente expresión:

$$v(r) = \frac{1}{2}k_2\Delta_{\text{long}}^2 + \frac{1}{3}\alpha\Delta_{\text{long}}^3 + c_3\Delta_{\text{long}}\Delta_{\perp}^2 + \frac{1}{4}\beta\Delta_{\text{long}}^4 + \frac{1}{4}\beta_{\perp}\Delta_{\perp}^4 + c_4\Delta_{\text{long}}^2\Delta_{\perp}^2 ,$$

con

$$\begin{aligned}\beta_{\perp} &= \frac{1}{2} \frac{k_2}{l_0^2} , \\ c_3 &= \frac{1}{2} \frac{k_2}{l_0} , \\ c_4 &= -\frac{1}{2} \frac{k_2}{l_0^2} .\end{aligned}$$

Estas expresiones también son válidas para los enlaces longitudinales en el caso de deformación sea nula ($\epsilon = 0$). La Eq.(3) muestra que el potencial interatómico tiene diferentes términos que darán cuenta de las contribuciones asociadas a vibraciones longitudinales, transversales/flexurales y al acoplamiento respectivo entre ellas, y cómo la tensión (caracterizada por el estiramiento ϵ) las puede modificar.

II.3 Reservorios térmicos

Para estudiar el transporte de calor a través de un sistema Hamiltoniano, es necesario conectarlo a reservorios térmicos a distinta temperatura para establecer una corriente térmica.

Un reservorio térmico es un sistema termodinámico que cede o absorbe energía en forma de calor, trabajo o bien permite un intercambio de partículas a un entorno. Al ser un sistema mucho más grande que el sistema en cuestión (número de partículas tendiendo a infinito), se considera que su temperatura, volumen y potencial químico se mantienen constantes.

En general para un sistema clásico 1D de partículas interactuando a través de un potencial de interacción $V(x)$ a primeros vecinos, el Hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N-1} V(x_i - x_{i+1}) , \quad (4)$$

donde $m_i, x_i, p_i = m_i \dot{x}_i$ para $i = 1, 2, \dots, N_x$, denotan las masas, posiciones y momentos de las N partículas. Por simplicidad discutimos el caso 1D, ya que su generalización a mayores dimensiones es directa.

Existen variadas implementaciones de termostatos, pero en general los dos modelos de reservorios más populares que se encuentran en la literatura para simular el transporte de calor en sistemas atomísticos son [30, 31]:

- Reservorio térmico de Nosé-Hoover
- Reservorio térmico de Langevin

Reservorio térmico de Nosé-Hoover

Estos son baños deterministas con una dinámica reversible en el tiempo, que sin embargo sorprendentemente, tienen la habilidad de generar un comportamiento difusivo irreversible. Para un conjunto de partículas los reservorios de calor son definidos a través de las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= f_1 - \zeta_L p_1 \\ \dot{p}_i &= f_i \quad \text{para } i = 2, 3, \dots, N_x - 1 \\ \dot{p}_{N_x} &= f_{N_x} - \zeta_R p_{N_x}, \end{aligned}$$

donde f_1 y f_{N_x} son las fuerzas del reservorio térmico de Nosé-Hoover actuando sobre las partículas $i = 1$ e $i = N_x$. Mientras f_i es una fuerza newtoniana

actuando sobre la partícula i .

Por otro lado ζ_L y ζ_R son también variables dinámicas que satisfacen respectivamente las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}\dot{\zeta}_L &= \frac{1}{\theta_L} \left(\frac{p_1^2}{m_1 k_B T_L} - 1 \right) , \\ \dot{\zeta}_R &= \frac{1}{\theta_R} \left(\frac{p_{N_x}^2}{m_{N_x} k_B T_R} - 1 \right) ,\end{aligned}$$

con θ_L y θ_R , parámetros que controlan la fuerza del acoplamiento a los reservorios.

Reservorio térmico de Langevin

Estos reservorios se definen por adicionar una fuerza en la ecuación de movimiento de las partículas en contacto con los baños. En su forma más simple, la fuerza adicional consiste de un término disipativo, y un término estocástico, que es dado por un ruido Gaussiano blanco. Luego con los reservorios de Langevin conectados a las partículas $i = 1$ e $i = N$, las ecuaciones de movimiento están dadas por:

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= f_1 - \frac{\gamma_L}{m_1} p_1 + \eta_L(t) \\ \dot{p}_i &= f_i \quad \text{para } i = 2, 3, \dots, N_x - 1 \\ \dot{p}_{N_x} &= f_{N_x} - \frac{\gamma_R}{m_{N_x}} p_{N_x} + \eta_R(t),\end{aligned}$$

$$\text{donde} \quad f_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$$

es la usual fuerza newtoniana sobre la partícula i . Los términos de ruido dados por $\eta_{L,R}(t)$ son Gaussianos, con valor medio cero, y relacionados con los coeficientes de disipación $\gamma_{L,R}$, dados por la usual relación de fluctuación

disipación:

$$\begin{aligned}\langle \eta_L(t) \eta_L(t') \rangle &= 2k_B T_L \gamma_L \delta(t - t') \\ \langle \eta_R(t) \eta_R(t') \rangle &= 2k_B T_R \gamma_R \delta(t - t') \\ \langle \eta_L(t) \eta_R(t') \rangle &= 0 ,\end{aligned}$$

donde $\langle \rangle$ denota valores medios y T_L y T_R son las temperaturas de los reservorios izquierdo y derecho respectivamente.

En los modelos de Nosé-Hoover y Langevin, se describen situaciones donde los reservorios están conectados a ciertas partículas determinadas, y no a aquellas que estén en una dada región del espacio en un cierto instante. En el caso de materiales sólidos esta diferencia no es esencial ya que los átomos vibran alrededor de una posición fija. La mayor diferencia entre ambos termostatos es que en el reservorio de Nose-Hoover la temperatura en la región del baño se ajusta globalmente y determinísticamente reescalan-do las velocidades de los átomos con un factor común, mientras que en la dinámica de Langevin las velocidades de los átomos se ajustan localmente y estocásticamente.

En general, para sistemas con un número grande de partículas, no se observan grandes diferencias en los resultados numéricos de las propiedades térmicas al utilizar un reservorio de calor de Nosé-Hoover o Langevin [31].

La eficiencia en el intercambio de calor entre el sistema y los reservorios depende de la intensidad de las constantes de acoplamiento γ y θ . Además el acoplamiento de los baños al sistema genera una resistencia térmica de contacto [30, 31], que se manifiesta con un salto o discontinuidad del perfil de temperaturas sobre los bordes. Esta cuestión se torna crítica para tamaños pequeños donde la resistencia de contacto puede ser importante y los resultados obtenidos con uno u otro reservorio son diferentes [31].

Por todo esto la elección adecuada del tipo de reservorio y las constantes de acoplamiento es una cuestión delicada al momento de realizar las simulaciones. En este trabajo, debido a que se trabaja con sistemas pequeños, se ha decidido utilizar el reservorio térmico de Langevin.

II.4 Condiciones de contorno

El otro elemento del modelo que requiere una cuidadosa elección es el tipo de condiciones de contorno. Las mismas dependerán de qué tipo de dispositivo o condiciones experimentales se desee modelar.

Si el sistema es muy grande en todas sus dimensiones ($L_x, L_y, L_z \gg L_{\text{MFP}}$) las condiciones de contorno no jugarán un rol tan determinante en el sistema, y la conductividad térmica será finita e independiente de las dimensiones. Sin embargo, en el caso de los dispositivos o materiales de baja dimensión y en escalas nanométricas ($L_x \ll L_{\text{MFP}}$ o $L_x \approx L_{\text{MFP}}$), las condiciones de borde tendrán un rol muy importante en la conducción de calor y por lo tanto, su modelado requerirá de un análisis cuidadoso.

Los fonones, en su interacción con el borde preservan la energía del paquete de ondas, a tal punto que su interacción puede ser pensada como una reflexión [73]. Sólo a modo de ejemplo para mostrar la sensibilidad de los modelos frente a las condiciones de contorno elegidas, en la Fig.(8) se puede observar la corriente de una cadena armónica unidimensional de masas desordenadas en función del número de partículas N [31].

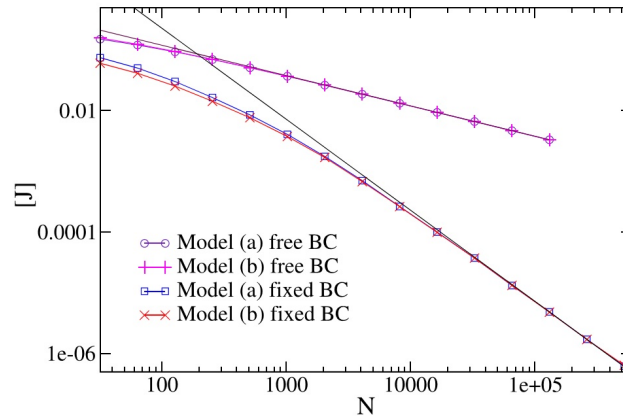


Figura 8: Corriente de calor J vs N , para condiciones de frontera libre y fijo. Los resultados corresponden a: (a) reservorio Gaussiano blanco; (b) modelo de Rubin.

Aquí se pueden observar los resultados para dos condiciones de contorno:

libre y fijo. Para cada una de ellas, ambos modelos de reservorios coinciden en sus resultados. Sin embargo la corriente de calor para una cadena de bordes libres es diferente a la corriente de calor para una cadena de bordes fijos. Este resultado muestra que la elección de las condiciones de frontera adecuadas son un factor importante al momento de calcular propiedades térmicas.

Las condiciones de contorno más utilizadas en la literatura del transporte de calor fonónico son [31, 73]:

- Condiciones de borde fijo.
- Condiciones de borde libre.
- Condiciones periódicas de contorno.

Las condiciones de borde libre y/o borde fijo suelen ser empleadas para modelar sistemas suspendidos y/o con extremos fijos. Las condiciones de borde libre son generalmente utilizadas cuando el efecto de borde no es importante debido a que los procesos ocurren en escalas temporales mucho menores a las que requieren los fonones para alcanzar los bordes. Por ejemplo, cuando el tiempo de vida de un fonón es muy corto y no llega a difundir por el sistema. Las láminas con bordes fijos se emplean para sistemas que están fijos a contactos.

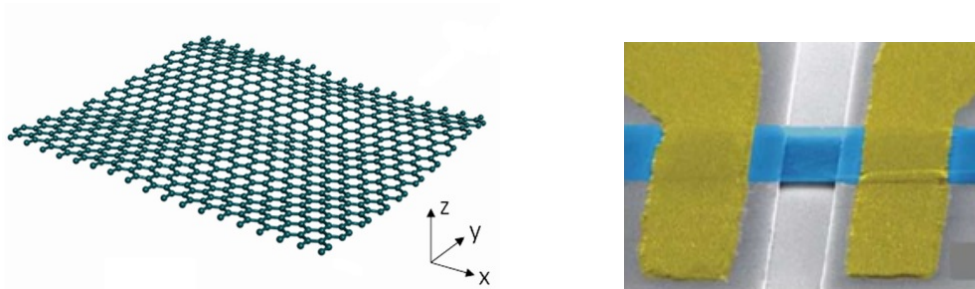


Figura 9: Izquierda: Lámina bidimensional de grafeno con extremos libres. Derecha: Nanobanda de grafeno suspendida de dos de sus extremos.

Por último las condiciones periódicas de contorno son utilizadas generalmente para modelar sistemas parcialmente cerrados como nanotubos de

carbono o totalmente cerrados como fulerenos C_{60} . También suelen aplicarse en la dirección en la cual los sistemas tienen dimensiones mucho mayores que las características del proceso que se estudia. En otras palabras el sistema en esa dirección se comporta como un *bulk*, donde además los bordes se encuentran lo *suficientemente lejos* para no afectar la dinámica.

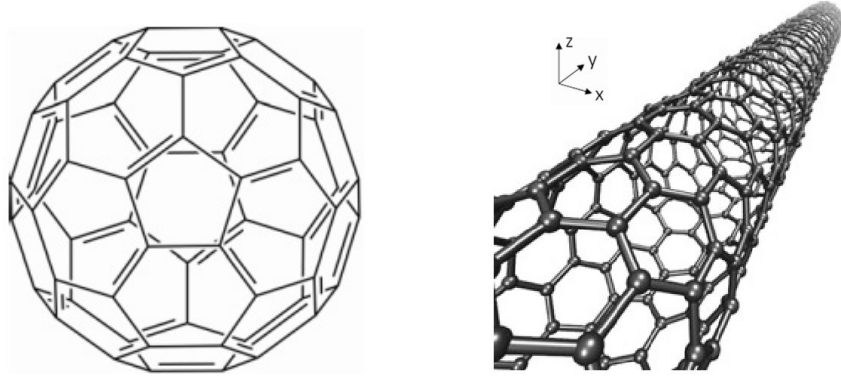


Figura 10: Izquierda: Fullerenos C_{60} . Derecha: Nanotubo de carbono.

Usualmente los sistemas en los que se requiere estudiar el transporte de calor poseen condiciones de contorno mixtas. Por ejemplo: un nanotubo tiene condiciones periódicas de contorno para representar un cilindro perfecto, pero sin embargo sus extremos pueden contener átomos libres o fijos.

El modelo general de esta tesis considera condiciones de contorno mixtas. Las láminas consideradas en el capítulo III tienen sus extremos fijos a reservorios térmicos. Las columnas de partículas ubicadas en $(i_x = 0)$ e $(i_x = N_x + 1)$ corresponden a bordes que se encuentran fijos durante toda la simulación. Los bordes laterales de la lámina, es decir la fila de átomos ubicados en $(i_y = 1)$ y la fila ubicada en $(i_y = N_y)$ poseen condiciones de borde libre y no interactúan con ningún sustrato externo o reservorio térmico. Este es un buen modelo para una membrana suspendida.

En la cadena unidimensional del capítulo IV, la partícula $i = 0$ será el extremo fijo, mientras que la partícula $i = N$ estará libre, pero sometida a una fuerza externa constante que tensionará la cadena.

II.5 Ecuaciones de movimiento

En el esquema de la Fig.(7), las partículas de la izquierda y derecha se encuentran acopladas a dos reservorios térmicos a diferente temperatura. Como ya se mencionó anteriormente, este tipo de interacción contempla un término viscoso proporcional a la velocidad de la partícula y una fuerza aleatoria Gaussiana actuando sobre las partículas en contacto con los reservorios. En estas condiciones la ecuación de movimiento general de cada una de las partículas es:

$$m_{\mathbf{i}} \frac{d^2 \mathbf{r}_{\mathbf{i}}}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_{\mathbf{i}}} - \gamma_{\mathbf{i}} \frac{d\mathbf{r}_{\mathbf{i}}}{dt} + \mathbf{f}_{\mathbf{i}}(t) , \quad (5)$$

donde $\gamma_{\mathbf{i}} = 1$ para $i_x = 1$ o $i_x = N_x$, y cero en caso contrario. V es el potencial general dado por la suma de las interacciones $v(r_{\mathbf{i},\mathbf{j}})$ de todos los enlaces, y $\mathbf{f}_{\mathbf{i}}(t)$ son las fuerzas aleatorias que sólo actúan sobre las partículas conectadas a un reservorio. Las correlaciones espacio-temporales de estas fuerzas aleatorias vienen dadas por la ecuación generalizada de la relación de fluctuación-disipación correspondiente a un ruido Gaussiano:

$$\langle \xi_{\mathbf{i},\mu}(t) \xi_{\mathbf{j},\nu}(t') \rangle = 2 \gamma_{\mathbf{i}} k_B T_{\mathbf{i}} \delta_{\mathbf{i},\mathbf{j}} \delta_{\mu,\nu} \delta(t - t') , \quad (6)$$

donde los índices μ y ν corresponden a las direcciones cartesianas (x, y, z) . Las temperaturas constantes de los baños térmicos pueden ser escritas como: $T_{\mathbf{i}} = T_L$ o T_R si $i_x = 1$ o $i_x = N_x$, respectivamente. Para un dado ensamble de condiciones iniciales las ecuaciones de movimiento Eq.(5) de todas las partículas son integradas hasta alcanzar un estado estacionario, en donde las propiedades estadísticas de las variables dinámicas (valores medios, varianzas) sean invariantes en el tiempo.

Parámetros de trabajo

Para realizar las simulaciones numéricas es necesario adimensionalizar las ecuaciones de movimiento mediante las siguientes unidades:

1. La distancia de equilibrio l_0 entre átomos vecinos como la unidad de longitud.

2. La masa m de los átomos que conforman la estructura como la unidad de masa, en el caso de átomos idénticos. En el caso de existir gradación de masas, se puede tomar la masa mayor o la menor de la lámina como unidad, o sino una masa promedio.
3. $\tau_0 = \sqrt{m/k}$ como la unidad de tiempo, y $1/\tau_0$ como la unidad de frecuencia, siendo k la constante elástica (orden dos) del potencial interatómico.
4. kl_0 como la unidad de fuerza, kl_0^2 como la unidad de energía y kl_0^2/τ_0 como la unidad de corriente de energía.
5. $T_0 = kl_0^2/k_B$ como la unidad de temperatura, donde k_B es la constante de Boltzmann.

Para tener algunos órdenes de magnitud, y considerando que en esta tesis se utilizan modelos teóricos de láminas 2D, podemos tomar como referencia las propiedades mecánicas y térmicas de átomos de carbono en estructuras de grafeno. En este caso los átomos de C tienen masa $m = 1.9723 \cdot 10^{-26}$ kg, $k = 652$ nN/nm (constante elástica dada por la expansión a segundo orden de la interacción a lo largo de la dirección carbón-carbón), y $l_0 = 0.1421$ nm (distancia de equilibrio) [74]. Con estos valores, la unidad de tiempo se reduce a $\tau_0 = 5.5$ fs, y la unidad de temperatura a $T_0 \approx 10^6$ K.

Por otro lado, los modelos de grafeno suelen introducir anarmonicidad a través del potencial interatómico clásico Tersoff-Brenner. Este potencial es usado habitualmente para estructuras de baja dimensión basadas en Si o C.

Realizando una expansión de la parte radial del potencial Tersoff-Brenner [45] hasta el cuarto orden de interacción alrededor de la posición de equilibrio, se obtienen los parámetros adimensionales del potencial α - β Fermi Pasta Ulam, $\alpha \approx -5.45$ y $\beta \approx 16.93$. Estos parámetros serán utilizados como referencia en los capítulo III y IV, para el análisis de casos particulares.

II.6 Corriente de calor

Para una cadena de átomos moviéndose en una dimensión, donde sus extremos están conectados a baños térmicos de Langevin, las ecuaciones de movimiento son $\dot{p}_i = f_i - \delta_{i,1}f_L + \delta_{i,N}f_R$, donde f_L y f_R son las fuerzas que sienten los átomos de los extremos debido al contacto con los reservorios. La tasa a la cual los baños realizan trabajo sobre el sistema viene dada por:

$$\begin{aligned} J_{1,L} &= f_L v_1 , \\ J_{N,R} &= f_R v_N , \end{aligned}$$

donde $J_{1,L}$ y $J_{N,R}$ son las corrientes de energía térmica entre los reservorios y el sistema. La densidad de energía local asociada con la partícula i o energía de la cadena en el sitio i se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}V(x_1 - x_2) , \\ \epsilon_i &= \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}[V(x_{i-1} - x_i) + V(x_i - x_{i+1})] , \quad \text{para } i = 2, 3, \dots, N-1 \\ \epsilon_N &= \frac{p_N^2}{2m_N} + \frac{1}{2}V(x_{N-1} - x_N) . \end{aligned}$$

Tomando la derivada temporal de estas ecuaciones, y después de algunos cálculos, obtenemos las ecuaciones de continuidad en forma discreta:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_1 &= -J_{2,1} + J_{1,L} , \\ \dot{\epsilon}_i &= -J_{i+1,i} + J_{i,i-1} , \quad \text{para } i = 2, 3, \dots, N-1 \\ \epsilon_N &= -J_{N,R} + J_{N,N-1} , \\ \text{con } J_{i,i-1} &= \frac{1}{2}(v_{i-1} + v_i) f_{i,i-1} , \\ \text{donde } f_{i,i+1} &= -f_{i+1,i} = -\partial V(x_i - x_{i+1}) / \partial x_i \end{aligned}$$

es la fuerza que la partícula $(i+1)$ ejerce sobre la partícula i .

En estas ecuaciones $J_{i,i-1}$ es la corriente de energía que fluye desde el sitio $i-1$ al i .

En el estado estacionario las corrientes de energía de cada enlace, prome-

diadas en una ventana de tiempo, deben ser idénticas en valor medio e igual a la corriente térmica total J :

$$J = \langle J_{1,L} \rangle = \langle J_{2,1} \rangle = \langle J_{3,2} \rangle = \dots \langle J_{N,N-1} \rangle = -\langle J_{N,R} \rangle .$$

La extensión del cálculo de la corriente al caso de una lámina es directa, teniendo la precaución de que ahora el flujo de energía que pasa por cualquier sección transversal de la lámina, es el resultado de la suma de las corrientes locales de varios enlaces, lo que dará una corriente total por sección, ver el esquema de la Fig.(11). Además la corriente por cada enlace tendrá en cuenta las contribuciones debidas al movimiento en 3D de cada átomo involucrado.

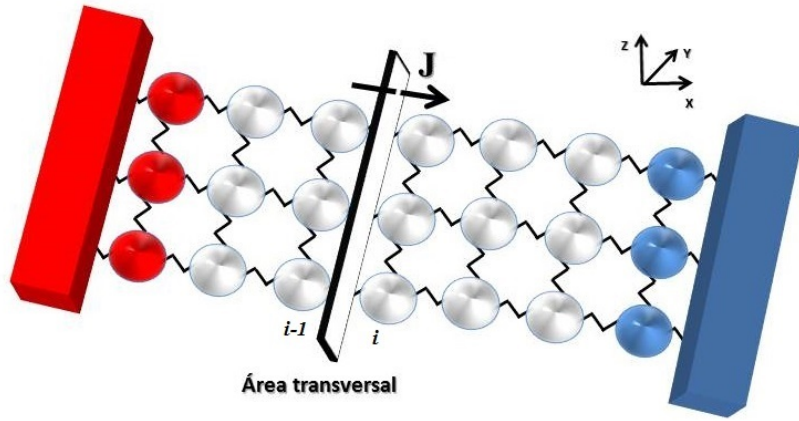


Figura 11: Esquema de la lámina y de una sección transversal por donde fluiría la corriente térmica de izquierda a derecha de la misma. La corriente será la suma de las corrientes de todo enlace individual que atraviese dicha superficie.

Para este caso general de dos átomos interactuantes $\mathbf{i}$ y $\mathbf{j}$ vibrando en tres dimensiones, la corriente de energía intercambiada entre ellos viene dada por:

$$J_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = \langle F_{\mathbf{i},\mathbf{j}} \cdot (\mathbf{v}_{\mathbf{i}} + \mathbf{v}_{\mathbf{j}}) \rangle , \quad (7)$$

donde $F_{\mathbf{i},\mathbf{j}}$ es la fuerza que la partícula $\mathbf{i}$ hace sobre la partícula $\mathbf{j}$, siendo $\mathbf{v}_{\mathbf{i}}$ y $\mathbf{v}_{\mathbf{j}}$ sus velocidades instantáneas.

En el régimen estacionario la corriente de energía total a través de una sección transversal debe ser constante en el tiempo (a menos de fluctuaciones estadísticas), e independiente de la sección elegida.

Sin embargo los valores de corriente $J_{\mathbf{i},\mathbf{j}}$ correspondientes a enlaces en distintas filas $\mathbf{i}_y$ pueden ser ligeramente distintos debido al efecto de los bordes laterales libres. Por lo tanto la corriente total J que atraviesa el sistema, calculada para una sección transversal que pasa entre las columnas i_x e $(i_x + 1)$ es:

$$J = \sum_{i_y=1}^{N_y} J_{(i_x, i_y), (i_x+1, i_y)} , \quad (8)$$

donde la suma corresponde a todos los enlaces longitudinales que atraviesan esta sección transversal.

Además en el estado estacionario, este valor debe ser independiente de la sección elegida. Por lo tanto para aprovechar los datos de una simulación numérica, podemos calcular la corriente total promediando sobre las corrientes de todos los enlaces longitudinales:

$$J = \frac{1}{(N_x - 1)} \sum_{i_x=1}^{N_x-1} \sum_{i_y=1}^{N_y} J_{(i_x, i_y), (i_x+1, i_y)} . \quad (9)$$

Cabe destacar que por la simetría del sistema y sus bordes libres en la dirección transversal, la suma de corrientes de los enlaces en dicha dirección debe ser nula en el régimen estacionario.

Para una diferencia de temperatura constante ΔT entre los extremos de la lámina, la conductancia térmica C y la conductividad térmica (κ) pueden ser calculadas a partir de la corriente longitudinal total J como:

$$C = \frac{J}{\Delta T} \quad \kappa = \frac{N_x}{N_y} \frac{J}{\Delta T}$$

Estas ecuaciones dan por sentado que la ley de Fourier se cumple. Justamente luego si se observa que κ depende del tamaño y geometría del sistema, será un indicio fuerte de que el transporte de calor es anómalo.

II.7 Métodos para calcular la conductividad térmica

Los enfoques más utilizados en los estudios de transporte de calor se pueden dividir en dos categorías:

- De equilibrio: Aquellos basados en la relación Green-Kubo, que permite calcular los flujos y la conductividad a partir de las funciones de correlación en el equilibrio.
- De no equilibrio: Aquellos que permiten calcular flujos y conductividad a partir de estados estacionarios de no equilibrio, como resultado de conectar un sistema a reservorios térmicos a diferentes temperaturas o someter el sistema a algún otro estímulo que lo aparte del equilibrio.

La fórmula de Green-Kubo proporciona una relación que permite calcular los coeficientes de transporte, tal como la conductividad térmica κ o la conductividad eléctrica σ , en función de integrales de funciones de correlación en el tiempo de las corrientes respectivas. Para un sistema clásico 1D, la conductividad térmica puede ser calculada a través la fórmula de Green-Kubo como:

$$k = \frac{1}{k_B T^2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^\tau dt \langle J(0)J(t) \rangle , \quad (10)$$

con

$$J(t) = \int_0^L dx j(x, t) , \quad (11)$$

donde $J(t)$ es la corriente total en un instante temporal. El valor medio del correlacionador $\langle J(0)J(t) \rangle$ indica un promedio sobre las condiciones iniciales elegidas de un conjunto microcanónico o canónico a temperatura constante T .

La formula de Green-Kubo es muy útil para calcular el valor de la conductividad térmica en sistema macroscópicos. Sin embargo en sistemas de baja dimensión surgen ciertas limitaciones. Cuando las estructuras son pequeñas tomar el límite termodinámico de la Eq.(10) carece de sentido. En estos casos el transporte suele ser anómalo y la conductividad térmica diverge. En tales casos la magnitud más adecuada es la conductancia, que cuantifica la capacidad del sistema en su conjunto para conducir el calor.

El otro inconveniente de las simulaciones de equilibrio, proviene del límite $\tau \rightarrow \infty$ en la Eq.(10). Este límite indica que el tiempo debe ser suficientemente largo (tiempo de cómputo para asegurar que el sistema ha evolucionado hasta alcanzar el régimen estacionario) para recorrer todo el espacio de fases disponible al momento de promediar las fluctuaciones. En simulaciones numéricas de sistemas integrables o altamente armónicos esto es prácticamente imposible de lograr por el alto costo computacional. En estas situaciones, simulaciones de no equilibrio son las más adecuadas. Sin embargo cuando las contribuciones anarmónicas son importantes las simulaciones de equilibrio son abordables.

Dado que en esta tesis trabajamos con potenciales armónicos y anarmónicos en sistemas de baja dimensión, estudiaremos el transporte de calor realizando simulaciones fuera del equilibrio en general. En el capítulo III se analizará la corriente de calor a partir de modelos que se acoplan a reservorios térmicos a distinta temperatura. Por otro lado, en el capítulo IV se centrará en el comportamiento difusivo o superdifusivo de las correlaciones espacio-temporales presentes una cadena vibrando en 3D. En este caso las simulaciones serán en un ensamble microcanónico donde la energía total es constante (equivalente a temperatura global T). Estas correlaciones permitirán en un futuro determinar la conductividad térmica utilizando la relación de Green-Kubo.

Capítulo III: Lámina bidimensional

En este capítulo se estudiarán las propiedades térmicas de láminas en función de distintos parámetros y bajo distintas condiciones. El capítulo se divide en dos grandes secciones.

En la primera sección se analizará el fenómeno de rectificación térmica en sistemas con gradación de masas, que crea una asimetría estructural. Para este caso se estudiarán correlaciones espacio-temporales de variables dinámicas, y se compararán resultados numéricos con predicciones analíticas obtenidas a partir de la descripción dada por las ecuaciones de Langevin/Fokker-Planck (LFP), que se pueden resolver en el caso de una aproximación armónica de los potenciales. También se analizará el rol de la tensión aplicada. Para simplificar el análisis, el movimiento de las partículas se restringirá al plano de la lámina (movimiento 2D).

En la segunda sección de este capítulo se estudiarán láminas homogéneas, cuyas partículas pueden moverse en tres dimensiones (movimiento 3D). Se analizará en este caso el rol de los términos anarmónicos del potencial interatómico, así como el de la tensión uniaxial. Utilizando la expansión de los potenciales a partir de las posiciones de equilibrio, se podrán analizar las propiedades térmicas en términos de constantes efectivas. También se analizará el rol de los distintos modos de vibración (longitudinales, transversales y flexurales), así como el fenómeno de localización de los mismos. Para esto también se estudiará el efecto tamaño en las propiedades térmicas.

III.A Láminas con gradación de masas (2D)

En este primer modelo, el objetivo central es estudiar el rol de la asimetría estructural en la conducción de calor en láminas atómicas vibrando en 2D, que pueden estar sometidas a tensiones mecánicas.

En base al modelo general de lámina presentado en el Capítulo II, consideramos los siguientes parámetros de trabajo:

- Potencial interatómico cuadrático en la distancia.

- Átomos que pueden vibrar sólo en el plano 2D.
- Gradación de masas lineal en la dirección longitudinal.
- Tensión uniaxial.

La rectificación térmica, análogamente a la rectificación eléctrica, es el fenómeno que puede aparecer en un sistema en donde la corriente térmica es diferente invirtiendo el signo de la diferencia de temperaturas entre sus extremos. Para que esto suceda tiene que existir necesariamente una asimetría en la dirección longitudinal, que pueda afectar el transporte en una dirección respecto de la otra. Para ésto nos enfocaremos en el caso simple de un gradiente de masas en dicha dirección, siendo entonces la masa de cada partícula:

$$m_{\mathbf{i}} = M_L - (i_x - 1)(M_L - M_R)/(N_x - 1) , \quad (12)$$

donde M_L y M_R son las masas de las columnas izquierda y derecha respectivamente.

Para simplificar el modelo y concentrarnos en esta propiedad de rectificación, nos restringiremos a un potencial interatómico cuadrático, es decir que si tomamos el potencial $\alpha - \beta$ FPU general, correspondería al caso en donde $\alpha = 0$ y $\beta = 0$. También restringiremos el movimiento de las partículas al plano de la lámina, por lo tanto la coordenada z de todas las partículas será nula en todo momento.

Además de la rectificación térmica nos interesa caracterizar las siguientes propiedades del sistema:

1) Velocidades cuadráticas medias.

La velocidad cuadrática media de un átomo se puede identificar con su temperatura $T_{\mathbf{i}}$, a través de la energía cinética promedio de una partícula $\mathbf{i}$, aún si el sistema no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

$$k_B T_{\mathbf{i}} = \frac{1}{2} m_{\mathbf{i}} (\langle v_{\mathbf{i},x}^2 \rangle + \langle v_{\mathbf{i},y}^2 \rangle) . \quad (13)$$

2) Correlaciones temporales.

Si llamamos $Q_i(t)$ a cualquier variable dinámica, como la posición o la velocidad de una partícula i , podemos definir su autocorrelación temporal como:

$$C_{Q_i}(\tau) = \langle Q_i(t) Q_i(t + \tau) \rangle , \quad (14)$$

donde el promedio se hace en una ventana de tiempo t lo suficientemente larga, y τ representa la diferencia de tiempo en la cual se analiza la correlación. Esta función contiene información muy útil sobre las escalas de tiempo características del sistema, y se espera que sea decreciente en τ debido al ruido estocástico introducido al sistema por los baños térmicos. Además esta función nos ayuda a estimar el tiempo entre muestreos de distintas variables para poder considerarlas estadísticamente independientes. De esta manera se puede estimar el tiempo durante el que hay que propagar la dinámica del sistema, que es proporcional al tiempo computacional.

3) Correlaciones espaciales

$$C_{Q_i Q_j} = \langle Q_i(t) Q_j(t) \rangle . \quad (15)$$

En general, a un mismo instante t , el movimiento de la partícula i estará correlacionado con el movimiento de la partícula j . Se espera entonces que las partículas vecinas tengan una correlación más fuerte que las partículas más distanciadas entre sí. Por lo tanto surge una longitud de correlación que podrá depender de distintos parámetros del sistema y de los baños térmicos.

4) Corriente térmica

$$J_{i,j} = \langle F_{i,j} \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \rangle . \quad (16)$$

A partir de las corrientes de cada enlace, se puede calcular la corriente térmica total que atraviesa al sistema, en dirección opuesta al gradiente de temperatura, y de esta manera calcular una conductancia y/o conductividad.

Primero procederemos a un cálculo analítico de estas cantidades de in-

terés, para luego contrastarlo con simulaciones numéricas (dinámica molecular).

III.A.1 Ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck en la aproximación armónica

Las ecuaciones de Fokker-Planck y Langevin son utilizadas generalmente para estudiar la dinámica de sistemas microscópicos que abarcan diferentes campos de investigación en ciencias naturales: física del estado sólido, óptica cuántica, física-química, biología teórica y teoría de circuitos. La mayoría de estos campos de investigación contemplan dentro de sus parámetros, fluctuaciones estadísticas que no permiten saber de manera exacta, en cada instante de tiempo, la posición y velocidad de cada una de las partículas del sistema. El ejemplo arquetípico es el movimiento estocástico de partículas pequeñas inmersas en fluidos, el llamado movimiento browniano.

La ecuación de Fokker-Planck es un tipo especial de ecuación maestra que permite calcular la dinámica de la función de densidad de probabilidad $W(x_i, t)$, donde x_i son N macrovariables. La solución de esta ecuación maestra permite obtener la W . Un camino alternativo es resolver la ecuación dinámica de Langevin, la cual es una ecuación de movimiento estocástica asociada al sistema de partículas, y que es formalmente equivalente a una ecuación de Fokker-Planck [50].

La ecuación de Langevin describe una de las posibles trayectorias del sistema dada una condición inicial y una realización de la fuerza estocástica. Por otro lado, la ecuación de Fokker-Planck contiene más información dado que describe la evolución de la distribución de probabilidad de cualquier trayectoria posible del sistema. Sin embargo a diferencia de Fokker-Planck, la ecuación de Langevin es resoluble numéricamente con relativa facilidad aún en el caso de un potencial general o condiciones de contorno complejas.

Las formulaciones Langevin/Fokker-Planck brindan información complementaria y equivalente relevante sobre la dinámica del sistema tanto en su estado transitorio como en su estacionario, permitiendo calcular los momentos de las variables macroscópicas.

La función $W(x, t)$ depende de la fuerza de interacción y de las fuerzas estocásticas de los reservorios térmicos. La ecuación de Fokker-Planck que da la dinámica de $W(x, t)$ en función de N variables macroscópicas es

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} D_i^1(\{x\}) + \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{i,j}^2(\{x\}) \right] W , \quad (17)$$

donde D_i^1 y $D_{i,j}^2$ son matrices y $\{x\} = x_1, \dots, x_N$ son variables que representan una posición y velocidad instantánea. La ecuación de Langevin equivalente es

$$\frac{dx_i}{dt} = D_i^1(\{x\}) + \eta_i(t) , \quad (18)$$

con $\eta_i(t)$ un vector ruido estocástico con distribución gaussiana.

Las ecuaciones de Fokker-Planck y de Langevin no son resolubles analíticamente para el caso de un potencial general, pero sí cuando el mismo depende de forma cuadrática de las variables espaciales del sistema.

Dado que las dos formulaciones son equivalentes, se pueden utilizar para obtener las variables dinámicas y correlaciones necesarias para caracterizar las propiedades térmicas. Así, en esta tesis se denomina LFP al conjunto de ecuaciones y soluciones del sistema equivalente Langevin/Fokker-Planck, que en este caso se circunscribe específicamente a la solución analítica de las ecuaciones de Langevin en las que se utiliza una aproximación cuadrática del potencial total del sistema Eq.(2), se pueden calcular las variables dinámicas y sus correlaciones. Eventualmente, de ser necesario, a partir de la solución de Langevin en un dado ensamble, se puede obtener la W correspondiente.

Para obtener la aproximación cuadrática de la energía potencial se deben sumar las expansiones correspondientes a todos los enlaces, tanto longitudinales como transversales. Para ello se utiliza la expansión desarrollada en el capítulo anterior (Eq.(3)) sólo hasta segundo orden obteniendo:

$$\begin{aligned}
V(\{\mathbf{r}_i\}) \approx & (N_x + 1)N_y v_0 \\
& + \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} \left[k_2 x_{(i_x, i_y)}^2 + (k_{\perp} + c_{i_y} k_2) y_{(i_x, i_y)}^2 \right] \\
& - \sum_{i_x=1}^{N_x-1} \sum_{i_y=1}^{N_y} \left[k_2 x_{(i_x, i_y)} x_{(i_x+1, i_y)} \right. \\
& \quad \left. + k_{\perp} y_{(i_x, i_y)} y_{(i_x+1, i_y)} \right] \\
& - \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y-1} k_2 y_{(i_x, i_y)} y_{(i_x, i_y+1)} .
\end{aligned} \tag{19}$$

En esta ecuación $v_0 = \frac{1}{2} k_2 l_0^2 \epsilon^2$, $k_{\perp} = k_2 \epsilon / (1 + \epsilon)$, y $c_{i_y} = 1/2$ si $i_y = 1$ o $i_y = N_y$, en cualquier otro caso $c_{i_y} = 1$. En esta aproximación armónica de la Eq.(19), las direcciones x e y están completamente desacopladas, y la dependencia en la tensión viene dada por la constante efectiva en la dirección transversal $k_{\perp}$.

Para comenzar a resolver las ecuaciones de LFP, es necesario identificar los diferentes grados de libertad del sistema. Como todos los átomos de la lámina bidimensional gradada tienen dos posibles direcciones de movimiento (x e y), entonces el sistema tendrá un total de $M = 2N_x N_y$ grados de libertad. Si llamamos a cada una de estas coordenadas $\{q_n\}$, podemos reescribir las ecuaciones de movimiento estocásticas a través del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\dot{q}_n &= \frac{1}{m_n} p_n , \\
\dot{p}_n &= - \sum_{m=1}^M K_{nm} q_m - \frac{\gamma_n}{m_n} p_n + f_n(t) ,
\end{aligned} \tag{20}$$

donde

$$K_{nm} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_n \partial q_m} , \tag{21}$$

son elementos de una matriz fuerza, $p_n = m_n \dot{q}_n$ los diferentes momentos

o impulsos lineales, y γ_n y $f_n(t)$ la viscosidad y la fuerza estocástica del reservorio térmico de Langevin.

Este conjunto de ecuaciones dinámicas lineales estocásticas puede ser exactamente integrado para una dada realización de las fuerzas $\{f_n(t)\}$. Una discusión sobre la solución general de la Eq.(17) es explicada más en detalle en la cita [50].

Para el caso estudiado, definiendo dos vectores de dimensión $2M$, $\mathbf{X} = (q_1, \dots, q_M; p_1, \dots, p_M)$ y $\mathbf{F}(t) = (0, \dots, 0; f_1(t), \dots, f_M(t))$, es posible reescribir el sistema de Eqs.(20) en forma matricial:

$$\dot{\mathbf{X}} = -\mathbb{A}\mathbf{X} + \mathbf{F}(t) . \quad (22)$$

La matriz cuadrada $\mathbb{A}$ tiene la siguiente estructura

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -\mathbb{M}^{-1} \\ \mathbb{K} & \mathbb{G} \end{pmatrix} , \quad (23)$$

donde $\mathbb{K}$ es la matriz de fuerzas, con los elementos definidos en la Eq.(21), $\mathbb{M}_{nm} = \delta_{nm}m_n$ es la matriz de masas, y $\mathbb{G}_{nm} = \delta_{nm}\gamma_n/m_n$ es una matriz que contiene los términos de viscosidad de las partículas acopladas a los baños térmicos.

Esta matriz $\mathbb{A}$ puede ser diagonalizable obteniendo $2M$ autovalores complejos λ_i que vienen en pares conjugados, donde su parte real siempre es positiva. Los autovectores son también complejos, y ordenándolos luego como columnas, obtenemos la matriz unitaria $\mathbb{U}$, que cumple $\mathbb{A}\mathbb{U} = \mathbb{U}\mathbb{A}'$, donde $\mathbb{A}'$ es una matriz diagonal con los autovalores como elementos. Transformando y definiendo $\mathbf{X}' = \mathbb{U}^{-1}\mathbf{X}$, y $\mathbf{F}'(t) = \mathbb{U}^{-1}\mathbf{F}(t)$, la ecuación matricial, Eq.(22), se transforma en:

$$\dot{\mathbf{X}}' = -\mathbb{A}'\mathbf{X}' + \mathbf{F}'(t) .$$

Ahora las ecuaciones de Langevin están desacopladas, aunque cada componente de $\mathbf{F}'(t)$ es una combinación lineal de todas las componentes de $f_n(t)$. De esta forma el sistema se reduce a $2M$ ecuaciones desacopladas:

$$\dot{x}'_i = -\lambda_i x'_i + f'_i(t) .$$

Para una dada realización de las fuerzas aleatorias, y una condición inicial, cada ecuación puede ser integrada obteniendo:

$$x'_i(t) = e^{-\lambda_i t} x'_i(0) + e^{-\lambda_i t} \int_0^t e^{\lambda_i t'} f'_i(t') dt' .$$

Tomando las soluciones para cada x'_i y usando que $\mathbf{X}(t) = \mathbb{U}\mathbf{X}'(t)$, obtenemos las soluciones para las posiciones q_n y momentos p_n . El término proporcional a las condiciones iniciales desaparece para tiempos lo suficientemente largos, tales que:

$$t \gg \tau_{\max} = \frac{1}{\min(\text{Re}(\lambda_i))} .$$

A partir de estos resultados nos interesa estudiar el comportamiento estadístico en el régimen estacionario. Teniendo en cuenta las correlaciones de las fuerzas aleatorias dadas en la Eq.(6) se define la matriz diagonal $\mathbb{D}_{kl} = 2\gamma_k k_B T_k \delta_{kl}$, donde T_k se corresponde a la temperatura del baño a la cual se encuentra acoplada la partícula si el índice k corresponde al momento de dicha partícula, sino vale cero para cualquier otro caso. A partir de la matriz $\mathbb{D}_{kl}$ y de la matriz unitaria $\mathbb{U}$, es posible definir una nueva matriz como $\mathbb{D}' = \mathbb{U}^{-1}\mathbb{D}(\mathbb{U}^{-1})^T$ para luego definir la matriz

$$\mathbb{H}_{mn}(\tau) = \frac{\mathbb{D}'_{mn} e^{-\lambda_n \tau}}{\lambda_m + \lambda_n} . \quad (24)$$

Finalmente a partir de este último resultado es posible obtener la función correlación general para todas las variables dinámicas originales del sistema

$$\langle x_i(t) x_j(t + \tau) \rangle = (\mathbb{U} \mathbb{H} \mathbb{U}^T)_{ij} . \quad (25)$$

En esta matriz que depende de τ , se encuentra toda la información necesaria para calcular las cantidades buscadas: la temperatura de cada átomo a partir de la autocorrelación de los momentos con $\tau = 0$, las corrientes térmicas de cada enlace a partir de las correlaciones cruzadas entre momento y posición; ya que la fuerza es proporcional al estiramiento que deriva de un potencial armónico, y las correlaciones espacio-temporales de las variables dinámicas.

III.A.2 LFP y MD: Similitudes y diferencias

El potencial completo de la lámina contiene términos no lineales, debido al movimiento bidimensional de los átomos y a la dependencia en la distancia absoluta entre ellos, lo que termina acoplando los movimientos en las direcciones $\hat{x}$ e $\hat{y}$. Por lo tanto ni las ecuaciones de Langevin ni las de Fokker-Planck se pueden resolver analíticamente con el método expuesto anteriormente.

Entonces una manera de calcular correlaciones, perfiles de temperatura y corriente de calor, es realizando una integración numérica directa de las ecuaciones estocásticas de movimiento en el estado estacionario (MD). En nuestro caso se usó un integrador Runge-Kutta estocástico de orden 2, que permitió estimar los valores medios de las magnitudes físicas mencionadas.

A muy baja temperatura, donde los términos no lineales son despreciables, los resultados teóricos de LFP deberían coincidir con las simulaciones de MD, dentro de los errores estadísticos. A temperaturas intermedias, si se compara la función de correlación temporal calculada por ambos métodos, se observa sólo una pequeña diferencia entre ellas.

En general las funciones de correlación decaen más rápido a través de las simulaciones, lo que significa que los términos no lineales inducen más descorrelación. Por lo tanto podemos tomar el tiempo teórico $\tau_{\max}$ calculado por LFP, como una buena estimación superior del tiempo de descorrelación típico del sistema para todos los regímenes de temperatura.

III.A.3 Correlaciones temporales y espaciales

En esta sección analizaremos las correlaciones espaciales y temporales de las variables dinámicas del sistema, comparando los resultados obtenidos a través de LFP y de MD.

Correlaciones temporales

En la Fig.(12) y Fig.(13), graficamos las funciones de correlación temporal para las posiciones y velocidades calculadas a través de LFP.

En ambos gráficos se observa que las partículas acopladas a los baños

térmicos, o cerca de este, se descorrelacionan en tiempos muy cortos debido a las fuerzas aleatorias. Mientras que las partículas en el interior del sistema tienen correlaciones a tiempos más largos.

Las frecuencias de estas funciones se encuentran relacionadas con los modos normales que estén acoplados débilmente a los baños térmicos. También se observa que para tiempos del orden de 200, muchas de estas funciones decaen significativamente, excepto la componente de la velocidad en la dirección transversal $\hat{y}$. De todas formas, las fluctuaciones rápidas y no periódicas, hacen que sea difícil predecir en promedio el comportamiento durante largos períodos de tiempo.

Desde estas funciones de correlación temporal, concluimos que el sistema puede alcanzar un régimen estacionario para tiempos del orden de 500, donde las mediciones de las variables dinámicas separadas por esta escala temporal pueden ser consideradas independientes entre ellas.

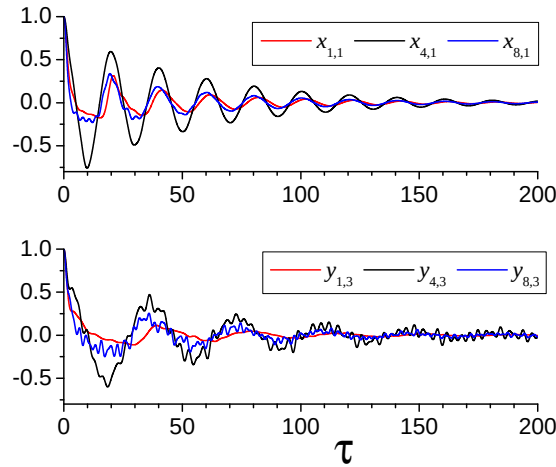


Figura 12: Función de autocorrelación temporal normalizada para algunas partículas seleccionadas en la posición x (arriba) e y (abajo). En todas las figuras $M_L = 1.6$, $M_R = 0.4$, constante de los resortes $k_2 = 1$, y longitud natural $l_0 = 1$. $(N_x, N_y) = (9, 5)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$.

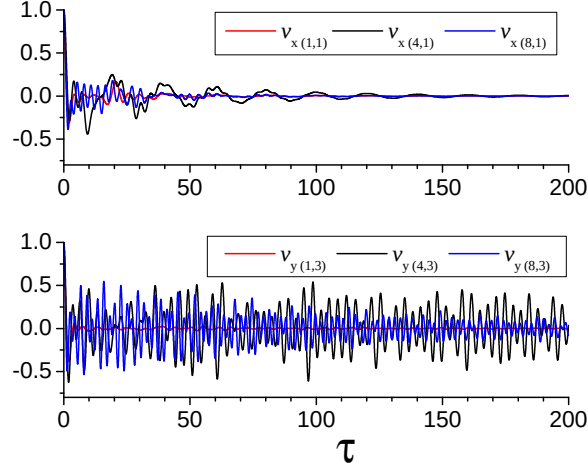


Figura 13: Función de autocorrelación temporal normalizada para las velocidades en x (arriba) e y (abajo) de algunas partículas seleccionadas. Mismos valores que la Fig.(12).

Correlaciones espaciales

Las funciones de correlación espacial para las posiciones y velocidades, se muestran respectivamente en la Fig.(14) y Fig.(15). La posición x de una dada partícula está altamente correlacionada con la posición x de otras partículas que se encuentran sobre la misma fila. Sin embargo cuando las partículas x se ubican en filas diferentes, la correlación decae casi a cero abruptamente. Este último resultado se puede explicar ya que el acoplamiento es solo a través de los términos de orden superior en el potencial, y por eso en los cálculos por LFP esta correlación es estrictamente cero.

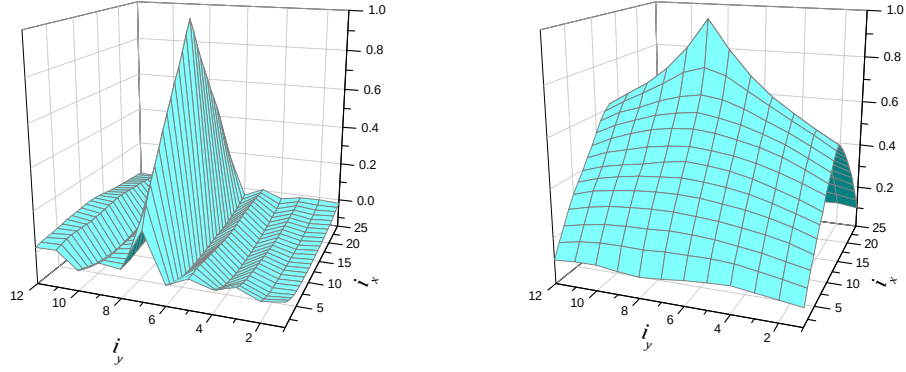


Figura 14: Función de correlación espacial normalizada para x (izquierda) e y (derecha), de una partícula en la posición $(i_x, i_y) = (12, 6)$. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$.

Por otra parte, la posición y de una dada partícula está fuertemente correlacionada con las posiciones y de todas las restantes partículas. Por lo tanto, la longitud de correlación es del orden del tamaño del sistema para los parámetros estudiados.

Por otro lado, la correlación espacial de velocidades en ambas direcciones x e y , decae fuertemente incluso para dos partículas vecinas. Este resultado implica que la medición de temperatura local a partir de las velocidades es más directa.

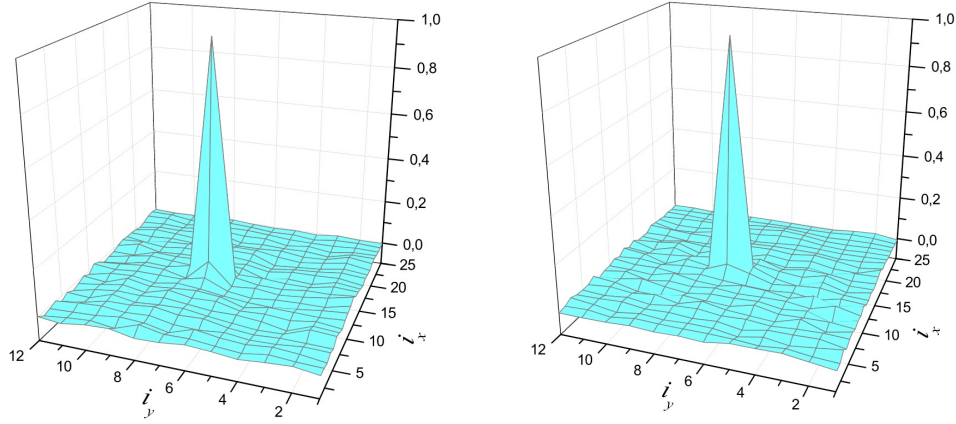


Figura 15: Función de correlación espacial normalizada para las velocidades en x (izquierda) e y (derecha), de una partícula en la posición $(i_x, i_y) = (12, 6)$. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-5}$, $a_x = 1.25$.

III.A.4 Perfiles de temperatura

Promediando la energía cinética de cada partícula podemos obtener un mapa de temperatura como se muestra en la Fig.(16).

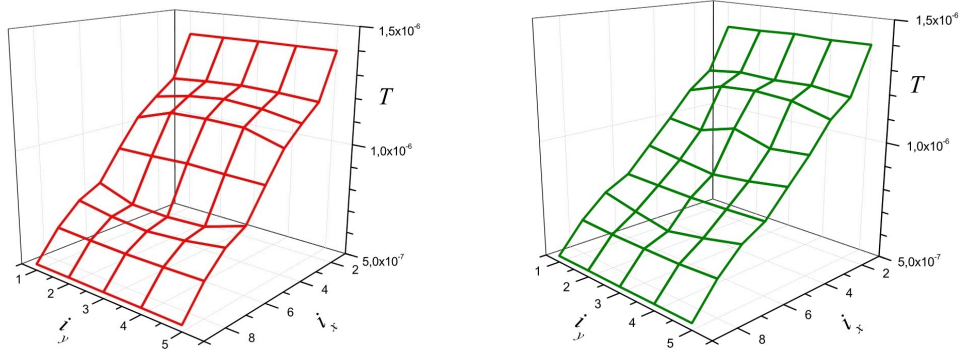


Figura 16: Perfiles de temperatura cinético. LFP (izquierda) y MD (derecha). En ambos casos: $(N_x, N_y) = (9, 5)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-6}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-7}$, $a_x = 1.2$.

En la dirección x hay una disminución previsible de la temperatura desde el reservorio de temperatura más caliente al reservorio de temperatura más

frío. Sin embargo esta disminución no es uniforme a lo largo de cada fila de átomos debido a las correlaciones espaciales. También se pueden observar algunas fluctuaciones en la dirección transversal y , aún en el caso de muy baja temperatura. Esto es el producto de la asimetría de partículas entre las filas superiores e inferiores, que están acopladas a tres vecinos a diferencia de las partículas del interior de la lámina que se encuentran acopladas a cuatro vecinos.

III.A.5 Flujo de calor y rectificación térmica

A partir de las expresiones analíticas del capítulo II (ecuación de corriente) y dados los resultados de las simulaciones de MD, se pueden calcular las corrientes térmicas por enlace en cada instante de tiempo. Esta magnitud es una cantidad con grandes fluctuaciones temporales, pero si se promedia durante un tiempo de simulación computacional lo suficientemente largo se puede obtener un valor medio estable cuando se establece un régimen estacionario, en dirección contraria al gradiente térmico.

Por conservación de la energía, se espera en promedio que la corriente de calor en los enlaces transversales sea prácticamente nula, mientras que en los enlaces longitudinales, al menos en lo que respecta a los de una misma fila, sean todos iguales. A partir de estos valores promedio de corriente de cada enlace, se puede establecer finalmente la corriente térmica total J que atraviesa al sistema.

En general se considera el caso donde la temperatura del baño izquierdo T_L es mayor a la temperatura del baño derecho T_R . De esta manera la corriente total J tiene signo positivo, y para este caso estándar se llama a la corriente J_+ . Si el sistema no tuviera gradación de masas, al intercambiar las temperaturas de los reservorios de calor, se obtendría una corriente térmica que llamaríamos J_- , igual en módulo a J_+ , pero simplemente con el signo cambiado, es decir $J_- = -J_+$.

Sin embargo en un sistema con gradiente de masas, esta propiedad no se cumple en general, y aparece una rectificación térmica producto de esta asimetría estructural. Una manera posible de implementar un sistema recti-

ficador de calor podría ser una lámina compuesta de una superposición de capas de átomos de diferente espesor (ej. geometría tipo cuña), que podrían proporcionar efectivamente un gradiente de masas a lo largo de una dirección. Sin embargo una objeción importante es la disminución de este fenómeno con el incremento de la longitud del sistema. Si la masa o espesor de la lámina es el mismo en un extremo y en el otro, $M_L = M_R$, el gradiente de masas se vuelve nulo y la distribución de masas se hace constante para cualquier longitud (no hay fenómeno de rectificación). En cambio si $M_L \neq M_R$ se puede modelar un rectificador de calor que depende de la gradación de masas y que disminuye con la longitud del sistema (ver Eq.(12)).

Para analizar la rectificación térmica como función de los distintos parámetros, también se calcula la conductancia por fila $\mathcal{C}_{\pm} = J_{\pm}/(N_y \Delta T)$ para ambos signos de la diferencia de temperatura. La diferencia entre estos dos valores, da una estimación de la eficiencia del sistema para rectificar la corriente térmica.

En primer lugar se estudió cuál es la distribución óptima de masas del sistema que genera la mayor rectificación posible. Los resultados de este primer análisis se muestran en la Fig.(17), donde se grafica la diferencia en las conductancias para diferentes cocientes de las masas M_L y M_R .

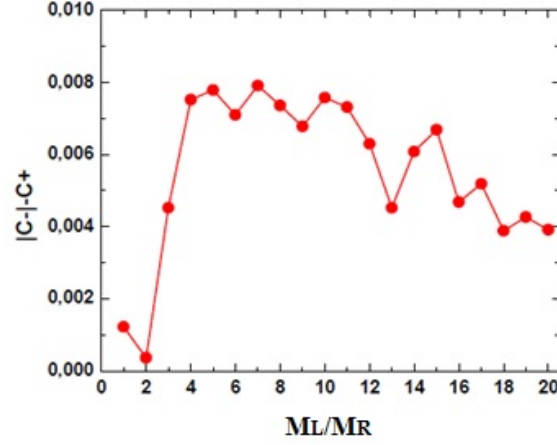


Figura 17: Diferencias en las conductancias como una función del cociente de las masas M_L/M_R . $(N_x, N_y) = (20, 20)$, $T_L = 1.5 \cdot 10^{-6}$, $T_R = 5 \cdot 10^{-7}$, $a_x = 1.10$.

Los primeros resultados muestran una dependencia con la gradación de masas y un valor óptimo cuando el cociente $M_L/M_R \approx 4$. Es decir que si la gradación del sistema es muy pequeña o muy grande, el modelo rectifica débilmente. Por este motivo, en la lámina bidimensional se definió el valor $M_L = 1.6$ y $M_R = 0.4$, de tal forma de asegurar una configuración con máxima rectificación. Queda pendiente un análisis un poco más exhaustivo del rol de la gradación de masas del sistema.

A continuación se analiza cómo la rectificación térmica depende de los demás parámetros del sistema a partir de LFP y MD: diferencia de temperatura de los baños térmicos $\Delta T = (T_L - T_R)$, tensión mecánica a_x y longitud del sistema N_x .

III.A.5.1 Dependencia en el gradiente térmico

Como se había mencionado anteriormente, en la dirección longitudinal x la corriente promedio es la misma para todos los enlaces dada una fila i_y . Sin embargo, las corrientes de cada fila resultan ser ligeramente diferentes, dependiendo del estiramiento longitudinal y de otros parámetros del sistema, como por ejemplo la diferencia de temperatura de los baños térmicos. Esto

se debe principalmente a la anisotropía que hay entre filas, ya que los átomos que están en los bordes laterales (filas $i_y = 1$ e $i_y = N_y$) se encuentran acoplados a tres vecinos, mientras que los átomos de las restantes filas tienen cuatro vecinos.

La corriente total J se calcula sumando las corrientes de cada fila. Sin embargo, se observa numéricamente que al aumentar el ancho de la lámina N_y , la corriente se vuelve proporcional a este número para valores $N_y > 10$. Por este motivo se decide estudiar la corriente por fila J/N_y que se puede identificar con un flujo de energía térmica.

En la Fig.(18) se puede observar la corriente del sistema por fila como una función de la diferencia de temperatura entre los baños térmicos $\Delta T = (T_L - T_R)$, tomando siempre una temperatura promedio entre los baños $T_0 = (T_L + T_R)/2$ de valor constante. Las corrientes J_+ y $|J_-|$ son el resultado de una diferencia de temperatura positiva y negativa, producto de la inversión de los reservorios térmicos.

Se observa que las corrientes J_+ y $|J_-|$ aumentan con la diferencia de temperatura de los reservorios térmicos como es predicho por la ley de Fourier. Además las corrientes crecen linealmente, aunque las pendientes son diferentes debido al gradiente de masas y a la parte no-lineal del potencial [25, 31].

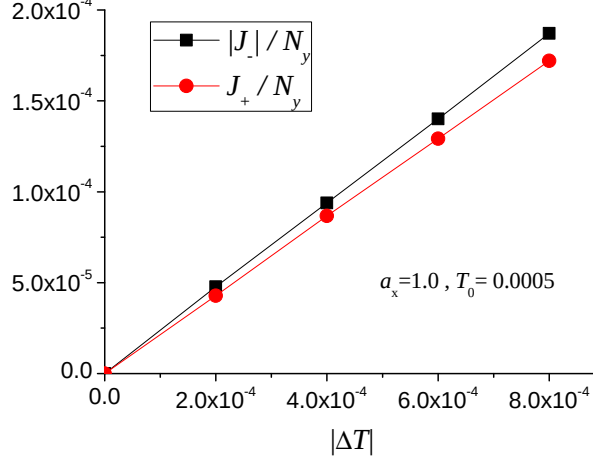


Figura 18: Corriente total por fila J/N_y como una función de ΔT . $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, $a_x = 1.0$.

Por otro lado este efecto no es observado en la aproximación armónica usada para resolver LFP, debido a que son ecuaciones lineales en la diferencia de temperaturas, sin depender de su signo. De esta manera la corriente de calor calculada por LFP discrepa de los valores obtenidos a través de las simulaciones de dinámica molecular.

III.A.5.2 Dependencia en el estiramiento

Para estudiar la corriente de calor y la rectificación térmica como una función del estiramiento a_x , en la Fig.(19) se gráfica la conductancia por fila para ambos signos de la diferencia de temperatura.

En primer lugar se observa un incremento en las conductancias C_+ y $|C_-|$ a medida que la tensión del sistema se incrementa. Este resultado está en acuerdo con la eficiencia de los modos lineales en la propagación de energía a lo largo del sistema, y correlacionado con el aumento de k_{eff} y $k_{\perp}$ con el estiramiento a_x . En segundo lugar el valor de las conductancias, en proporción, se acercan al aumentar el estiramiento (y por ende la tensión), disminuyendo así la rectificación térmica.

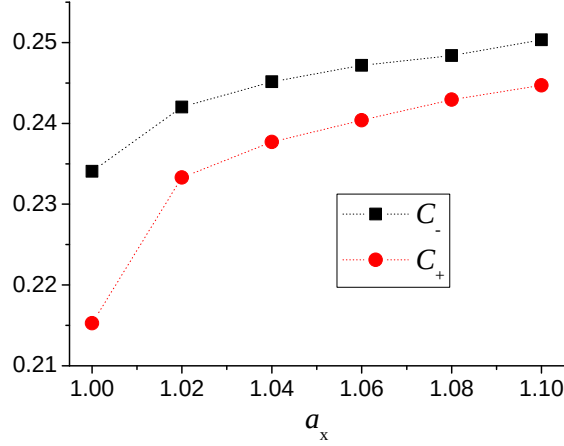


Figura 19: Conductancia promedio por fila como función del estiramiento longitudinal. $(N_x, N_y) = (25, 12)$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$.

III.A.5.3 Dependencia en la longitud

En la Fig.(20) se grafica la conductividad y la conductancia térmica por fila, como una función de la longitud del sistema N_x .

Los cálculos a través de LFP muestran un decrecimiento de la conductancia, aunque ésta parece aproximarse a un valor constante, rompiendo así con la clásica Ley de Fourier, que predice que la corriente de calor es inversamente proporcional al largo del sistema (en este caso N_x). En efecto, la conductividad parece diverger con N_x como es esperado para un cristal armónico ordenado [31].

Para simulaciones de dinámica molecular se observa una conductancia más pequeña con respecto a LFP, y un decrecimiento más rápido con respecto al tamaño del sistema. Además se observa que la rectificación térmica se incrementa con la longitud, al menos para este régimen de sistemas pequeños. Este efecto puede ser la base para implementar un diodo térmico.

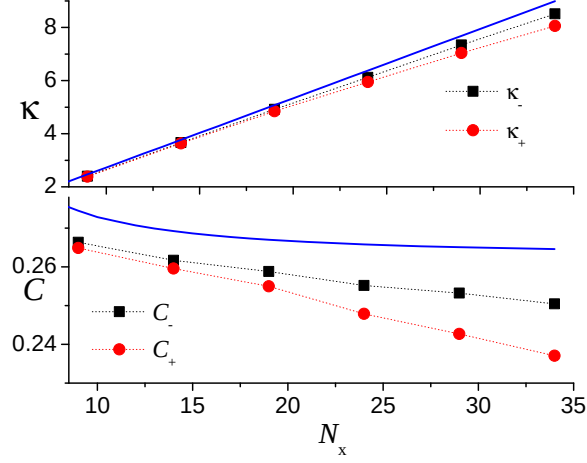


Figura 20: Conductividad (parte superior) y conductancia (parte inferior) promedio por cadena, como una función de la longitud del sistema. La línea azul corresponde a los cálculos teóricos realizados a través de las ecuaciones de LFP. $N_y = 5$, $T_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, $a_x = 1.0$.

La continuidad del incremento de la rectificación térmica con la longitud del sistema N_x en el límite termodinámico ($N_x \rightarrow \infty$), no es un resultado que se pueda inferir a través de estas simulaciones. Responder esta pregunta está más allá del alcance del presente trabajo.

III.A.6 Resumen

En esta primera sección estudiamos las propiedades térmicas de conducción de calor en modelos atómicos 2D que pueden vibrar en el mismo plano. Estos modelos poseen una gradación lineal de masas y la lámina se encuentra sometida a una tensión mecánica longitudinal. A modo ilustrativo se comparan algunos resultados del modelo con trabajos experimentales y computacionales en estructuras de carbono (grafeno).

1. La temperatura ambiente de 300 K corresponde a un valor adimensional de $T \approx 3 \cdot 10^{-4}$. De algunos trabajos experimentales [75], se sabe que el grafeno suspendido es estable hasta una temperatura de 2600 K que

correspondería a $T \approx 2.7 \cdot 10^{-3}$, donde el desplazamiento medio de las partículas es del orden de la constante de red. Esto indica que la aproximación cuadrática propuesta en esta tesis es válida en los rangos de temperatura considerados siendo un primer buen modelo para estas estructuras. Para temperaturas mayores, la aproximación cuadrática para la interacción atómica a primeros vecinos ya no sería válida, dado que las variables dinámicas estarían fuertemente acopladas.

2. Las funciones de autocorrelación obtenidas sugieren una escala temporal de 3 a 6 ps para la pérdida de información. Estos tiempos característicos son de orden similar a los encontrados en experimentos tipo 'pump-probe' para la relajación de fonones acústicos a temperatura ambiente [81].
3. Se observa un incremento de la conductividad térmica como función del tamaño del sistema y de la tensión uniaxial aplicada. Esto indica que para estos sistemas pequeños la transmisión de fonones es esencialmente balística. Además este comportamiento es cualitativamente similar a lo que se encuentra para el caso de una lámina de grafeno a partir de simulaciones de primeros principios [28, 54].
4. Se observa rectificación térmica en un sistema con un gradiente de masas ya que existe una asimetría estructural. A pesar de que el modelo considera un potencial cuadrático en la distancia absoluta entre átomos, el mismo no es lineal en las coordenadas cartesianas. El efecto podría ser aún más fuerte incorporando los términos cúbicos y cuárticos en los potenciales interatómicos (modelos Fermi-Pasta-Ulam), términos direccionales (fuertemente presentes en la interacción carbono-carbono) y la presencia de modos flexurales que no son considerados en esta sección.
5. Para temperaturas menores o cercanas a la temperatura ambiente ($T \approx 10^{-4}$) los resultados analíticos dados por LFP permiten explicar las correlaciones espacio-temporales. Además dan una buena estimación del orden de magnitud de la conductancia térmica. Sin embargo no

permiten explicar el fenómeno de rectificación térmica ya que no tiene en cuenta los términos no lineales.

Estos puntos muestran que el modelo propuesto, aunque sencillo, permite realizar estimaciones cualitativa y cuantitativamente acordes a las obtenidas en trabajos experimentales o computacionales con potenciales empíricos.

III.B Anarmonicidades y Modos Vibracionales (3D)

En esta segunda sección el objetivo principal es estudiar el rol de la anarmonicidad en la conducción de calor de láminas atómicas. Se estudian las condiciones bajo las cuales el transporte térmico presenta un comportamiento superdifusivo o balístico, es decir que la conductividad térmica es divergente con la longitud característica de la lámina. En base al modelo general de lámina presentado en la Capítulo II, consideramos los siguientes parámetros de trabajo:

- Potencial anarmónico $\alpha - \beta$ Fermi Pasta Ulam.
- Átomos que puedan vibrar sólo en las dos dimensiones del plano de la lámina (caso 2D), o en las tres coordenadas cartesianas (caso 3D). De esta manera se podrá identificar el rol de los modos flexurales.
- Sin gradación de masas, es decir que todas las masas m_i son iguales.
- Tensión uniaxial.

III.B.1 Resultados numéricos. Parámetros

La integración de las ecuaciones de movimiento Eq.(5) fueron realizadas mediante el algoritmo estándar de Runge Kutta estocástico de orden 2, con un paso de integración $\Delta t = 0.001$. En $t = 0$, se considera que el sistema se encuentra en equilibrio térmico a una temperatura promedio de $T = (T_L + T_R)/2$. La velocidad inicial de las partículas corresponden a una distribución Gaussiana correspondiente al equilibrio térmico. En ese instante los reservorios térmicos son conectados al sistema, y después de integrar las ecuaciones de movimiento hasta alcanzar el régimen estacionario, se calcula el flujo de calor promedio.

Los valores de temperatura de los reservorios de calor de este segundo modelo son: $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$ y $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$, que se corresponden a temperaturas de los baños térmicos en 380K y 20K respectivamente, siendo el

promedio de temperatura del sistema en 200K. Además como se mencionó anteriormente, en esta sección se analiza un caso en particular del potencial $\alpha - \beta$ Fermi Pasta Ulam, donde se estudia la conductancia en función de las dimensiones del modelo, N_y y N_x . Cuando no se indique lo contrario, se usarán valores de $\alpha \approx -5.45$ y $\beta \approx 16.93$, estimados aproximadamente de una expansión del potencial semiempírico de Tersoff-Brenner para átomos de carbono, como se explicó en el Capítulo II.

Aunque se presentan algunos resultados para estos parámetros específicos, también se estudia el rol de β (sección II.B.2) y el rol de α (sección III.B.3) sobre la conductancia térmica de la lámina tensionada.

En la Fig.(21), se grafican las constantes elásticas k_{eff} y $k_{\perp}$, que resultan de la expansión del potencial de interacción $\alpha - \beta$ FPU para pequeños desplazamientos respecto a las posiciones de equilibrio, según las ecuaciones (3).

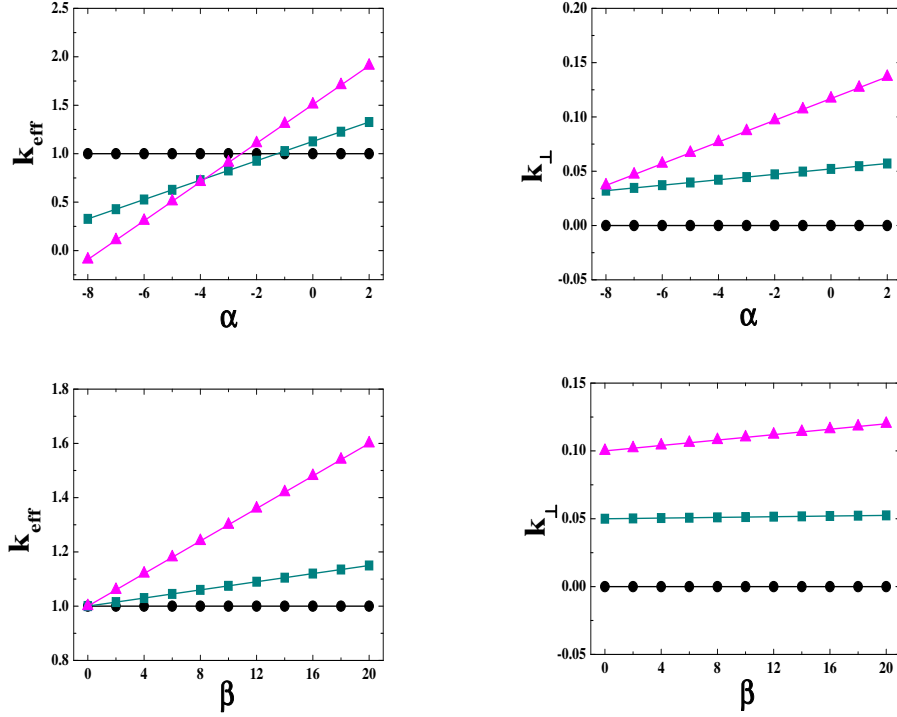


Figura 21: Constante elásticas efectivas: Longitudinal (k_{eff}) y Transversal ($k_{\perp}$), como función de α para $\beta = 16.93$ (fila superior) y como función de β para $\alpha = 0$ (fila inferior). En todos los casos $k_2 = 1.0$ y $l_o = 1.0$. $\epsilon = 0$ (puntos negros), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados cian oscuro) y $\epsilon = 0.1$ (triángulos magenta).

Estos gráficos ayudarán a comprender algunos resultados de las próximas secciones.

III.B.2 Rol del término cuártico

Para un potencial simétrico, el término anarmónico cuártico representa el orden más bajo no lineal de una fuerza de interacción. Es de esperar entonces que este término juegue un papel más relevante sobre la conducción de calor, ya que está enteramente relacionado con los procesos de dispersión fonón-fonón. Sin embargo, es interesante analizar si la física de este término se modifica por la presencia de diferentes factores geométricos, ya sea por una tensión mecánica uniaxial o por la presencia de modos flexurales dada

la dimensionalidad del sistema. En la Fig.(22) se muestra la conductancia térmica C para los casos $2D$ y $3D$, como una función de β para diferentes valores de la tensión uniaxial ϵ .

Para hacer más exhaustivo el análisis del rol de β en la conducción de calor, asumimos en este apartado que el término cúbico no se encuentra presente, siendo entonces ($\alpha = 0$).

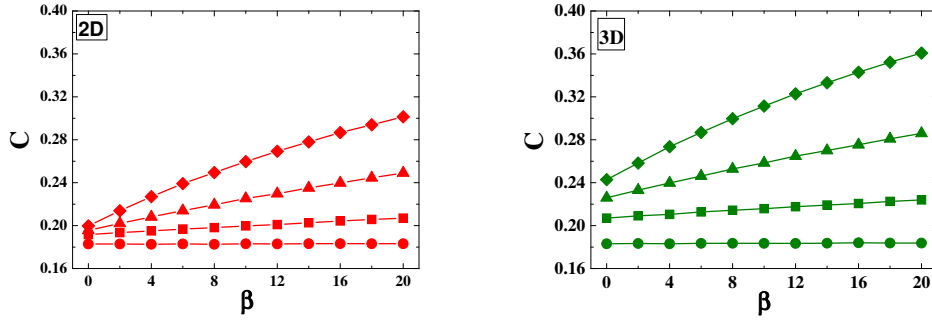


Figura 22: Conductancia C como una función de β para diferentes valores de ϵ . En ambos casos $2D$ (izquierda) y $3D$ (derecha), $\epsilon = 0$ (círculos), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados), $\epsilon = 0.1$ (triángulos) y $\epsilon = 0.15$ (diamantes), $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$ y $\alpha = 0$.

Lámina sin tensión uniaxial ($\epsilon = 0$)

Encontramos que para una lámina sin tensión, círculos en la Fig.(22), la conductancia térmica C tiene un valor constante para todo valor de β , tanto en los casos $2D$ como $3D$. Observando la Eq.(3), el potencial anarmónico se reduce a:

$$v(r_{i,j}) = \frac{1}{2}k_{\text{eff}}\Delta_{\text{long}}^2 + \frac{1}{4}\beta\Delta_{\text{long}}^4 + \frac{1}{4}\beta_{\perp}\Delta_{\perp}^4 + c_3\Delta_{\text{long}}\Delta_{\perp}^2 + c_4\Delta_{\text{long}}^2\Delta_{\perp}^2.$$

Se observa que casi todas las constantes efectivas del potencial $v(r_{i,j})$ dependen de k_2 : $k_{\text{eff}} = k_2$, $\beta_{\perp} = \frac{c_3}{l_0}$, $c_3 = \frac{1}{2}\frac{k_2}{l_0}$ y $c_4 = -\frac{1}{2}\frac{k_2}{l_0^2}$. La única excepción es el término en Δ_{long}^4 que depende explícitamente de β .

Al no observarse dependencia de la conductancia con β , significa que la contribución no lineal en los modos longitudinales no es relevante frente al

término armónico dominado por $k_{\text{eff}} = k_2$, al menos en el régimen de baja temperatura estudiado.

Para analizar la contribución a la conductancia térmica de los diferentes tipos de modos, calculamos el espectro de amplitudes de los desplazamientos longitudinales ($\hat{x}$) y flexurales ($\hat{z}$) para un átomo al azar en la región del centro del sistema. En la Fig.(23) graficamos el espectro de los desplazamientos longitudinales y flexurales para diferentes valores de β . Se observa que para el caso sin tensión uniaxial, los modos flexurales se encuentran presentes con una considerable contribución energética y a una frecuencia que casi es independiente de β . Como la constante elástica transversal efectiva es nula, los modos flexurales son esencialmente no lineales. Más aún, de la Fig.(22), se puede observar que la contribución de los modos flexurales a la conductancia térmica es prácticamente despreciable. Esto sugiere que estos modos flexurales se encuentran localizados y están débilmente acoplados con los baños térmicos. Por lo tanto, la conductancia térmica 3D no cambia con respecto al caso 2D, como se muestra en la Fig.(22).

Lámina con tensión uniaxial ($\epsilon > 0$)

Cuando ϵ es finito, la constante elástica efectiva $k_{\perp}$ también es finita, incrementándose con el valor de β . En estas condiciones el potencial tiene términos armónicos en todas sus direcciones, y por lo tanto la principal contribución a la conductancia proviene de modos lineales. Por otro lado, las magnitudes de c_3 y c_4 también se incrementan con el valor de β , y así se produce un acoplamiento más intenso entre los modos dentro y fuera del plano de la lámina. La energía almacenada en los modos flexurales, que ahora son esencialmente lineales, contribuye a la conducción de calor incrementando C con β . Estos efectos son más evidentes para tensiones más grandes, porque las constantes efectivas de acoplamiento también son mayores. Aquí se puede ver la correlación existente entre la conductancia y la constante k_{eff} , ver Fig.(21).

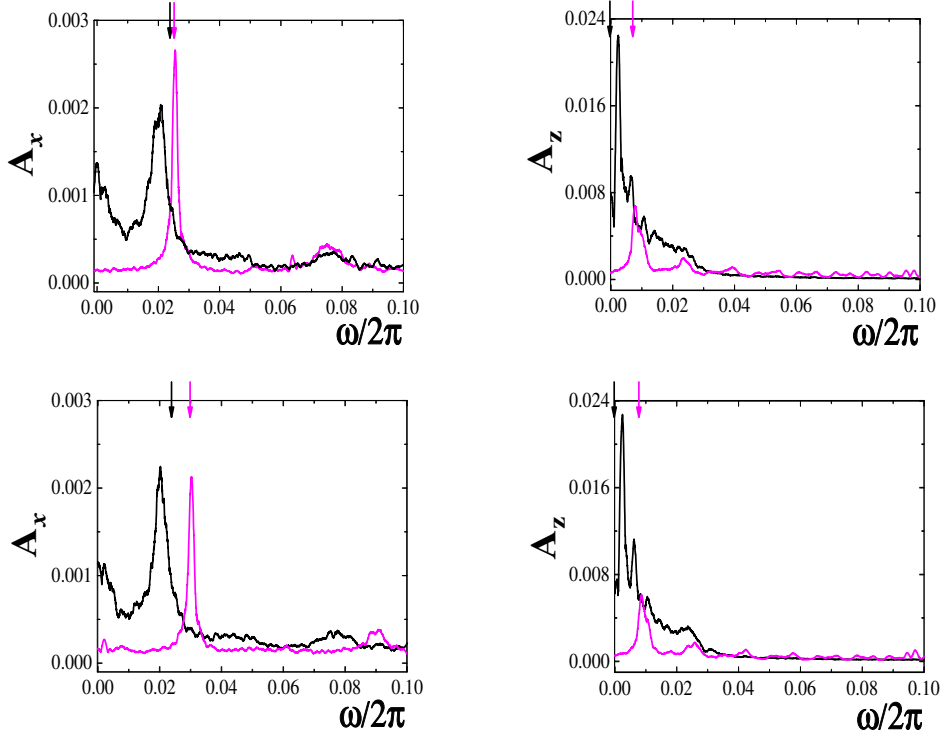


Figura 23: Espectros de desplazamientos longitudinales (paneles izquierdos) y espectros de desplazamientos flexurales (paneles derechos), para el caso 3D. La fila superior corresponde a $\beta = 4$ y la fila inferior corresponde a $\beta = 20$. En cada panel, la línea sólida negra corresponde a un caso sin tensión mecánica ($\epsilon = 0$) y la línea sólida magenta corresponde a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\alpha = 0$, $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$.

En cuanto a los espectros de desplazamiento, el pico principal de la banda longitudinal se desplaza hacia valores más grandes de la frecuencia para valores finitos de ϵ , correspondientes a modos con más alta energía. Este cambio es mayor cuando β se incrementa. Además, el segundo pico del espectro de modos flexurales y el primer pico del espectro longitudinal se encuentran en la misma banda de frecuencia. Esto es una evidencia del acoplamiento entre modos fuera y dentro del plano que contribuyen a la conductancia térmica.

Adicionalmente en la Fig.(23), se indica la frecuencia del primer modo lineal calculado analíticamente a partir de k_{eff} y $k_{\perp}$. Para valores finitos de ϵ , existe una gran coincidencia con el primer pico de cada espectro que muestra la naturaleza lineal de estos modos, y en consecuencia es un régimen casi

balístico. Para ϵ tendiendo a cero, las frecuencias de los modos flexurales lineales tienden a cero a diferencia de los longitudinales. Además la frecuencia de los modos lineales longitudinales no coincide con los del espectro, señalando su naturaleza no lineal.

III.B.3 Rol del término cúbico

Usualmente en una expansión de un potencial interatómico de dos cuerpos alrededor de la distancia de equilibrio, el término cúbico del potencial es negativo. Esto se debe al núcleo repulsivo dado por los electrones internos, que hace que el potencial se incremente rápidamente a distancias relativamente cortas, mientras su intensidad va disminuyendo y tendiendo a cero a medida que las distancias interatómicas se hacen más grandes. Por lo tanto el término α es importante al momento de tener en cuenta la asimetría del potencial de interacción en la conducción de calor.

En esta subsección vamos a estudiar la dependencia de la conductividad térmica con α , mientras se mantiene constante el termino cuártico del potencial FPU. Para ello en las simulaciones de dinámica molecular, consideramos $\beta = 16.93$ para garantizar que el potencial no diverja a un valor infinito negativo a distancias grandes. Se ha chequeado además que para este valor de β y los rangos de valores analizados para α , exista en todos los casos una sola distancia de equilibrio entre las partículas. Una segunda distancia de equilibrio produciría una conformación de equilibrio diferente para la lámina.

Considerando el potencial anarmónico α - β FPU de la Eq.(2) y pidiendo que su derivada primera con respecto a r sea nula, se puede definir un único punto de equilibrio $r_o = l_o$:

$$0 = -(r - r_o) [k_2 + \alpha(r - r_o) + \beta(r - r_o)^2] .$$

Para que el único punto de equilibrio sea r_o , es necesario definir el intervalo de valores de α , como función de k_2 y β . Planteando el polinomio característico obtenemos:

$$|\alpha| < \sqrt{4 \cdot \beta \cdot k_2} .$$

En este caso considerando el valor adimensional de $\beta = 16.93$ y $k_2 = 1.0$, α se reduce a: $|\alpha| < 8.23$.

En esta sección estamos interesados en estudiar la asimetría proporcionada por α y su efecto sobre el transporte de calor. Para ello es necesario definir el siguiente intervalo de valores de α , haciendo principal hincapié en los valores negativos:

$$-8.23 < \alpha < 8.23 .$$

Con esta condición, dados los valores de β y k_2 , todas las partículas oscilaran en torno a una única posición de equilibrio, $r_o = l_o$.

En la Fig.(24) se muestra la conductancia para los casos 2D y 3D en función de α , para diferentes valores del estiramiento ϵ .

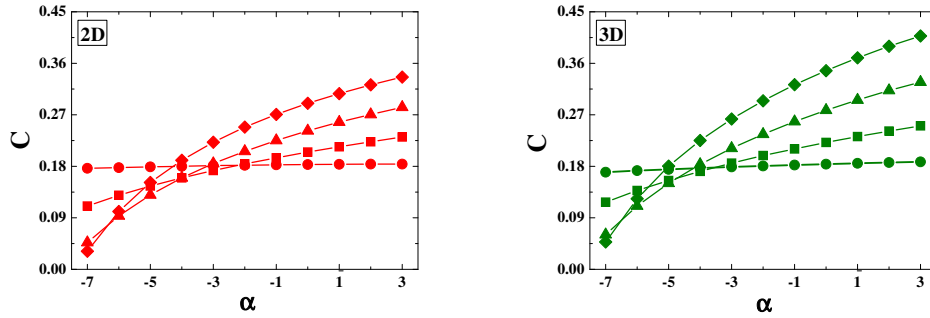


Figura 24: Conductancia C como una función de α para diferentes valores de ϵ . En ambos sistemas, 2D (izquierda) y 3D (derecha), $\epsilon = 0$ (puntos), $\epsilon = 0.05$ (cuadrados), $\epsilon = 0.1$ (triángulos) y $\epsilon = 0.15$ (diamantes). $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$ y $\beta = 16.93$.

Lámina sin tensión uniaxial ($\epsilon = 0$)

En ausencia de tensión (círculos), la conductancia no depende del valor de α , Fig.(24). Además el mismo valor $C_0 \approx 0.18$ es observado tanto para el caso 2D como 3D. Este comportamiento es muy similar al observado en la dependencia con β . La principal contribución al transporte térmico provienen de los modos longitudinales que son armónicos. Los términos anarmónicos que en este caso dependen del valor particular de α no contribuyen al aumento

o decrecimiento de la conductancia. En este caso también aparecerán modos no lineales en la dirección transversal y flexural, que aunque puedan tener una energía almacenada grande (con gran amplitud y baja frecuencia), no contribuyen a la conducción.

Lámina con tensión uniaxial ($\epsilon > 0$)

Por el otro lado, tan pronto como la lámina es sometida a una tensión mecánica, la conductancia muestra un incremento monotónico con α . Para un dado valor de tensión, existe un valor crítico de α^* para el cual C es más grande que C_0 si $\alpha > \alpha^*$, mientras que $C < C_0$ si $\alpha < \alpha^*$. Este valor crítico α^* es más negativo a medida que la tensión se incrementa. Este efecto es más evidente en el caso 3D que en el caso 2D. Por ejemplo: en el caso 3D y para $\epsilon = 0.15$; $\alpha^* = -5$, y para el caso 2D $\alpha^* = -4$.

En los siguientes dos cuadros se muestra α_{2D}^* y α_{3D}^* para los valores de tensión analizados.

α_{2D}^*		
$\epsilon = 0.05$	$\epsilon = 0.10$	$\epsilon = 0.15$
-2	-3	-4

Cuadro 1: α_{2D}^* para diferente valores de ϵ .

α_{3D}^*		
$\epsilon = 0.05$	$\epsilon = 0.10$	$\epsilon = 0.15$
-3	-4	-5

Cuadro 2: α_{3D}^* para diferente valores de ϵ .

Estos comportamientos pueden ser comprendidos a partir de las ecuaciones del potencial efectivo, especialmente en el valor de la constante efectiva longitudinal. En ella se puede observar la dependencia del valor de k_{eff} como una función de los parámetros α - β del potencial. En la Fig.(21), se observa la dependencia de la constante armónica efectiva como una función de α

para diferentes valores del estiramiento uniaxial. Los valores de esta constante tienen una fuerte correlación con el comportamiento de la conductancia térmica. Cuando k_{eff} toma valores mucho más pequeños que 1, la lámina se ablanda en la dirección longitudinal, y entonces el acoplamiento de modos es menor. La constante elástica $k_{\perp} \approx \epsilon \cdot k_2$ para pequeños valores de ϵ , lo cual contribuye a incrementar las frecuencias de los modos transversales y flexurales (direcciones y y z en el modelo de lámina). Por lo tanto, ésto también ayuda a explicar la mayor conductancia en el caso 3D comparado con el caso 2D.

En la Fig.(25), graficamos el espectro de los desplazamientos en las direcciones $x - z$, de uno de los átomos en el centro de la lámina de tamaño $N_x \times N_y = 20 \times 20$, para el caso 3D con y sin tensión uniaxial.

Para $\epsilon = 0$, solo se observan diferencias menores entre los espectros para diferentes valores de α , que es compatible con la ya observada conductancia constante.

Para $\epsilon = 0.1$, se observa una frecuencia más pequeña en el primer pico para $\alpha = -6$, en comparación con $\alpha = -2$. Esto se correlaciona nuevamente con el valor de $k_{\text{eff}} = 0.969$ y $k_{\perp} = 0.088$, para $\alpha = -2$, y $k_{\text{eff}} = 0.569$ y $k_{\perp} = 0.052$, para $\alpha = -6$.

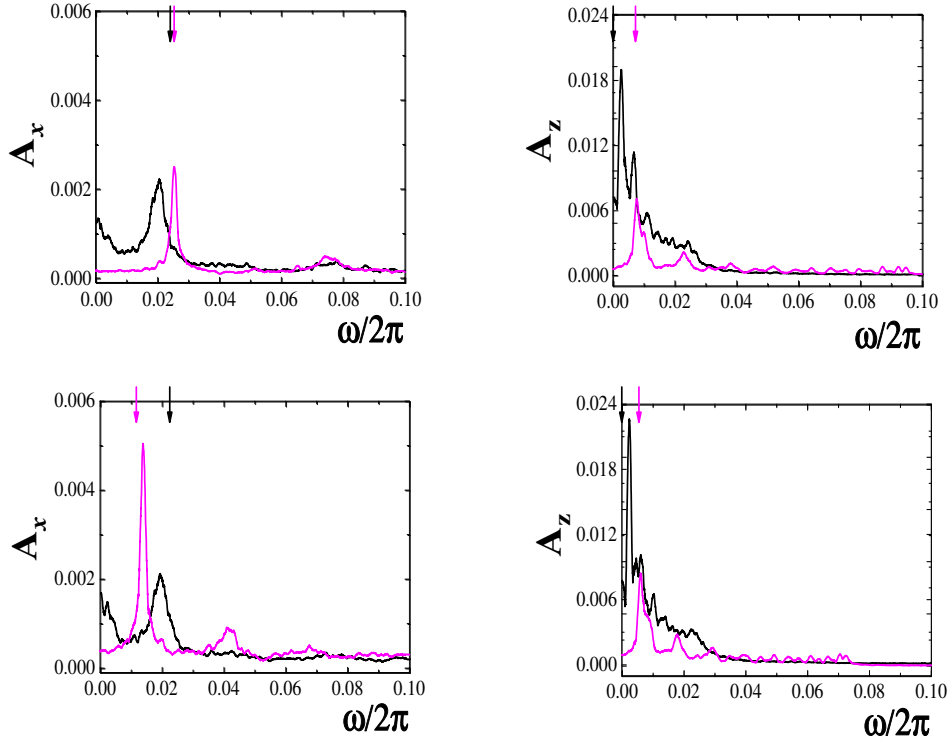


Figura 25: Espectros de desplazamientos longitudinales (panel izquierdo) y flexurales (panel derecho) para el caso 3D. La fila superior corresponde a $\alpha = -2.0$ y la inferior a $\alpha = -6.0$. En cada panel, la línea sólida negra corresponde al caso donde no existe estiramiento longitudinal ($\epsilon = 0$) y la línea sólida magenta a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\beta = 16.93$, $N_x = 20$, $N_y = 20$, $T_L = 3.8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2.0 \cdot 10^{-5}$.

III.B.4 Efecto tamaño en la conductancia

Para investigar la dependencia de la conductancia con respecto al tamaño del sistema, fijamos los parámetros del potencial interatómico en: $k_2 = 1$, $\alpha = -5.45$ y $\beta = 16.93$.

En primer lugar se fija la longitud de la lámina en $N_x = 50$, y se estudia la dependencia de la conductancia en función del ancho N_y . Los resultados se encuentran en el gráfico de la izquierda de la Fig.(26). Aquí se puede observar un decaimiento en la conductancia para pequeños valores de N_y , que es más rápido para las configuraciones que no tienen estiramiento aplicado ($\epsilon = 0$). En todos los casos, la conductancia por fila converge a un valor cons-

tante a partir de $N_y = 10$. Cabe recordar que el caso $N_y = 1$ corresponde a una cadena de átomos (topología de una dimensión), siendo cualitativamente diferente al caso $N_y > 1$ correspondiente a una lámina (topología de dos dimensiones) [51, 76, 77]. Este gráfico muestra además que los efectos causados por los bordes laterales libres desaparecen rápidamente a medida que N_y crece.

En segundo lugar se fija el ancho de la lámina en $N_y = 20$ y se varía la longitud del sistema N_x . Los resultados se pueden apreciar en el panel derecho de la Fig.(26). Se observa en general que la conductancia es menor en el caso con estiramiento que en el caso sin estiramiento. Esto es debido al valor particular de α que es menor a α^* (ver subsección anterior).

Sin embargo aquí hay una diferencia cualitativa: en el caso con estiramiento la conductancia apenas decrece con la longitud, mientras que en el caso sin estiramiento el decrecimiento es más evidente.

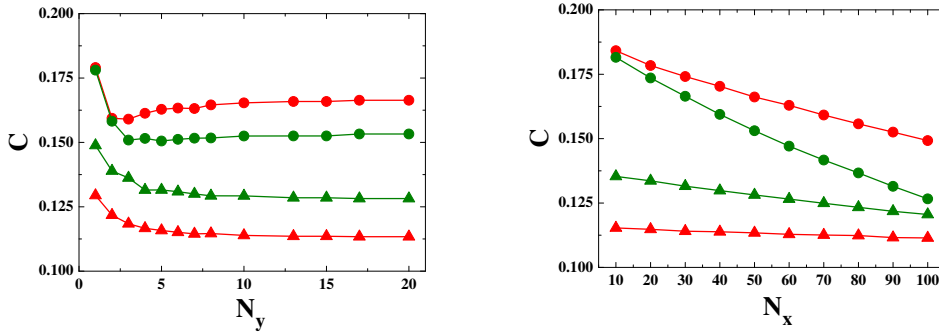


Figura 26: Panel izquierdo: Conductancia (C) como una función de N_y (ancho de la red), 2D (rojo) y 3D (verde) con $N_x = 50$. Panel derecho: Conductancia (C) como una función de N_x (longitud de la cadena), 2D (rojo) y 3D (verde) con $N_y = 20$. En ambas figuras, los círculos corresponden a $\epsilon = 0$ y los triángulos a $\epsilon = 0.1$. En todos los casos $\beta = 16$, $\alpha = -5$, $T_L = 3,8 \cdot 10^{-4}$, $T_R = 2,10 \cdot 10^{-5}$.

Cuando ϵ es pequeño pero de valor finito, la lámina tiene modos armónicos deslocalizados en todas sus direcciones, generando una conductancia térmica casi constante [78]. En cambio para el caso sin estiramiento ($\epsilon = 0$) algunos modos transversales y todos los modos flexurales son no lineales. A su vez,

la mayor parte de estos modos no lineales son localizados (ver Apéndice B). Los modos localizados no contribuyen a la conducción de calor, y además producen una dispersión de los modos armónicos o fonones, reduciendo su camino libre medio. Esto es lo que hace que la conductancia disminuya con la longitud del sistema de una manera más acentuada en el caso sin tensión. Este argumento también puede explicar porqué en el caso 3D la conductancia es más pequeña que en el caso 2D. Todos los modos flexurales son no lineales y reducen la conductancia dada por los modos armónicos longitudinales y transversales.

III.B.5 Resumen

Hemos investigando el rol que tienen los términos no lineales del potencial interatómico sobre la conducción de calor cuando una lámina se encuentra sometida a un estiramiento longitudinal. Se consideró un modelo α - β Fermi-Pasta-Ulam como una expansión general de un potencial, que incluye un término armónico, y términos anarmónicos cúbico y cuártico.

A diferencia de otros trabajos teóricos recientes nuestro modelo es más general, ya que el potencial depende de la distancia absoluta entre átomos, y donde cada uno de ellos puede vibrar en las 3 direcciones, como se espera para un sistema físico real. Por lo tanto, las bandas fonónicas se encuentran constituidas por modos longitudinales, transversales y flexurales.

Se estudió el rol de estos modos sobre el transporte de calor, considerando para ello pequeñas oscilaciones alrededor de la nueva posición de equilibrio dada por la tensión aplicada. Se analizó cómo los parámetros α , β y el estiramiento longitudinal afectan a las constantes de acoplamiento efectivas, y en consecuencia la conductancia térmica. Las principales observaciones son:

1. El modelo atomista propuesto es un enfoque adecuado para comprender el transporte térmico en nanosistemas mediados por fonones acústicos. Muchas aplicaciones tecnológicas se basan en el uso de nanocables y nanotubos. Una potencial aplicación que surge de estos resultados es la utilización de estos sistemas 1D como sensores de tensión a partir de mediciones de propiedades térmicas [79, 80].

2. Aún a bajas temperaturas y para sistemas de tamaño pequeño donde la dispersión fonón-fonón puede no ser relevante ($N_x l_0 \ll L_{MFP}$), la dependencia de la conductancia con la tensión permite entre otras cosas extraer información acerca de los primeros términos no lineales en el potencial interatómico.
3. Se encontró que en ausencia de estiramiento, la conductancia 3D es más pequeña que la conductancia 2D, a diferencia del caso con estiramiento. Este hecho desconcertante se basa en el cambio de modos no lineales a lineales cuando se *enciende* la tensión. En el caso del sistema con $\epsilon = 0$, todos los modos flexurales y algunos transversales son no lineales y localizados. Por lo tanto no contribuyen a la conductancia o incluso la reducen debido a los procesos de dispersión con los modos lineales restantes. En otras palabras, el sistema pasa de un régimen donde los fonones se pueden dispersar ($\epsilon = 0$) a un régimen donde ellos pueden propagarse de forma balística a lo largo de la red ($\epsilon > 0$), además de crearse nuevos modos armónicos que también propagan balísticamente el calor.
4. Es interesante notar que esta transición toma lugar aún en sistemas pequeños. Esto puede aportar una solución innovadora para el control térmico a partir de un ajuste adecuado de la tensión. En otras palabras, se propone un control térmico sobre nanoestructuras basado en la localización/deslocalización de modos fonónicos lineales y no lineales.

Capítulo IV: Cadena 3D

En los capítulos anteriores se estudiaron numéricamente las propiedades térmicas de láminas. Se pudo resolver de manera analítica el caso donde los potenciales se aproximan hasta términos armónicos, resolviendo las ecuaciones de Langevin, y de esta manera se pudo explicar las propiedades a bajas temperaturas. Por otro lado en el caso sin tensión, los modos no lineales de vibración que son localizados, permiten entender de manera cualitativa la dependencia de la conductancia térmica con el tamaño, y el rol de los modos flexurales.

Sin embargo hace falta una teoría que explique de manera más cuantitativa el transporte anómalo en sistemas con topología de baja dimensión, vibrando en tres dimensiones, y con interacciones no lineales, como por ejemplo obtener exponentes característicos y correlaciones espacio-temporales. Es con este propósito que se decidió extender la teoría no lineal de fluctuaciones hidrodinámicas (NLFHT) al caso de átomos que vibran en tres dimensiones. La generalización propuesta en este capítulo de la NLFHT es válida para interacciones a primeros vecinos de cualquier tipo, y además incorpora una tensión externa global que actúa sobre la cadena.

Los resultados teóricos obtenidos para correlaciones espacio-temporales y sus exponentes y funciones característicos, se compararán con simulaciones de dinámica molecular (MD), utilizando como modelo un potencial Fermi-Pasta-Ulam. Se analizarán las dependencia de estas correlaciones con la tensión y la temperatura.

IV.1 Modelo y Equilibrio Global

El modelo consiste de una cadena de $(N + 1)$ partículas idénticas de masa m , etiquetadas con el índice n , con $0 \leq n \leq N$. La primera partícula ($n = 0$), se encuentra fija en el origen de coordenadas. Las restantes partículas pueden moverse libremente en las tres dimensiones x - y - z , y se encuentran conectadas a través de un potencial $V(r)$ de interacción a primeros vecinos, que sólo depende de la distancia de separación entre ellas. En este punto consideramos un potencial no lineal general, con la condición de tener un sólo mínimo a

una distancia de equilibrio finita r_0 . Además, la última partícula ($n = N$) se encuentra sujeta a una fuerza externa constante $\mathbf{F}$, que proporciona una tensión a lo largo de la cadena y una dirección privilegiada, que generalmente tomaremos coincidente con el eje x longitudinal, ver Fig.(27).

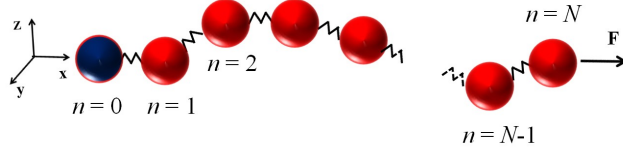


Figura 27: Esquema de la cadena. La partícula azul ($n = 0$) se encuentra fija. Las restantes partículas pueden moverse en las tres direcciones.

En términos de las posiciones absolutas $\mathbf{R}_n$ y de los momentos $\mathbf{P}_n$ de las partículas, el Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{R}_n, \mathbf{P}_n\}) = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N |\mathbf{P}_n|^2 + \sum_{n=1}^N V(|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}|) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_N . \quad (26)$$

Debido a que las interacciones son solamente a primeros vecinos, las ecuaciones de movimiento dadas por este Hamiltoniano pueden ser reescritas de una manera más simple en términos de las coordenadas relativas entre partículas $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$, y la fuerza que la partícula ($n - 1$) hace sobre la partícula n :

$$\mathbf{f}_n = -V'(r_n) \frac{\mathbf{r}_n}{r_n} , \quad (27)$$

donde $r_n = |\mathbf{r}_n|$. Finalmente se obtiene:

$$\frac{d\mathbf{r}_n}{dt} = \frac{\mathbf{P}_n}{m} - \frac{\mathbf{P}_{n-1}}{m} , \quad (28)$$

$$\frac{d\mathbf{P}_n}{dt} = \mathbf{f}_n - \mathbf{f}_{n+1} . \quad (29)$$

Estas ecuaciones son válidas para $1 \leq n \leq N$, recordando que $\mathbf{P}_0 = 0$, y que $\mathbf{f}_{N+1} = -\mathbf{F}$.

Por otro lado, la energía por sitio puede ser definida como:

$$\epsilon_n = \frac{1}{2m} |\mathbf{P}_n|^2 + V(r_n) . \quad (30)$$

Esta es la energía cinética de la partícula n , más la energía potencial del enlace entre la partícula $(n-1)$ y la partícula n . La Eq.(30) es una definición arbitraria de la energía por sitio, dado que la energía potencial del enlace es compartida por dos partículas. La derivada con respecto al tiempo de esta energía por sitio es:

$$\frac{d\epsilon_n}{dt} = \frac{1}{m} \mathbf{f}_n \cdot \mathbf{P}_{n-1} - \frac{1}{m} \mathbf{f}_{n+1} \cdot \mathbf{P}_n , \quad (31)$$

que corresponde a la conservación local de la energía. En el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$, las propiedades estadísticas del sistema tienden a los mismos resultados tanto en el ensamble canónico como microcanónico. En el ensamble canónico, la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en una configuración particular es $\mathcal{P}(\{\mathbf{R}_n, \mathbf{P}_n\})d\Gamma = Z^{-1} \exp(-\beta\mathcal{H})d\Gamma$, con $\beta = 1/(k_B T)$ la inversa de la temperatura, Z la función de partición canónica, y $d\Gamma = \prod_n d\mathbf{R}_n d\mathbf{P}_n$ el diferencial del espacio de fases [60].

El valor medio de una cantidad se calcula integrándola sobre todo el espacio de fases con esta densidad de probabilidad. Aunque las variables canónicas son $\mathbf{R}_n$ y $\mathbf{P}_n$, podemos aprovechar de nuevo la estructura del Hamiltoniano, y cambiar las coordenadas espaciales de $\mathbf{R}_n$ a $\mathbf{r}_n$. Esta transformación tiene un Jacobiano igual a uno. Además, $\mathbf{R}_N = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n$, y la densidad de probabilidad se factorizan completamente a:

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_n, \mathbf{P}_n\})d\Gamma = \frac{1}{Z} \prod_{n=1}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} |\mathbf{P}_n|^2\right) d\mathbf{P}_n \exp(-\beta V(r_n) + \beta \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n . \quad (32)$$

En esta ecuación se ve explícitamente que cada componente del momento es una variable aleatoria Gaussiana. Las elongaciones $\mathbf{r}_n$ para diferentes enlaces también están descorrelacionadas, aunque sus tres componentes cartesianas están correlacionadas entre sí a través del término $V(r_n)$. Luego integrando

esta densidad de probabilidad sobre todo el espacio de fases, se obtiene la función de partición:

$$Z(\beta, \mathbf{F}) = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \zeta(\beta, \mathbf{F})^N , \quad (33)$$

con $\zeta(\beta, \mathbf{F}) = \int \exp[-\beta(V(r) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r}$.

Para calcular esta función y otros valores medios en el ensamble canónico, es necesario cambiar a coordenadas esféricas, poniendo el eje polar en la dirección de la fuerza externa. En este caso las integrales en las coordenadas angulares se calculan fácilmente. Además para simplificar las expresiones explícitas, es útil definir las siguientes integrales radiales:

$$S_k(\beta, F) = \int_0^\infty dr r^k \sinh(\beta F r) \exp[-\beta V(r)] , \quad (34)$$

$$C_k(\beta, F) = \int_0^\infty dr r^k \cosh(\beta F r) \exp[-\beta V(r)] . \quad (35)$$

Estas integrales convergen sólo para potenciales que crecen más rápido que un potencial lineal, es decir que $V(r)/r \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow \infty$. Esta condición corresponde a fuerzas entre partículas que son más fuertes que la fuerza externa aplicada para elongaciones grandes. En términos de estas integrales radiales, la función de partición, los valores medios de la elongación, y la energía promedio pueden ser expresados como:

$$\zeta = \frac{4\pi}{\beta F} S_1 , \quad (36)$$

$$\langle x \rangle = \frac{C_2}{S_1} - \frac{1}{\beta F} = \ell(\beta, F) , \quad (37)$$

$$\langle y \rangle = \langle z \rangle = 0 , \quad (38)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2\beta} + \langle V \rangle = e(\beta, F) . \quad (39)$$

Las funciones ℓ (elongación promedio) y e (energía térmica promedio por sitio) serán de relevancia para los siguientes cálculos teóricos. Para pasar al ensamble microcanónico, en el límite termodinámico donde $N \rightarrow \infty$, uno puede invertir las relaciones matemáticas y conseguir $\beta(\ell, e)$ y $F(\ell, e)$.

Los valores medios de los momentos y fuerzas son: $\langle P_x \rangle = \langle P_y \rangle = \langle P_z \rangle = 0$, $\langle f_x \rangle = -F$, y $\langle f_y \rangle = \langle f_z \rangle = 0$. También es posible calcular los segundos momentos, obteniendo:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{S_3}{S_1} - \frac{2}{\beta F} \frac{C_2}{S_1} + \frac{2}{(\beta F)^2} , \quad (40)$$

$$\langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{\beta F} \frac{C_2}{S_1} - \frac{1}{(\beta F)^2} = \frac{\ell}{\beta F} , \quad (41)$$

$$\langle P_x^2 \rangle = \langle P_y^2 \rangle = \langle P_z^2 \rangle = \frac{m}{\beta} , \quad (42)$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \frac{15}{4\beta^2} + \frac{3}{\beta} \langle V \rangle + \langle V^2 \rangle . \quad (43)$$

Se puede generalizar este ensamble a una situación en donde exista una velocidad del centro de masa $\mathbf{V}_0$ (correspondiente a la velocidad constante de la primera partícula $n = 0$, originalmente fija), y una dirección arbitraria de la fuerza. Con estos cambios los valores medios se convierten en:

$$\langle x \rangle = \ell(\beta, F) \frac{F_x}{F} , \quad \langle y \rangle = \ell(\beta, F) \frac{F_y}{F} , \quad \langle z \rangle = \ell(\beta, F) \frac{F_z}{F} ,$$

$$\langle P_x \rangle = mV_{0x} , \quad \langle P_y \rangle = mV_{0y} , \quad \langle P_z \rangle = mV_{0z} ,$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m |\mathbf{V}_0|^2 + e(\beta, F) , \quad (44)$$

donde ℓ y e son las mismas funciones previamente definidas.

IV.2 Teoría No Lineal de Fluctuaciones Hidrodinámicas

IV.2.1 Campos Mesoscópicos y Corrientes

Siguiendo los desarrollos teóricos aplicados a cadenas anarmónicas en [61], extendemos los resultados de esta publicación a nuestro modelo de trabajo de una cadena tensionada vibrando en tres dimensiones (3D). Para ello, en

primer lugar definimos siete campos microscópicos:

$$g_1(n, t) = x_n(t) , \quad g_2(n, t) = y_n(t) , \quad g_3(n, t) = z_n(t) ,$$

$$g_4(n, t) = P_{x,n}(t) , \quad g_5(n, t) = P_{y,n}(t) , \quad g_6(n, t) = P_{z,n}(t) ,$$

$$g_7(n, t) = \epsilon_n(t) ,$$

y sus correspondientes corrientes microscópicas:

$$J_1(n, t) = -\frac{1}{m}P_{x,n}(t) , \quad J_2(n, t) = -\frac{1}{m}P_{y,n}(t) , \quad J_3(n, t) = -\frac{1}{m}P_{z,n}(t)$$

$$J_4(n, t) = f_{x,n+1}(t) , \quad J_5(n, t) = f_{y,n+1}(t) , \quad J_6(n, t) = f_{z,n+1}(t) ,$$

$$J_7(n, t) = \frac{1}{m}\mathbf{f}_{n+1}(t) \cdot \mathbf{P}_n(t) . \quad (45)$$

Para estas definiciones, las ecuaciones de movimiento (28) y (29), y la conservación de la energía (31), pueden ser reescritas en forma compacta como:

$$\frac{d}{dt}g_\alpha(n, t) + J_\alpha(n, t) - J_\alpha(n-1, t) = 0 , \quad (46)$$

que son conocidas como las ecuaciones de Euler. El índice n es discreto, y las ecuaciones son validas desde $n = 1$ hasta $n = (N - 1)$, donde la primer partícula ($n = 0$) se encuentra fija, y la última partícula ($n = N$) se encuentra sometida a la fuerza externa $\mathbf{F}$.

Para conectar estos campos con los resultados del ensamble canónico generalizado, definimos para alguna cantidad microscópica arbitraria $h_n(t)$ un promedio mesoscópico

$$\langle h \rangle(n, t) = \sum_{n'=1}^N h_n \Theta(n' - n) , \quad (47)$$

con $\Theta(x)$ una función de suavizado con las siguientes propiedades: $\Theta(x) \geq$

$0 \leq \Theta(x)$ (positiva); $\int \Theta(x)dx = 1$ (normalizada); y con una varianza finita $\sigma^2 = \int x^2 \Theta(x)dx$, donde $1 \ll \sigma \ll N$ (se puede pensar típicamente en una función gaussiana). Entonces n se convierte en una variable continua a lo largo de la cadena, en lugar de un índice discreto.

Este promedio mesoscópico es válido lejos de los extremos de la cadena ($3\sigma \lesssim n \lesssim N - 3\sigma$), y en un sentido estadístico, está relacionado a un equilibrio térmico local de la cadena alrededor de n . Los campos y las corrientes promediadas se convierten en funciones suavizadas, no variando demasiado en la escala de unos pocos sitios, y proporcionando finalmente las ecuaciones (continuas) de Euler

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_\alpha(n, t) + \frac{\partial}{\partial n} \mathcal{J}_\alpha(n, t) = 0 , \quad (48)$$

donde $\mathcal{G}_\alpha = \langle g_\alpha \rangle$ y $\mathcal{J}_\alpha = \langle J_\alpha \rangle$ son respectivamente los campos y las corrientes suavizadas.

Un equilibrio microcanónico local puede ser mapeado al ensamble canónico general definido por los siete parámetros $\mathbf{V}_0, \mathbf{F}$ y β (velocidad del centro de masa local, tensión local y temperatura local), que pueden variar suavemente a lo largo de la cadena, no lejos del equilibrio global, obteniéndose como resultado para los campos suavizados:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_1 &= \ell \frac{F_x}{F} , & \mathcal{G}_2 &= \ell \frac{F_y}{F} , & \mathcal{G}_3 &= \ell \frac{F_z}{F} , \\ \mathcal{G}_4 &= m V_{0x} , & \mathcal{G}_5 &= m V_{0y} , & \mathcal{G}_6 &= m V_{0z} , \\ \mathcal{G}_7 &= \frac{1}{2} m |\mathbf{V}_0|^2 + e . \end{aligned} \quad (49)$$

Uno puede invertir estas relaciones para obtener los siete parámetros del ensamble en términos de los campos:

$$\begin{aligned}
F_x &= \frac{F}{\ell} \mathcal{G}_1, & F_y &= \frac{F}{\ell} \mathcal{G}_2, & F_z &= \frac{F}{\ell} \mathcal{G}_3, \\
V_{0x} &= \frac{1}{m} \mathcal{G}_4, & V_{0y} &= \frac{1}{m} \mathcal{G}_5, & V_{0z} &= \frac{1}{m} \mathcal{G}_6, \\
e &= \mathcal{G}_7 - \frac{1}{2m} (\mathcal{G}_4^2 + \mathcal{G}_5^2 + \mathcal{G}_6^2),
\end{aligned} \tag{50}$$

donde ahora $\ell = \sqrt{\mathcal{G}_1^2 + \mathcal{G}_2^2 + \mathcal{G}_3^2}$ es también una función de los campos suavizados. La temperatura β y el módulo de la fuerza F son definidos implícitamente en términos de ℓ y e . Esta inversión permite expresar las corrientes mesoscópicas locales en términos de los campos promediados:

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_1 &= -\frac{1}{m} \mathcal{G}_4, & \mathcal{J}_2 &= -\frac{1}{m} \mathcal{G}_5, & \mathcal{J}_3 &= -\frac{1}{m} \mathcal{G}_6, \\
\mathcal{J}_4 &= -\frac{F}{\ell} \mathcal{G}_1, & \mathcal{J}_5 &= -\frac{F}{\ell} \mathcal{G}_2, & \mathcal{J}_6 &= -\frac{F}{\ell} \mathcal{G}_3, \\
\mathcal{J}_7 &= -\frac{1}{m} \frac{F}{\ell} (\mathcal{G}_1 \mathcal{G}_4 + \mathcal{G}_2 \mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_3 \mathcal{G}_6).
\end{aligned} \tag{51}$$

Para la última corriente $\mathcal{J}_7$, hemos usado que la fuerza microscópica que sólo depende de las coordenadas espaciales, está descorrelacionada del momento microscópico, como en general sucede en el ensamble canónico. Además explícitamente, se puede observar que las corrientes son funciones no lineales de los campos (excepto para las primeras tres componentes).

Considerando que el equilibrio local no está lejos de un equilibrio global, las corrientes pueden ser expandidas hasta segundo orden. El equilibrio global es un estado uniforme sobre la cadena donde los campos son:

$$\vec{\mathcal{G}}_0 = (\ell_0, 0, 0, 0, 0, 0, e_0). \tag{52}$$

Este estado puede ser definido por una temperatura global β_0 y una tensión externa F_0 en la dirección x , por lo tanto $\ell_0 = \ell(\beta_0, F_0)$ y $e_0 = e(\beta_0, F_0)$.

Por otra parte, se puede restringir que la última partícula se mueva en el plano y - z a una distancia L_0 de la primera partícula, con un valor de energía total constante de la cadena E_0 , de esta manera $\ell_0 = L_0/N$ y $e_0 = E_0/N$. En el límite termodinámico de $N \rightarrow \infty$ ambas condiciones deberían dar los mismos resultados.

Alrededor de este equilibrio global, las corrientes pueden ser expandidas hasta segundo orden:

$$\mathcal{J}_\alpha(\vec{\mathcal{G}}) = \mathcal{J}_\alpha(\vec{\mathcal{G}}_0) + \sum_{\beta=1}^7 A_{\alpha\beta} u_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^7 \sum_{\gamma=1}^7 H_{\beta\gamma}^\alpha u_\beta u_\gamma + \mathcal{O}(u^3) , \quad (53)$$

con la matriz Jacobiana

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathcal{J}_\alpha}{\partial \mathcal{G}_\beta}(\vec{\mathcal{G}}_0) , \quad (54)$$

y la matriz Hessiana

$$H_{\beta\gamma}^\alpha = \frac{\partial^2 \mathcal{J}_\alpha}{\partial \mathcal{G}_\beta \partial \mathcal{G}_\gamma}(\vec{\mathcal{G}}_0) , \quad (55)$$

y $u_\alpha(n, t) = \mathcal{G}_\alpha(n, t) - \mathcal{G}_{0\alpha}$, las fluctuaciones de los campos alrededor del equilibrio global que son típicamente pequeñas.

La matriz A puede ser calculada explícitamente a partir de la Eq.(51), en términos de las derivadas $F_\ell = \partial F / \partial \ell$, y $F_e = \partial F / \partial e$:

$$A_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m} & 0 \\ -F_\ell & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -F_e \\ 0 & -\frac{F}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{F}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{F}{m} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (56)$$

Aunque la fuerza F es una función implícita de ℓ y e , estas derivadas pueden

ser calculadas en términos de las derivadas de ℓ y e con respecto a β y F [61], que a su vez pueden ser expresadas en términos de los segundos momentos de los campos. De la misma manera, las matrices Hessianas H^α son escritas en términos de la primer y segunda derivada de la fuerza externa, necesitando hasta el tercer momento de los campos. Sus expresiones explícitas completas se encuentran en el Apéndice C.

A partir de estas ecuaciones, estamos interesados en las correlaciones espacio-temporales entre las fluctuaciones de los campos, definidas de la siguiente manera:

$$C_{\alpha,\beta}(n, t) = \langle u_\alpha(n_0, t_0) u_\beta(n_0 + n, t_0 + t) \rangle . \quad (57)$$

Este promedio se realiza sobre diferentes sitios de referencia n_0 lejos de los extremos de la cadena, y para diferentes tiempos de referencia t_0 . Para $n = 0$ y $t = 0$, esta matriz de auto-correlación puede ser calculada explícitamente a partir de los segundos momentos calculados en el ensamble canónico:

$$C_{\alpha\beta}(0, 0) = \begin{pmatrix} C_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{17} \\ 0 & \frac{\ell}{\beta F} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\ell}{\beta F} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{m}{\beta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{m}{\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{m}{\beta} & 0 \\ C_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{77} \end{pmatrix} , \quad (58)$$

con

$$C_{11} = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle \delta x^2 \rangle , \quad (59)$$

$$C_{17} = \langle x\epsilon \rangle - \langle x \rangle \langle \epsilon \rangle = \langle \delta x \delta V \rangle , \quad (60)$$

$$C_{77} = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \frac{3}{2\beta^2} + \langle \delta V^2 \rangle , \quad (61)$$

donde por simplicidad $\delta x = x - \langle x \rangle$, y $\delta V = V - \langle V \rangle$.

Con la expansión previa de las corrientes Eq.(53), las ecuaciones de Euler hasta segundo orden en los campos son:

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} \left(\sum_{\beta=1}^7 A_{\alpha\beta} u_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^7 \sum_{\gamma=1}^7 H_{\beta\gamma}^\alpha u_\beta u_\gamma \right) = 0 . \quad (62)$$

En estas ecuaciones todos los campos están acoplados. Sin embargo hasta el orden lineal, las ecuaciones pueden ser desacopladas mediante la diagonalización de la matriz A , que es garantizada por la propiedad $CA = CA^T$, siendo $C = C_{\alpha\beta}(0,0)$, ambas verificadas explícitamente en nuestro modelo. Esta diagonalización proporciona siete modos normales con sus respectivos autovalores:

$$c_i = \{0, +c_x, -c_x, +c_y, -c_y, +c_z, -c_z\} , \quad (63)$$

donde

$$c_x = \frac{1}{\sqrt{m}} \sqrt{F_\ell + FF_e} , \quad (64)$$

y

$$c_y = c_z = c_\perp = \sqrt{\frac{F}{m\ell}} . \quad (65)$$

Las soluciones de las ecuaciones de Euler hasta el orden lineal son ondas viajeras con velocidades c_i . El modo con autovalor cero es llamado modo de calor. Además existen dos modos de sonido longitudinal (cada uno viajando a velocidad c_x en direcciones opuestas a lo largo de la cadena), y cuatro modos de sonido transversales, con velocidades de sonido degeneradas $c_\perp$. Las expresiones explícitas de los autovectores se encuentran en el Apéndice C. En esta representación de modos, los campos originales u_α son transformados a:

$$\phi_\alpha(n, t) = \sum_{\beta=1}^7 R_{\alpha\beta} u_\beta(n, t) , \quad (66)$$

donde R es la matriz cambio de base, compuesta por los autovectores izquierdos de la matriz A que se escriben como filas. Los modos son ordenados de la siguiente manera:

ϕ_1	Modo calor	
ϕ_2	Modo Longitudinal	$x+$
ϕ_3	Modo Longitudinal	$x-$
ϕ_4	Modo Transversal	$y+$
ϕ_5	Modo Transversal	$y-$
ϕ_6	Modo Transversal	$z+$
ϕ_7	Modo Transversal	$z-$

En la nueva base las correlaciones espacio-temporales son:

$$\mathcal{S}_{\alpha,\beta}(n,t) = \langle \phi_\alpha(n_0, t_0) \phi_\beta(n_0 + n, t_0 + t) \rangle , \quad (67)$$

donde el promedio se calcula de la misma manera que se explicó para los campos originales

IV.2.2 Ruido, difusión y correlaciones espacio-temporales

Después de considerar el suavizado del promedio mesoscópico de la elongación, del momento y de los campos de energía, y el de sus correspondientes corrientes, es necesario analizar las fluctuaciones de corto alcance para caracterizar las correlaciones en el tiempo y el espacio.

Sobre las fluctuaciones suaves de los campos mesoscópicos a lo largo de la cadena, existen fluctuaciones de corto alcance que pueden ser consideradas aleatorias. Uno puede modelar estas fluctuaciones agregando difusión y ruido a la Eq.(62), obteniendo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} \left(\sum_{\beta=1}^7 A_{\alpha\beta} u_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^7 \sum_{\gamma=1}^7 H_{\beta\gamma}^\alpha u_\beta u_\gamma \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial n} \sum_{\beta=1}^7 D_{\alpha\beta} u_\beta + \sum_{\beta=1}^7 B_{\alpha\beta} \xi_\beta \right) = 0 , \end{aligned} \quad (68)$$

con u_α indicando los campos sometidos a las fluctuaciones estocásticas $\xi_\beta(n, t)$,

que son componentes de ruido blanco aleatorio cuyas correlaciones son:

$$\langle \xi_\alpha(n, t) \xi_\beta(n', t') \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta(n - n') \delta(t - t') . \quad (69)$$

$B_{\alpha\beta}$ es la matriz de la intensidad del ruido, que es diagonal [62]. El ruido no afecta a las primeras tres componentes de la elongación, y debido a la simetría del modelo en la direcciones transversales, la matriz $B_{\alpha\beta}$ tiene la siguiente estructura:

$$B_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{p_x} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{p_\perp} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{p_\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_e \end{pmatrix} . \quad (70)$$

La simetría de la matriz de difusión $D_{\alpha\beta}$ está relacionada con la matriz ruido y con las correlaciones dadas por la generalización del teorema de fluctuación-disipación.

$$DC + CD^T = BB^T . \quad (71)$$

De esta relación podemos obtener la matriz difusión de manera unívoca y explícita (ver el Apéndice C para su expresión completa). Además en la base de los modos normales, la Eq.(68) se transforma a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} \left(c_\alpha \phi_\alpha + \sum_{\beta=1}^7 \sum_{\gamma=1}^7 G_{\beta\gamma}^\alpha \phi_\beta \phi_\gamma - \right. \\ \left. \frac{\partial}{\partial n} \sum_{\beta=1}^7 \tilde{D}_{\alpha\beta} \phi_\beta + \sum_{\beta=1}^7 \tilde{B}_{\alpha\beta} \xi_\beta \right) = 0 , \end{aligned} \quad (72)$$

donde $\tilde{D} = RDR^{-1}$ y $\tilde{B} = RB$. En la nueva base la relación, Eq. (71), se transforma a $\tilde{D} + \tilde{D}^T = \tilde{B}\tilde{B}^T$. Las matrices G^α son obtenidas a partir de las

matrices Hessianas H^α como:

$$G^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^7 R_{\alpha\beta} (R^{-1})^T H^\beta R^{-1} . \quad (73)$$

A medida que los modos viajan con sus respectivas velocidades de sonido, los términos cruzados para las correlaciones $\mathcal{S}_{\alpha,\beta}(n,t)$ con $\alpha \neq \beta$, tienden a cero para tiempos largos. En nuestro modelo las únicas excepciones podrían ser las correlaciones $\mathcal{S}_{4,6}$ y $\mathcal{S}_{5,7}$, porque las velocidades de sonido en las direcciones y y z son degeneradas. Además, dada la simetría entre los modos ϕ_2, ϕ_4 , y ϕ_6 (viajando a lo largo de la cadena en la dirección positiva) con los modos ϕ_3, ϕ_5 , y ϕ_7 (viajando en la dirección negativa), las correlaciones relevantes para estudiar en la cadena son $\mathcal{S}_{1,1}$, $\mathcal{S}_{2,2}$ y $\mathcal{S}_{4,4}$.

Para tiempos largos se espera que las correlaciones se comporten de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{1,1}(n,t) &= t^{-\delta_1} f_1(nt^{-\delta_1}) , \\ \mathcal{S}_{2,2}(n,t) &= t^{-\delta_2} f_2((n - c_x t)t^{-\delta_2}) , \\ \mathcal{S}_{4,4}(n,t) &= t^{-\delta_4} f_4((n - c_\perp t)t^{-\delta_4}) . \end{aligned} \quad (74)$$

El modo de sonido longitudinal tiene un término cuadrático auto-acoplado G_{22}^2 que no se anula. Por lo tanto, la correspondiente Eq.(68) tiene la estructura de una ecuación ruidosa tipo Burgers, cuya solución es la función de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ), con un exponente característico $\delta_2 = 2/3$.

Para el modo de calor y los modos de sonido transversales, los términos de auto-acoplamiento G_{11}^1 y G_{44}^4 desaparecen en el tiempo. Por lo tanto, para calcular sus auto-correlaciones $\mathcal{S}_{1,1}$ y $\mathcal{S}_{4,4}$ respectivamente, es necesario tener en cuenta las correcciones a orden superior. Esto se puede hacer utilizando la teoría de acoplamiento de modos (mode coupling theory MCT). En este enfoque, la evolución dinámica de las correlaciones está dada por la ecuación integro-diferencial, que involucra el siguiente kernel con memoria [61]:

$$M_{\alpha\alpha}(n, t) = 2 \sum_{\beta\gamma} (G_{\beta\gamma}^{\alpha})^2 \mathcal{S}_{\beta\beta}(n, t) \mathcal{S}_{\gamma\gamma}(n, t) . \quad (75)$$

Para tiempos largos, debido a la propagación de las correlaciones a diferentes velocidades, las principales contribuciones a este kernel provienen de los términos diagonales, más una eventual contribución de los modos transversales degenerados.

Para los modos de sonido transversales, debido a la simetría de la matriz G^4 , el kernel en la Eq.(75) desaparece. Bajo estas condiciones, la ecuación para este modo se reduce a una ecuación de difusión normal, con una solución Gaussiana de exponente característico $\delta_4 = 1/2$.

Para el modo de calor, debido a la estructura de la matriz G^1 , el kernel tiene contribuciones de todos los restantes modos de sonido. Si uno considera sólo el acoplamiento con los dos modos de sonido longitudinales, cuya función de correlación se aproxima a una función KPZ con exponente $2/3$, se esperaría para la correlación del modo de calor, una función Levy con exponente $\delta_1 = 3/5$. Por otra parte, considerando sólo el acoplamiento con los cuatro modos de sonido transversales, cuyas correlaciones son funciones Gaussinas, uno debería esperar una función Levy con exponente $\delta_1 = 2/3$ para la correlación del modo de calor [65].

La situación es más compleja en nuestro modelo de cadena 3D, ya que para el modo de calor se mezclan los acoplamientos con los modos longitudinales y con los transversales. Por este motivo el exponente δ_1 dependerá de los parámetros particulares (tensión y temperatura), a través de los elementos de la matriz G^1 . De todas maneras el análisis previo indica que el modo de calor siempre tendrá un comportamiento super-difusivo con $\delta_1 > 1/2$.

IV.3 Simulaciones de dinámica molecular

En esta sección aplicamos los resultados teóricos mencionados al caso de un potencial $\alpha - \beta$ Fermi-Pasta-Ulam,

$$V(r) = \frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{3}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{4}k_4(r - r_0)^4 , \quad (76)$$

que puede ser considerado como una expansión general de un potencial arbitrario en torno a su mínimo.

El término cuártico k_4 debe ser positivo para garantizar la convergencia de todas las integrales necesarias para el promedio canónico. Para este análisis consideramos $k_2 = 1$, $k_3 = -5$ y $k_4 = 16$, valores que garantizan la existencia de un único mínimo en torno a $r = r_0$. Por otra parte, k_3 gobierna la asimetría del potencial, y se toma negativo en este caso, con el fin de modelar una fuerza repulsiva a distancias cortas.

Dependiendo de la temperatura y de la tensión aplicada, la cadena puede presentar dos configuraciones diferentes. Cuando la elongación media ℓ es menor a uno, la cadena no se encuentra tensionada, y entonces el sistema tiene un gran número de configuraciones disponibles, haciendo difícil explorar numéricamente todo el espacio de fases. Por otra parte si $\ell > 1$, la cadena se encuentra tensionada, y el espacio de fases disponible del sistema se reduce drásticamente.

En esta sección se estudian cuatro juego de parámetros que son representativos de situaciones a baja y alta temperatura, con y sin tensión mecánica longitudinal.

- A) $T = 0.1$ y $\ell = 1.0$.
- B) $T = 0.1$ y $\ell = 1.1$.
- C) $T = 1.0$ y $\ell = 1.0$.
- D) $T = 1.0$ y $\ell = 1.1$.

Para cada conjunto calculamos analíticamente la matriz R , necesaria para transformar los siete campos u_α a los correspondientes campos ϕ_α , dado por la Eq.(66). Los campos fueron obtenidos a partir de la elongación, del momento y de la energía, como funciones del tiempo.

Para calcular numéricamente las correlaciones espacio-temporales de estos campos, es necesario hacer un promedio estadístico, comenzando desde una condición inicial de equilibrio térmico. Con este propósito, primero se integra numéricamente la extensión estocástica de la Eq.(28) y Eq.(29), a la temperatura deseada, usando un algoritmo Runge Kutta estocástico de

orden 2. Esto permite alcanzar un equilibrio térmico en un tiempo computacionalmente razonable. Luego estas ecuaciones vuelven a ser integradas en el ensamble microcanónico usando un algoritmo *velocity Verlet*. Es en esta última etapa de la integración numérica que se calculan los modos normales de los campos. Por lo tanto, haciendo un promedio estadístico en el tiempo, obtenemos las correspondientes correlaciones espacio-temporales.

Como los modos de sonido se encuentran en pares viajando en direcciones opuestas a lo largo de la cadena, y además existe una degeneración en las direcciones transversales, sólo se muestran las correlaciones para el modo de calor ϕ_1 , el modo de sonido longitudinal ϕ_2 , y el modo de sonido transversal ϕ_4 .

En la Fig.(28), graficamos las correlaciones $\mathcal{S}_{1,1}$, $\mathcal{S}_{2,2}$ y $\mathcal{S}_{4,4}$ para los juegos de parámetros C) y D), como una función del sitio en la cadena n , y para diferentes tiempos t .

Observamos en todos los casos, que los picos se ensanchan y aplanan para tiempos cada vez más grandes. Los modos de sonido se propagan a lo largo de la cadena a una velocidad constante, mientras el modo de calor permanece en su posición inicial. Además, para el pico de calor, observamos la presencia de dos pequeños picos laterales, que se corresponden al acoplamiento con los modos de sonido transversales, debido al término no lineal en la expansión hidrodinámica. Se espera entonces que a tiempos más largos estos modos se encuentren completamente desacoplados.

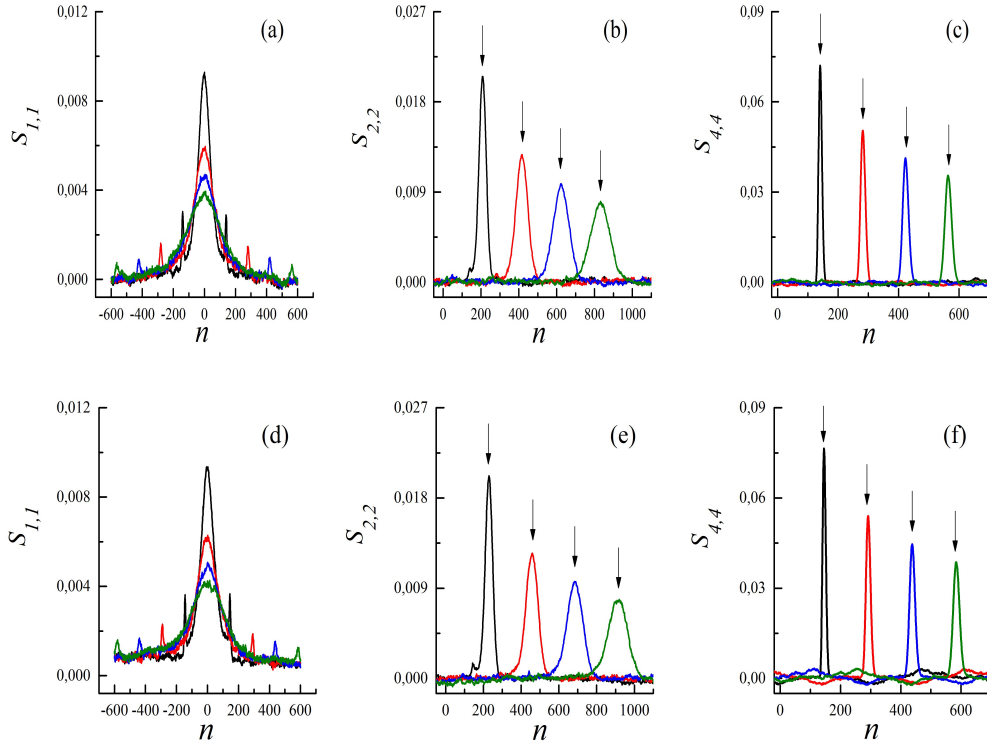


Figura 28: Funciones de autocorrelación para diferentes tiempos: Paneles izquierdos (a) y (d) $S_{1,1}$ (modo de calor), paneles del centro (b) y (e) $S_{2,2}$ (modo de sonido longitudinal) y paneles derechos (c) y (f) $S_{4,4}$ (modo de sonido transversal). Las flechas verticales indican la posición teórica para los picos de sonidos en ct . La temperatura es $T = 1.0$, y los paneles superiores (a), (b) y (c) corresponden a elongaciones $\ell = 1.0$ y los paneles inferiores (d), (e) y (f) a elongaciones $\ell = 1.1$.

Dadas las posiciones de los picos, se calcularon numéricamente las velocidades de los modos de sonido (ver Cuadro 3), observando resultados satisfactorios acorde a las predicciones teóricas para todos los juegos de parámetros.

Set	c_x Teo	c_x Num	$c_\perp$ Teo	$c_\perp$ Num
A	1.12923	1.17 ± 0.01	0.608417	0.61 ± 0.01
B	1.24087	1.37 ± 0.01	0.661516	0.66 ± 0.01
C	2.05064	2.07 ± 0.02	1.40817	1.41 ± 0.01
D	2.25594	2.30 ± 0.02	1.45634	1.46 ± 0.01

Cuadro 3: Velocidades numéricas y teóricas de las correlaciones de los modos de sonido longitudinal y transversal.

Además obtuvimos numéricamente los exponentes característicos δ_1 , δ_2 y δ_4 de la Eq.(74), a partir de la tasa de ensanchamiento para cada pico, que es la misma que la tasa de aplanamiento, dentro de los errores numéricos. Los resultados son presentados en el Cuadro 4.

Set	δ_1	δ_2	δ_4
A)	0.74 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.46 ± 0.01
B)	0.78 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.46 ± 0.01
C)	0.60 ± 0.02	0.69 ± 0.02	0.50 ± 0.01
D)	0.62 ± 0.02	0.69 ± 0.02	0.50 ± 0.01

Cuadro 4: Exponentes característicos para los modos de calor, de sonido longitudinal y de sonido transversal.

Para el modo de calor y de sonido longitudinal, se encontró que sus exponentes característicos son más grandes que $1/2$, correspondiendo a un transporte super-difusivo. Mientras que para el modo de sonido transversal, su exponente se encuentra cerca de $1/2$, correspondiendo a una difusión normal.

Para los juegos C y D, los exponentes numéricos concuerdan con las predicciones teóricas. A baja temperatura el sistema explora regiones alrededor del mínimo del potencial, donde los términos no lineales son insignificantes y el criterio de ergodicidad es difícil de lograr en un tiempo computacionalmente aceptable. Esto puede ser observado en la desviación de los exponentes, especialmente para el modo de calor, correspondientes a los conjuntos A y B.

Para el modo de sonido transversal, el comportamiento difusivo normal viene dado por una función de escaleo Gaussiana, con un exponente $\delta_4 = 1/2$. Para el modo de sonido longitudinal, como ya fue discutido previamente, se espera una función de escaleo KPZ, con un exponente $\delta_2 = 2/3$, que esta cerca del valor numérico obtenido. Para el modo de calor, se obtienen exponentes característicos δ_1 en el rango esperado entre $3/5$ y $2/3$, pero más cercanos $3/5$.

En la Fig.(29), se muestra para diferentes tiempos los picos de las correlaciones desplazadas y reescaladas por sus velocidades y exponentes característicos teóricos. Además se superpone la correspondiente función de escaleo esperada. Se observa un buen ajuste para los picos de los modos de sonido transversales y longitudinales, con una función Gaussiana y una función KPZ, respectivamente. Para el modo de calor, proponemos una función Levy con un exponente $5/3$, que está más cerca de nuestra estimación numérica. Las desviaciones observadas en las colas pueden indicar que el límite de tiempo largo aún no se ha alcanzado.

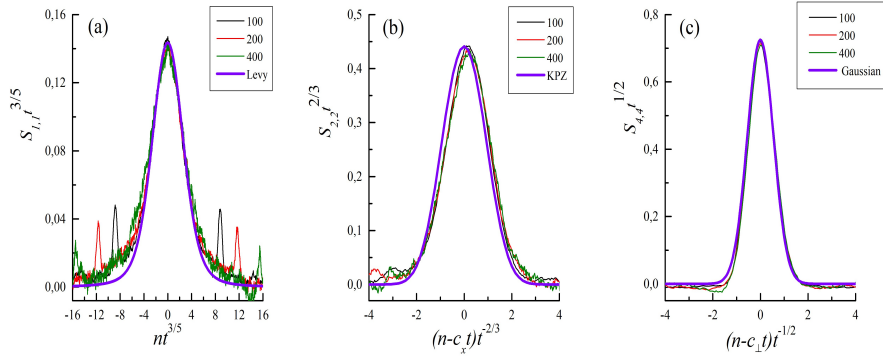


Figura 29: Funciones de autocorrelación reescaladas y desplazadas para diferentes tiempos. (a) Modo de calor $\mathcal{S}_{1,1}$ superpuesto a una función Levy $5/3$ reescalada. (b) Modo de sonido longitudinal $\mathcal{S}_{2,2}$ superpuesto a una función KPZ reescalada. (c) Modo de sonido transversal $\mathcal{S}_{4,4}$ superpuesto a una función Gaussiana normalizada. $T = 1.0$, $\ell = 1.0$.

Numéricamente también observamos que a alta temperatura la tensión no modifica los exponentes característicos de los modos de sonido (dentro el error estadístico), ni las funciones de escaleo (Cuadro 4). Sin embargo,

para el modo de sonido existe una dependencia leve de sus exponentes con la tensión.

IV.4 Resumen

En este capítulo estudiamos una cadena anarmónica vibrando en tres dimensiones, con un potencial interatómico a primeros vecinos que solo depende de la distancia de separación entre partículas. La cadena tiene un extremo fijo, mientras el otro se encuentra sometido a una tensión externa constante. Este es un modelo más realista que puede ser aplicado por ejemplo, a nanocables y polímeros suspendidos.

Resultados

1. El movimiento en 3D y la tensión dan a este modelo un comportamiento más complejo en comparación con modelos de cadenas anarmónicas en 1D. La extensión de la NLFHT origina dos modos de sonido longitudinales y cuatro modos de sonido transversales, además de un solo modo de calor. Para los modos de sonido longitudinales, los términos de auto-acoplamiento no desaparecen. Esto da lugar a que la correlación espacio-temporal presente un comportamiento superdifusivo con un exponente característico de $2/3$.
2. Para cada modo de sonido transversal, el término de auto-acoplamiento desaparece, y por lo tanto es necesario aplicar MCT. Sin embargo este modo no está acoplado a ningún otro (hasta segundo orden), resultando así en un comportamiento difusivo para su correlación espacio-temporal.
3. Para el modo de calor, el término de auto-acoplamiento también desaparece. MCT muestra que este modo se acopla a todos los modos de sonido, generando una función de escaleo más compleja, con un exponente característico entre $3/5$ y $2/3$. A baja temperatura, donde las partículas sienten un potencial casi armónico, la teoría no puede ser

comprobada numéricamente en un tiempo computacional razonable, porque la ergodicidad es difícil de conseguir.

4. A alta temperatura, las predicciones teóricas para las velocidades de sonido y los exponentes característicos, concuerdan muy bien con las simulaciones numéricas. Para el modo de calor el exponente está más cerca de $3/5$, pero parece depender levemente de la tensión, la cual afecta el acoplamiento con los modos de sonido.

Estos resultados para las correlaciones espacio temporales de los campos pueden ser aplicados para obtener la conductividad térmica de la cadena utilizando la fórmula de Green-Kubo. Los exponentes característicos obtenidos sugieren que habrá una conductividad térmica anómala, dependiendo del tamaño del sistema.

Capítulo V

Conclusiones y extensiones a futuro

En esta tesis estudiamos el transporte de calor en láminas y cadenas de átomos, paradigmas de los sistemas de baja dimensión.

Hasta el momento en la literatura del transporte de calor fonónico, los modelos teóricos de sistemas de baja dimensión han considerado topologías en 1D (cadenas). El trabajo de esta tesis consistió en generalizar estos modelos a topologías 2D con el agregado importante de que los átomos puedan moverse en un espacio de hasta tres dimensiones. Esto origina la presencia de nuevos modos vibracionales acoplados entre sí a través de interacciones no lineales que tendrán un efecto sustancial en el transporte de calor. Además se han considerado inhomogeneidades estructurales, condiciones de contorno y mecánicas más acordes a situaciones experimentales. Esto marca otra diferencia con la mayoría de los trabajos de la literatura, en donde generalmente se usan condiciones periódicas de contorno, las cuales no permiten contemplar los efectos de borde fijo (láminas suspendidas) y de tamaño finito que son muy relevantes en nanoestructuras.

Para el caso de cadenas de átomos se ha extendido la teoría no lineal de fluctuaciones hidrodinámicas al caso de vibraciones 3D. Esto representó un salto teórico cualitativo, ya que en la literatura hasta la fecha únicamente se habían considerado vibraciones en 1D, lo que simplificaba el análisis teórico y la física del sistema.

Todas estas generalizaciones de modelos de primeros principios a situaciones más realistas, ha permitido comprender la influencia de distintos factores mecánicos y estructurales sobre los modos vibracionales. El rol de los diferentes tipos de modos y sus acoplamientos, tienen una directa implicancia en las propiedades térmicas de estos sistemas.

Los resultados de esta tesis y los modelos considerados permiten incorporar nuevos elementos que den una descripción más detallada de la física subyacente en el transporte térmico para sistemas de baja dimensión.

A continuación se enumeran las principales conclusiones y extensiones a

futuro de la presente tesis.

Conclusiones

1. La existencia de gradación de masas en una lámina introduce una asimetría estructural que origina una rectificación térmica. La intensidad de este fenómeno depende además de otros factores tales como la diferencia de temperatura de los reservorios, la longitud del sistema y la tensión aplicada. Estos factores modifican los valores de las corrientes generadas a partir de gradientes de temperatura con signos opuestos, y por lo tanto la eficiencia del sistema para rectificar el flujo de calor.
2. Tomando sólo los términos armónicos del potencial, las ecuaciones de Langevin y Fokker-Planck se pueden resolver analíticamente permitiendo comprender de manera sencilla las correlaciones espaciales y temporales de las variables dinámicas y calcular conductancias térmicas. Sin embargo esta aproximación no permite estudiar los acoplamientos no lineales entre modos. Aún en el caso de potenciales interatómicos cuadráticos, existen no linealidades que provienen de que la distancia absoluta entre átomos es no lineal en las coordenadas cartesianas.
3. En láminas de átomos idénticos que interactúan mediante un potencial anarmónico, como por ejemplo un Fermi-Pasta-Ulam tipo α - β , la tensión uniaxial aplicada juega un rol relevante. En ausencia de tensión, las propiedades térmicas no dependen de los coeficientes α y β que caracterizan los primeros órdenes no lineales de un potencial genérico. Por otro lado, cuando hay tensión, la conductividad depende de dichos coeficientes pudiéndose correlacionar con los valores de constantes efectivas de fuerza. Éstas provienen del desarrollo del potencial para pequeños desplazamientos respecto a la posición de equilibrio. En ausencia de tensión todos los modos flexurales y algunos transversales son no lineales. A su vez muchos de estos modos no lineales son localizados, lo que reduce la conductividad térmica. Esto se evidencia especialmente al estudiar su dependencia con el largo del sistema. Cuando se aplica

una tensión, se produce una transición a un régimen donde todos los modos son lineales y no localizados, observándose por lo tanto un incremento de la conductividad térmica. En relación al ancho de la lámina, se observa una saturación de la conductividad térmica debido a que el efecto de los bordes libres transversales se diluyen, independientemente de la tensión longitudinal aplicada.

4. La extensión de la teoría no lineal de fluctuaciones hidrodinámicas al caso 3D ha sido de gran ayuda para comprender las correlaciones espacio-temporales en una cadena de átomos interactuando no linealmente a primeros vecinos. La dinámica del sistema se pudo reducir a la evolución de siete modos: uno de calor, dos de sonido longitudinales y cuatro de sonido transversales. La teoría permitió caracterizar estos modos encontrándose un comportamiento superdifusivo para los modos longitudinales y de calor, mientras que los modos transversales presentan un comportamiento difusivo normal. Los exponentes característicos de las correlaciones espacio-temporales de estos modos no dependen sensiblemente de la tensión o de la temperatura. Los resultados teóricos han sido corroborados a partir de simulaciones numéricas en el ensamble microcanónico a altas temperaturas. A bajas temperaturas se requieren tiempos de cómputos extremadamente largos, debido a que la ergodicidad es difícil de conseguir.

Extensiones a futuro

1. Sería interesante extender nuestros modelos a interacciones de largo alcance, para analizar cómo el orden del alcance afecta a los modos dentro/fuera del plano y su contribución a la conductividad térmica. Para el caso de sistemas gradados sería deseable también entender si el fenómeno de rectificación térmica se reduce o intensifica con interacciones más allá de primeros vecinos.
2. En relación a la teoría no lineal de fluctuaciones hidrodinámicas, un próximo paso es comprender cómo las correlaciones espacio-temporales

entre los distintos modos acústicos y de calor afectan a la conductividad térmica. Esto permitiría calcular un exponente que caracterice el tipo de transporte de calor (normal o anómalo) a través de la fórmula de Green-Kubo.

Para concluir, el estudio teórico y numérico presentado en esta tesis ha permitido comprender con mayor profundidad las propiedades térmicas y el rol de los modos fonónicos en sistemas de baja dimensión embebidos en 3D. Estos modelos, si bien sencillos, tienen un mayor grado de aproximación a situaciones experimentales y a simulaciones de dinámica molecular con potenciales empíricos.

Apéndices

A. Aproximación armónica de la energía potencial para LFP

La expresión del potencial de la Eq.(19) se deriva de sumar la contribución de todos los enlaces de la lámina, descomponiendo a su vez la contribución de desplazamientos longitudinales y transversales a cada enlace. Para ello partimos de la Eq. (3) truncada hasta segundo orden

$$v(r) = v_0 + F_0\Delta_{\text{long}} + \frac{1}{2}k_{\text{eff}}\Delta_{\text{long}}^2 + \frac{1}{2}k_{\perp}\Delta_{\perp}^2 ,$$

donde r es la distancia absoluta entre dos átomos vecinos, que a su vez depende de Δ_{long} y $\Delta_{\perp}$, que son la resta de los desplazamientos relativos de $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ en las direcciones longitudinales y perpendiculares al enlace. Las constantes efectivas k_{eff} y $k_{\perp}$, y la tensión F_0 dependerán a su vez de la separación a entre átomos cuando la lámina está en equilibrio mecánico. En los enlaces longitudinal $a = a_x$ y en los enlaces transversales $a = a_y$.

Analizaremos por separado la contribución de los enlaces longitudinales al gradiente de calor (dirección x) y de los enlaces transversales (dirección y), para luego sumarlos y obtener la aproximación armónica del potencial total.

Contribución de los enlaces longitudinales

- $\Delta_{\text{long}} = x_{(i_x+1, i_y)} - x_{(i_x, i_y)}.$
- $\Delta_{\perp} = y_{(i_x+1, i_y)} - y_{(i_x, i_y)}.$

Aquí $x_{(i_x, i_y)}$ e $y_{(i_x, i_y)}$, son las coordenadas cartesianas del desplazamiento de cada átomo respecto a su posición de equilibrio en la lámina. Reemplazando estas expresiones en el potencial $v(r)$, obtenemos la contribución de

un enlace longitudinal:

$$v(r) = F_0 [x_{(i_x+1,i_y)} - x_{(i_x,i_y)}] + \frac{1}{2}k_2 \left[x_{(i_x+1,i_y)}^2 - 2x_{(i_x+1,i_y)}x_{(i_x,i_y)} + x_{(i_x,i_y)}^2 \right] \\ + \frac{1}{2}k_{\perp} \left[y_{(i_x+1,i_y)}^2 - 2y_{(i_x+1,i_y)}y_{(i_x,i_y)} + y_{(i_x,i_y)}^2 \right] ,$$

donde no tenemos en cuenta el término v_0 que es solamente una constante agregada a la energía potencial.

Si ahora sumamos todas las contribuciones de los enlaces longitudinales a lo largo de una fila de átomos i_y , los términos lineales en $x_{(i_x,i_y)}$ se cancelan. Luego sumando la contribución de todas las filas, finalmente se llega a:

$$V_{\text{long}} = \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} k_2 x_{(i_x,i_y)}^2 - \sum_{i_x=1}^{N_x-1} \sum_{i_y=1}^{N_y} k_2 x_{(i_x+1,i_y)} x_{(i_x,i_y)} \\ + \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} k_{\perp} y_{(i_x,i_y)}^2 - \sum_{i_x=1}^{N_x-1} \sum_{i_y=1}^{N_y} k_{\perp} y_{(i_x+1,i_y)} y_{(i_x,i_y)} .$$

Contribución de los enlaces transversales

- $\Delta_{\text{long}} = y_{(i_x+1,i_y)} - y_{(i_x,i_y)}.$
- $\Delta_{\perp} = x_{(i_x+1,i_y)} - x_{(i_x,i_y)}.$

Para los enlaces transversales, debido a las condiciones libres que existen en los bordes laterales de la lámina, no puede existir tensión en esta dirección. En este caso $F_0 = 0$ y $k_{\perp} = 0$. Por lo tanto solamente hay una contribución cuadrática del desplazamiento relativo longitudinal al enlace, dado por:

$$v(r) = \frac{1}{2}k_2 \left[y_{(i_x,i_y+1)}^2 - 2y_{(i_x,i_y+1)}y_{(i_x,i_y)} + y_{(i_x,i_y)}^2 \right] .$$

Sumando las contribuciones a lo largo de una columna de enlaces transversales dada por el índice i_x se obtiene:

$$V_{\text{transv}} = \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} c_{i_y} k_2 y_{(i_x, i_y)}^2 - \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y-1} k_2 y_{(i_x, i_y)} y_{(i_x, i_y+1)} ,$$

donde $c_{i_y} = 1/2$ si la partícula se encuentran en los bordes laterales del sistema ($i_y = 1$ o $i_y = N_y$), sino $c_{i_y} = 1$ para las otras partículas. Finalmente si sumamos las contribuciones de los enlaces longitudinales y transversales, obtenemos la expansión cuadrática de la energía potencial total de la lámina:

$$\begin{aligned} V(\{\mathbf{r}_i\}) = & \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y} \left[k_2 x_{(i_x, i_y)}^2 + (k_{\perp} + c_{i_y} k_2) y_{(i_x, i_y)}^2 \right] \\ & - \sum_{i_x=1}^{N_x-1} \sum_{i_y=1}^{N_y} \left[k_2 x_{(i_x, i_y)} x_{(i_x+1, i_y)} \right. \\ & \quad \left. + k_{\perp} y_{(i_x, i_y)} y_{(i_x+1, i_y)} \right] \\ & - \sum_{i_x=1}^{N_x} \sum_{i_y=1}^{N_y-1} k_2 y_{(i_x, i_y)} y_{(i_x, i_y+1)} . \end{aligned}$$

B. Modos flexurales no lineales

Para que existan modos flexurales no lineales sin términos armónicos, se requiere que la lámina no tenga tensión. Para estudiarlos aisladamente, se considerará el caso especial en que las partículas vibren solamente en la dirección z , con desplazamientos y velocidades nulas en las direcciones x e y . Es decir que la lámina tendrá un movimiento vibratorio colectivo sólo en la dirección z . En este caso particular, los enlaces en la dirección transversal no contribuirán al potencial general ya que en todo momento estarán en su longitud natural de equilibrio. Así se puede analizar la vibración de la lámina estudiando cada fila por separado, como si se tratara de una cadena con topología 1D. Para los enlaces en la dirección longitudinal, utilizando la Eq.(3) el potencial interatómico a orden más bajo se reduce a:

$$v(r_{\mathbf{i},\mathbf{j}}) = \frac{1}{4}\beta_{\perp}\Delta_{\perp}^4 ,$$

donde $\Delta_{\perp} = z_{i+1} - z_i$, siendo i el índice en la dirección longitudinal i_x , ya que en esta situación el movimiento no dependerá del índice i_y .

Modos normales no lineales

En las condiciones mencionadas anteriormente, se puede escribir la ecuación de movimiento en la dirección z para todas las partículas de una fila:

$$m \frac{d^2 z_i}{dt^2} = \beta_{\perp} [(z_{i+1} - z_i)^3 - (z_i - z_{i-1})^3] . \quad (\text{B1})$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, se propone una solución en que todas las partículas se muevan en fase:

$$z_i(t) = A_i f(t) ,$$

que define un modo normal de vibración para la lámina en la dirección z . Por lo tanto, reemplazando en la Eq.(B1), esta es la solución para todas las partículas sí y solo sí:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} = -\gamma^2 f^3(t) \quad (\text{B2})$$

y

$$-\gamma^2 m_i A_i = \beta_{\perp} [(A_{i+1} - A_i)^3 - (A_i - A_{i-1})^3] . \quad (\text{B3})$$

De esta manera se ha reducido el problema a una ecuación diferencial ordinaria en el tiempo, y a $N = N_x$ ecuaciones algebraicas, siendo γ y A_i parámetros a determinar.

La Eq.(B2) tiene una solución analítica en términos de la función elíptica de Jacoby

$$f(t) = cn(\gamma t | 1/2) . \quad (\text{B4})$$

Esta es una función periódica oscilante, con periodo $\tau = \Theta/\gamma$, donde $\Theta = 7.4162987$ y su amplitud es 1, ver Fig.(30). La frecuencia fundamental de esta función es $\omega = 2\pi\gamma/\Theta = 0.847213\gamma$, donde γ también se puede pensar como una frecuencia.

La expansión de Fourier de esta función periódica es:

$$cn(\gamma t | 1/2) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n+1} \cos \left[(2n+1) \frac{2\pi}{\Theta} \gamma t \right] ,$$

con $C_1 = 0.955006$, $C_3 = 0.0430496$, $C_5 = 1.86049 \cdot 10^{-3}$, $C_7 = 8.0399 \cdot 10^{-5}$, y $C_{2n+1} \approx C_{2n-1}/23.1407$

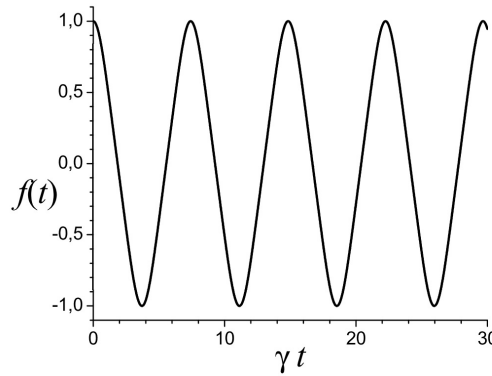


Figura 30: Solución temporal de $f(t)$.

Antes de resolver las ecuaciones algebraicas para los coeficientes A_i , conviene remarcar una importante propiedad de estas ecuaciones. Si los coeficientes γ y A_i resuelven la ecuación Eq.(B3), $\gamma' = c\gamma$ y $A'_i = cA_i$ también deberían resolver la misma ecuación. De esta manera observamos explícitamente que la frecuencia temporal de la solución es proporcional a las amplitudes, propiedad muy diferente a los modos normales armónicos, en donde la frecuencia es independiente de la amplitud de oscilación.

Para resolver simultáneamente las N ecuaciones (B3), se procede de manera iterativa. Para ello se calcula A_{i+1} como una función de las amplitudes previas A_i y A_{i-1} y del parámetro de frecuencia γ . Por lo tanto:

$$A_{i+1} = A_i + \left[(A_i - A_{i-1})^3 - \frac{\gamma^2 m}{\beta_\perp} A_i \right]^{1/3}, \quad (\text{B5})$$

donde siempre se considera el valor real de la raíz cúbica

Imponiendo condiciones de borde fijo sobre $A_0 = 0$ y dado un valor arbitrario para A_1 , obtenemos todas las restantes amplitudes. Por otro parte también deberíamos obtener $A_{N+1} = 0$, que es la otra condición de borde fijo, para así encontrar las soluciones de los modos normales no lineales. Graficando A_{N+1} como una función de γ , cada raíz proporciona una frecuencia γ para un modo normal particular. A partir de cada valor obtenido de γ , y usando la ecuación iterativa (B5), se obtienen las amplitudes A_i del modo normal correspondiente.

Cuando $f(t)$ se encuentra en un valor máximo o mínimo, la velocidad de todas las partículas es cero, y la energía del modo normal es equivalente a la energía potencial

$$E = \frac{1}{4} \beta_\perp \sum_{n=0}^{N_x} (A_{i+1} - A_i)^4. \quad (\text{B6})$$

Para comparar los diferentes modos normales, se pueden normalizar las amplitudes de ellos para que tengan el mismo valor de energía.

Además de la propiedad de que la frecuencia es proporcional a la amplitud, se observan otras propiedades peculiares de estos modos normales no lineales. Por ejemplo, el número de modos parece incrementarse exponencial-

mente con el número de partículas (para $N = 8$ se encontraron 62 modos normales). Los modos con las frecuencias mas bajas, son muy similares en su forma a los modos lineales y son extendidos. Por otro lado la mayoría de los modos de frecuencia más alta son localizados, ver Fig.(31). En este fenómeno de localización, algunas pocas partículas (incluso sólo 3 o 4) tienen una amplitud de movimiento significativa, mientras las restantes partículas tienen una amplitud exponencialmente pequeña, que a fines prácticos es nula. Además, algunos modos tienen siempre frecuencias y amplitudes indistinguibles, siendo diferentes simplemente por una traslación espacial (ver paneles (d) y (e), Fig.(31)). Por otro lado, estos modos no lineales no cumplen con el principio de superposición.

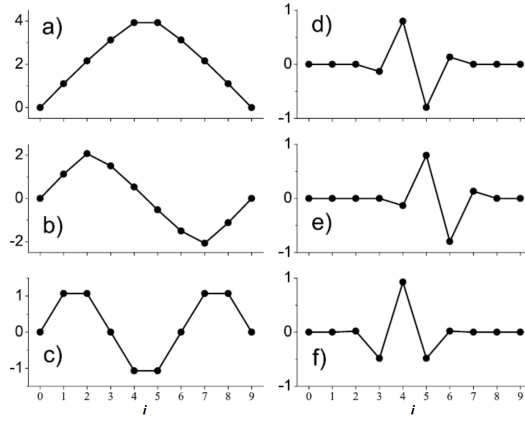


Figura 31: Algunos modos normales no lineales para $N = 8$. (a)-(c) corresponde a las frecuencias más bajas, siendo modos deslocalizados. (d)-(f) corresponde a modos con frecuencia más altas, presentando localización. Todos los modos están normalizados a la misma energía.

Un estudio más sistemático y detallado de los modos normales no lineales, su interacción entre ellos, y con modos armónicos sería muy necesario para comprender mejor su relación con el transporte térmico.

C. Ecuaciones complementarias para la Teoría No Lineal de Fluctuaciones Hidrodinámicas

Se comienza por escribir explícitamente la derivada de una magnitud general $h(\beta, F)$ con respecto a las variables microcanónica ℓ y e como:

$$\frac{\partial h}{\partial \ell} = \frac{\partial \beta}{\partial \ell} \frac{\partial h}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial \ell} \frac{\partial h}{\partial F} , \quad (C1)$$

$$\frac{\partial h}{\partial e} = \frac{\partial \beta}{\partial e} \frac{\partial h}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial e} \frac{\partial h}{\partial F} . \quad (C2)$$

Adicionalmente, dado el valor medio de h en un ensamble canónico, se tienen las siguientes reglas para la derivación con respecto a β y F :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} &= F(\langle hx \rangle - \langle h \rangle \langle x \rangle) - (\langle hV \rangle - \langle h \rangle \langle V \rangle) \\ &= F \langle h \delta x \rangle - \langle h \delta V \rangle , \end{aligned} \quad (C3)$$

$$\frac{\partial \langle h \rangle}{\partial F} = \beta(\langle hx \rangle - \langle h \rangle \langle x \rangle) = \beta \langle h \delta x \rangle . \quad (C4)$$

Estas reglas generales permiten calcular las derivadas de la fuerza externa (necesarias para la matriz A), que se obtendrán a partir de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ell}{\partial F} &= \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial F} = \beta C_{11} , \\ \frac{\partial e}{\partial F} &= \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial F} = \beta C_{17} , \\ \frac{\partial \ell}{\partial \beta} &= \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial \beta} = F C_{11} - C_{17} , \\ \frac{\partial e}{\partial \beta} &= \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial \beta} = F C_{17} - C_{77} . \end{aligned} \quad (C5)$$

Usando que $F = F(\ell(\beta, F), e(\beta, F))$ y $\beta = \beta(\ell(\beta, F), e(\beta, F))$ es posible determinar que:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \ell} &= -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial e}{\partial \beta} , \\
\frac{\partial F}{\partial e} &= \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \ell}{\partial \beta} , \\
\frac{\partial \beta}{\partial \ell} &= \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial e}{\partial F} , \\
\frac{\partial \beta}{\partial e} &= -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \ell}{\partial F} ,
\end{aligned} \tag{C6}$$

con

$$\Gamma = \frac{\partial e}{\partial F} \frac{\partial \ell}{\partial \beta} - \frac{\partial e}{\partial \beta} \frac{\partial \ell}{\partial F} . \tag{C7}$$

Reemplazando la ecuación (C5), obtenemos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \ell} &= \frac{C_{77} - FC_{17}}{\beta(C_{11}C_{77} - C_{17}^2)} , \\
\frac{\partial F}{\partial e} &= \frac{FC_{11} - C_{17}}{\beta(C_{11}C_{77} - C_{17}^2)} , \\
\frac{\partial \beta}{\partial \ell} &= \frac{C_{17}}{C_{11}C_{77} - C_{17}^2} , \\
\frac{\partial \beta}{\partial e} &= \frac{-C_{11}}{C_{11}C_{77} - C_{17}^2} .
\end{aligned} \tag{C8}$$

Además también se pueden calcular las derivadas de las correlaciones de orden dos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{11}}{\partial \beta} &= F \langle \delta x^3 \rangle - \langle \delta x^2 \delta V \rangle , \\
\frac{\partial C_{11}}{\partial F} &= \beta \langle \delta x^3 \rangle , \\
\frac{\partial C_{17}}{\partial \beta} &= F \langle \delta x^2 \delta V \rangle - \langle \delta x \delta V^2 \rangle , \\
\frac{\partial C_{17}}{\partial F} &= \beta \langle \delta x^2 \delta V \rangle , \\
\frac{\partial C_{77}}{\partial \beta} &= -\frac{3}{\beta^3} + F \langle \delta x \delta V^2 \rangle - \langle \delta V^3 \rangle , \\
\frac{\partial C_{77}}{\partial F} &= \beta \langle \delta x \delta V^2 \rangle ,
\end{aligned} \tag{C9}$$

en términos de los correlacionadores de orden tres. Estos resultados permiten calcular las segundas derivadas de la fuerza externa.

Para la matriz A de los acoplamientos lineales, los autovectores a derecha son:

$$\begin{aligned}
\vec{v}_{R1} &= \frac{1}{Z_1} (F_e, 0, 0, 0, 0, 0, -F_\ell) , \\
\vec{v}_{R2} &= \frac{1}{Z_2} (1, 0, 0, -mc_x, 0, 0, F) , \\
\vec{v}_{R3} &= \frac{1}{Z_3} (1, 0, 0, +mc_x, 0, 0, F) , \\
\vec{v}_{R4} &= \frac{1}{Z_4} (0, 1, 0, 0, -mc_\perp, 0, 0) , \\
\vec{v}_{R5} &= \frac{1}{Z_5} (0, 1, 0, 0, +mc_\perp, 0, 0) , \\
\vec{v}_{R6} &= \frac{1}{Z_6} (0, 0, 1, 0, 0, -mc_\perp, 0) , \\
\vec{v}_{R7} &= \frac{1}{Z_7} (0, 0, 1, 0, 0, +mc_\perp, 0) , \tag{C10}
\end{aligned}$$

con Z_i una constante de normalización. Como columnas, estos vectores forman la matriz R^{-1} . Por otro lado, los autovectores a izquierda de A son:

$$\begin{aligned}
\vec{v}_{L1} &= \frac{Z_1}{mc_x^2} (F, 0, 0, 0, 0, 0, -1) , \\
\vec{v}_{L2} &= \frac{Z_2}{2mc_x^2} (F_\ell, 0, 0, -c_x, 0, 0, F_e) , \\
\vec{v}_{L3} &= \frac{Z_3}{2mc_x^2} (F_\ell, 0, 0, +c_x, 0, 0, F_e) , \\
\vec{v}_{L4} &= \frac{Z_4}{2} \left(0, 1, 0, 0, -\frac{1}{mc_\perp}, 0, 0 \right) , \\
\vec{v}_{L5} &= \frac{Z_5}{2} \left(0, 1, 0, 0, +\frac{1}{mc_\perp}, 0, 0 \right) , \\
\vec{v}_{L6} &= \frac{Z_6}{2} \left(0, 0, 1, 0, 0, -\frac{1}{mc_\perp}, 0 \right) , \\
\vec{v}_{L7} &= \frac{Z_7}{2} \left(0, 0, 1, 0, 0, +\frac{1}{mc_\perp}, 0 \right) , \tag{C11}
\end{aligned}$$

que como filas forman la matriz R . Las constantes Z_i pueden ser determinadas unívocamente (a menos de una fase) imponiendo que la matriz de correlación en la base de modos sea la identidad ($RCR^T = I$).

$$Z_1^2 = \frac{F^2 C_{11} - 2FC_{17} + C_{77}}{\beta^2 (C_{11}C_{77} - C_{17}^2)^2} = \frac{mc_x^2}{\Gamma} , \tag{C12}$$

$$\begin{aligned}
Z_2^2 &= Z_3^2 = \frac{2(F^2 C_{11} - 2FC_{17} + C_{77})}{C_{11}C_{77} - C_{17}^2} \\
&= 2m\beta c_x^2 , \tag{C13}
\end{aligned}$$

$$Z_4^2 = Z_5^2 = Z_6^2 = Z_7^2 = \frac{2\beta F}{\ell} = 2m\beta c_\perp^2 . \tag{C14}$$

Las matrices Hessianas a partir de las derivadas segundas, son explícitamente:

$$H_{\alpha\beta}^1 = H_{\alpha\beta}^2 = H_{\alpha\beta}^3 = 0 , \quad (C15)$$

$$H_{\alpha\beta}^4 = \begin{pmatrix} -F_{\ell\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -F_{e\ell} \\ 0 & \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{F_e}{m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{F_e}{m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{F_e}{m} & 0 \\ -F_{e\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -F_{ee} \end{pmatrix} , \quad (C16)$$

$$H_{\alpha\beta}^5 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{F_e}{\ell} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{F_e}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (C17)$$

$$H_{\alpha\beta}^6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{F}{\ell^2} - \frac{F_\ell}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{F_e}{\ell} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{F_e}{\ell} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{C18})$$

$$H_{\alpha\beta}^7 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{F_\ell}{m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{F}{ml} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{F}{ml} & 0 \\ -\frac{F_\ell}{m} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{F_e}{m} \\ 0 & -\frac{F}{ml} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{F}{ml} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{F_e}{m} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C19})$$

Finalmente, la matriz de difusión tiene la siguiente estructura:

$$D_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{17} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\beta\sigma_{p_x}^2}{2m} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\beta\sigma_{p_\perp}^2}{2m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\beta\sigma_{p_\perp}^2}{2m} & 0 \\ D_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{77} \end{pmatrix}, \quad (\text{C20})$$

con

$$D_{11} = \frac{C_{17}^2 \sigma_e^2}{2(C_{11}C_{77} - C_{17}^2)(C_{11} + C_{77})} , \quad (\text{C21})$$

$$D_{17} = -\frac{C_{11}C_{17}\sigma_e^2}{2(C_{11}C_{77} - C_{17}^2)(C_{11} + C_{77})} , \quad (\text{C22})$$

$$D_{77} = \frac{(C_{11}C_{77} - C_{17}^2 + C_{11}^2)\sigma_e^2}{2(C_{11}C_{77} - C_{17}^2)(C_{11} + C_{77})} . \quad (\text{C23})$$

Bibliografía

Referencias

- [1] R Williams, P Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology in the Next Decade*. Cambridge: Springer (2000).
- [2] M Nomura, J Shiomi, T Shiga et al., *Thermal phonon engineering by tailored nanostructures*, Japanese Journal of Applied Physics **57**, 8 (2018).
- [3] SZ Butler, SM Hollen, L Cao et al., *Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene*, ACS Nano **7**, 2873-3732 (2013).
- [4] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, 666-669 (2004).
- [5] M Acik, YJ Chabal, *Nature of Graphene Edges: A Review*, Japanese Journal of Applied Physics **50**, 7R (2011).
- [6] J Hu, X Ruan, YP Chen, *Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: A molecular dynamics study*, Nano Letters **9**, 2730 (2009).
- [7] D Akinwande, CJ Brennan, JS Bunch et al., *A Review on Mechanics and Mechanical Properties of 2D Materials - Graphene and Beyond*, Extreme Mechanics Letters **13**, 42-77 (2017).
- [8] AA Balandin, *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*, Nature Materials **10**, 569-581 (2011).
- [9] X Xu, LFC Pereira, Y Wang et al., *Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene*, Nature Communication **5**, 3689 (2014).

- [10] Y Kuang, L Lindsay, S Shi, *Thermal conductivity of graphene mediated by strain and size*, International Journal of Heat and Mass Transfer **101**, 772-778 (2016).
- [11] S Volz, J Ordonez-Miranda, A Shchepetov et al., *Nanophononics: state of the art and perspectives*, The European Physical Journal B **89:15** (2016).
- [12] E Pop, *Energy dissipation and transport in nanoscale devices*, Nano Research **3**, 147-169 (2010).
- [13] Z Yan, G Liu, JM Khan et al., *Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors*, Nature communications **3**, 827 (2012).
- [14] GJ Snyder, ES Toberer, *Complex thermoelectric materials*, Nature Materials **7** (2008).
- [15] K Biswas, J He, ID Blum et al., *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*, Nature **489**, 414-418 (2012).
- [16] M Aspelmeyer, TJ Kippenberg, F Marquardt, *Cavity Optomechanics*, Reviews of Modern Physics **86**, 1391 (2014).
- [17] RPG McNeil, M Kataoka, CJB Ford et al., *On-demand single-electron transfer between distant quantum dots*, Nature **477**, 439-442 (2011).
- [18] C Rossignol, N Chigarev, M Ducousso et al., *In Vitro picosecond ultrasonics in a single cell*, Applied Physics Letters **93**, 123901 (2008).
- [19] M Maldovan, *Sound and heat revolutions in phononics*, Nature **503**, 209-217 (2013)
- [20] AA Baladin, DL Nika, *Phononics in low-dimensional materials*, Materials Today **15**, 266-275 (2012).
- [21] M Strosio, M Dutta, *Phonons in Nanostructures*. Cambridge: Cambridge University, Press, 282 p, (2001)

- [22] M De Luca, C Fasolato, MA Verheijen et al., *Phonon engineering in twinning superlattice nanowires*, Nano Letters **19**, 4702-4711 (2019).
- [23] T Delpero, S Schoenwald, A Zemp et al., *Structural engineering of three-dimensional phononic crystals*, Journal of Sound and Vibration **363**, 156-165 (2016).
- [24] E Pop, S Sinha, KE Goodson, *Heat generation and transport in nanometer-scale transistors*, Proceedings of the IEEE **94**, 1587-1601 (2006).
- [25] NA Roberts, DG Walker, *review of thermal rectification observation and models in solid materials*, International Journal of Thermal Sciences **50**, 648-662 (2011).
- [26] N Li, J Ren, L Wang, G Zhang et al., *Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond*, Reviews of Modern Physics **84**, 1045 (2012).
- [27] CW Chang, D Okawa, A Majumdar et al., *Solid-state thermal rectifier*, Science **314**, 1121-1124 (2006).
- [28] K Gunawardana, K Mullen, J Hu et al., *Tunable thermal transport and thermal rectification in strained graphene nanoribbons*, Physical Review B **85**, 245417 (2012).
- [29] E Pereira, *Graded anharmonic crystals as genuine thermal diodes: Analytical description of rectification and negative differential thermal resistance*, Physical Review E **82**, 040101(R) (2010).
- [30] S Lepri, R Livi, A Politi, *Thermal conduction in classical low-dimensional lattices*, Physics Reports **377**, 1-80 (2003).
- [31] A Dhar, *Heat transport in low-dimensional systems*, Advances in Physics **57**, 457-537 (2008).

- [32] CW Chang, D Okawa, H Garcia et al., *Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors*, Physical Review Letters **101**, 075903 (2008).
- [33] N Yang, G Zhang, B Li, *Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires*, Nano Today **5**, 85-90 (2010).
- [34] M Wang, N Yang, ZY Guo, *Non-Fourier heat conductions in nanomaterials*, Journal of Applied Physics **110**, 064310 (2011).
- [35] PI Hurtado, PL Garrido, *A violation of universality in anomalous Fourier's law*, Scientific Reports **6**, 38823 (2016).
- [36] *Anomalous Transport Foundations and Applications*, edited by R Klages, G Radons, IM Sokolov, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin (2008).
- [37] *Fractional Dynamics, Anomalous Transport and Plasma Science: Lectures from CHAOS2017*, edited by C. Skiadas, (Springer, Cham, Switzerland, 2018).
- [38] F Höfling, T. Franosch, *Anomalous transport in the crowded world of biological cells*, Reports on Progress in Physics **76**, 4 (2013).
- [39] X Gu, Y Wei, X Yin, B Li et al., *Colloquium: Phononic thermal properties of two-dimensional materials*, Reviews of Modern Physics **90**, 041002 (2018)
- [40] MR Wagner, B Graczykowski, JS Reparaz et al., *Two-Dimensional Phononic Crystals: Disorder Matters*, Nano Letters **16**, 5661-5668, (2016).
- [41] S Ghosh, DL Nika, EP Pokatilov et al., *Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation*, New Journal of Physics **11**, 095012 (2009).
- [42] S Ghosh, W Bao, DL Nika et al., *Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene*, Nature Materials **9**, 555-558 (2010).

- [43] B Graczykowska , M Sledzinskaa , F Alzina et al., *Fabrication of phononic crystals on free-standing silicon membranes*, Microelectronic engineering, **149**, 41-45 (2016).
- [44] R.Landauer, *Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*, The Philosophical Magazine **8**, 863-867 (1970).
- [45] J Tersoff, *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*, Physical Review B **41**, 3248 (1990).
- [46] L Lindsay, DA Broido, *Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene*, Physical Review B **81**, 205441 (2010).
- [47] RLC Vink, GT Barkema, WF Van der Weg et al., *Fitting the Stillinger–Weber potential to amorphous silicon*, Journal of Non-Crystalline Solids **282**, 248-255 (2001).
- [48] E Fermi, J Pasta, S Ulam, *Studies of Nonlinear Problems*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Report, No. LA-1940 (1955).
- [49] S Das, A Dhar, O Narayan, *Heat Conduction in the $\alpha - \beta$ Fermi–Pasta–Ulam Chain*, Journal of Statistical Physics **154**, 204-213 (2014).
- [50] H Risken, *The Fokker-Planck equation*, Springer, New York (1989).
- [51] K Saito, A Dhar, *Heat conduction in a three dimensional anharmonic crystal*, Physical review letters **104** 040601, (2010).
- [52] H Zhang, S Hu, H Wang et al., *Thermal transport in three-dimensional carbon honeycombs*, Chinese Journal of Physics **59**, 567-571 (2019).
- [53] N Wei, L Xu, HQ Wang et al., *Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility*, Nanotechnology **22**, 105705 (2011).

- [54] Y Kuang, L Lindsay, S Shi et al., *Thermal conductivity of graphene mediated by strain and size*, International Journal of Heat Mass Transfer **101**, 772-778 (2016).
- [55] T Zhu, E Ertekin, *Resolving anomalous strain effects on two-dimensional phonon flows: The cases of graphene, boron nitride, and planar superlattices*, Physical Review B **91**, 205429, (2015).
- [56] LFC Pereira, D Donadio, *Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene*, Physical Review B **87**, 125424 (2013).
- [57] L Lindsay, W Li, J Carrete et al., *Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles*, Physical Review B **89**, 155426 (2014).
- [58] R Barreto, MF Carusela, A Mancardo Viotti, AG Monastera, *Thermal transport in a 2D stressed nanostructure with mass gradient*, Papers in Physics **7**, 07008 (2015).
- [59] W Van Saarloos, D Bedeaux, P Mazur, *Non-linear hydrodynamic fluctuations around equilibrium*, Physica A **110**, 147-170 (1982).
- [60] D Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York (1987).
- [61] H Spohn, *Nonlinear Fluctuating Hydrodynamics for Anharmonic Chains*, Journal of Statistical Physics **154**, 1191-1227 (2014).
- [62] H Spohn, *Thermal Transport in Low Dimensions From Statistical Physics to Nanoscale Heat Transfer*, Lecture Notes Phys. 921, edited by S.Lepri (Springer, Cham, Switzerland, 2016), Chap. 3.
- [63] N Even, S. Olla, *Hydrodynamic Limit for a Hamiltonian System with Boundary Conditions and Conservative Noise*, Archive for Rational Mechanics and Analysis **213**, 561-585 (2014).

- [64] SG Das, A Dhar, K Saito et al., *Numerical test of hydrodynamic fluctuation theory in the Fermi-Pasta-Ulam chain*, Physical Review E **90**, 012124 (2014).
- [65] H Spohn, G. Stoltz, *Nonlinear Fluctuating Hydrodynamics in One Dimension: The Case of Two Conserved Fields*, Journal of Statistical Physics **160**, 861-884 (2015).
- [66] R Barreto, MF Carusela, AG Monastera, *Nonlinear fluctuating hydrodynamics with many conserved fields: The case of a three-dimensional anharmonic chain*, Physical Review E **100**, 022118 (2019).
- [67] JL Lebowitz, JA Scaramazza, *Ballistic transport in the classical Toda chain with harmonic pinning*, arXiv:1801.07153 (2018).
- [68] A El Sachat, F Könenmann, F Menges et al., *Crossover from ballistic to diffusive thermal transport in suspended graphene membranes*, 2D Materials **6**, 2 (2019).
- [69] A Krivtsov, *The Ballistic Heat Equation for a One-Dimensional Harmonic Crystal*, STRUCTMAT **103** (Springer, Cham, 2019).
- [70] R Saito, M Mizuno, MS Dresselhaus, *Ballistic and Diffusive Thermal Conductivity of Graphene*, Physical Review Applied **9**, 024017 (2018).
- [71] E Muñoz, J Lu, BI Yakobson, *Ballistic Thermal Conductance of Graphene Ribbons*, Nano Letters **10**, 1652-1656 (2010).
- [72] G Chen, *Ballistic-Diffusive Heat-Conduction Equations*, Physical Review Letters **86**, 2297 (2001).
- [73] S Lepri, *Thermal transport in low dimensions: from statistical physics to nanoscale heat transfer*, Lecture Notes in Physics 921, (2016).
- [74] G I Giannopoulos, I A Liosatos, A K Moukanidis, *Parametric study of elastic mechanical properties of graphene nanoribbons by a new structural mechanics approach*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **44**, 124-134 (2011).

- [75] K Kim, W Regan, B Geng, B Alemán et., *High-temperature stability of suspended single-layer graphene*, Physica Status Solidi **4**, 302-304 (2010).
- [76] L Yang, P Grassberger, B Hu, *Dimensional crossover of heat conduction in low dimensions*, Physical Review E **74**, 062101 (2006).
- [77] P Di Cintio, R Livi, S Lepri et al., *Multiparticle collision simulations of two-dimensional one-component plasmas: Anomalous transport and dimensional crossovers*, Physical Review E **95**, 043203 (2017).
- [78] A Chaudhuri, A Kundu, D Roy, et al., *Heat transport and phonon localization in mass-disordered harmonic crystals*, Physical Review B **81**, 064301 (2010).
- [79] A Mancardo Viotti, AG Monastera, M Moreno, MF Carusela, *Thermal expansion in nanoresonators*, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment **2016** (2016).
- [80] Y Li, X Qiu, F Yang et al., *Ultra-high sensitivity of super carbon-nanotube-based mass and strain sensors*, Nanotechnology **19** (2008).
- [81] S. Sullivan, V. Iskandar, K. Ruan, J. Murthy, Li Shi, *Optical Generation and Detection of Local Nonequilibrium Phonons in Suspended Graphene*, Nano Lett. **17** , 3, 2049-2056 (2017).